

FELIPE DE LA RUA MÜZEL

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
AMBIENTALMENTE AMIGÁVEL PARA ANÁLISE
DE SURFACTANTES ANIÔNICOS EM PRODUTOS
DE HIGIENE PESSOAL**

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

Orientadora: Profa. Dra. Helena Redigolo
Pezza

Araraquara
2021

FICHA CATALOGRÁFICA

M941d Müzel, Felipe de La Rua
Desenvolvimento de metodologia ambientalmente
amigável para análise de surfactantes aniônicos em
produtos de higiene pessoal / Felipe de La Rua Müzel. –
Araraquara : [s.n.], 2021
108 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Helena Redigolo Pezza

1. Química verde. 2. Surfactantes. 3. Imagem digital.
4. Espectrofotometria. 5. Cosméticos. I. Título.

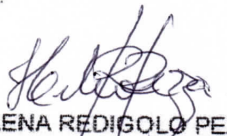
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de metodologia ambientalmente amigável para análise de surfactantes aniônicos em produtos de higiene pessoal"

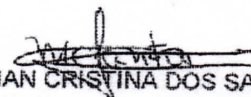
AUTOR: FELIPE DE LA RUA MÜZEL

ORIENTADORA: HELENA REDIGOLO PEZZA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a HELENA REDIGOLO PEZZA (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.^a Dr.^a MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ENELTON FAGNANI (Participação Virtual)
Faculdade de Tecnologia / Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Limeira

Araraquara, 09 de março de 2021

DADOS CURRICULARES

- **Dados Pessoais**

Nome: Felipe De La Rua Müzel

Filiação: Rosemari Müzel de Castro e José Jesus De La Rua Martin e Hijas

Data de nascimento: 06/02/1998

Naturalidade: Itapeva - SP

Nacionalidade: Brasileiro

Endereço eletrônico: felipemizel@gmail.com

- **Formação acadêmica**

1. Graduação

Bacharelado em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

2. Pós-Graduação

Mestrado em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

- **Trabalhos apresentados em Congressos**

1. *European Chemistry Conference*, Roma – Itália, 4 a 6 de julho de 2018.
Trabalho: MUZEL, F.R.; ROSSINI, E. L.; PEZZA, H. R. Spot test paper platform couple to DLLME to furosemide doping detection. 2018.
2. XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Araraquara (SP), 27 e 28 de setembro de 2018.
Trabalho: MUZEL, F.R.; ROSSINI, E. L.; PEZZA, H. R. Desenvolvimento de método analítico limpo para quantificação de tetraciclina em plataforma de baixo custo utilizando pontos quânticos de carbono. 2018.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente a minha mãe, Rose, que sempre me apoiou em minhas decisões ao longo do curso.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Rose. Muito obrigado por me incentivar e dar as condições necessária para que pudesse estar aqui agora.

Aos meus amigos de Araraquara, que me acompanharam ao longo da graduação e durante a pós-graduação.

À Profa. Helena Redigolo Pezza pela orientação, por toda ajuda e atenção e, principalmente, obrigada pelo exemplo profissional.

A todos os professores que tive até hoje. Obrigado sempre pelo exemplo dado e pelo conhecimento compartilhado.

A CAPES pela bolsa concedida.

E todos que me apoiaram de alguma maneira durante a faculdade em Araraquara.

EPÍGRAFE

“Ninguém pode dizer o que é certo e o que é errado, o que é bom e o que é ruim. Mesmo se existisse um Deus e eu tivesse seus ensinamentos na minha frente, eu iria refletir sobre eles e decidir o que é certo e errado para mim.”

Tsugumi Ohba

RESUMO

Surfactantes aniônicos são amplamente utilizados na indústria de cosméticos brasileira e mundial. O mercado de cosméticos está sempre em inovação pela demanda da sociedade por novos produtos. Pela grande produção existente devem existir métodos de controle da quantidade desse analito nos produtos comercializados. Há descrito na literatura diversas técnicas de quantificação, que apresentam alguns pontos negativos, como técnicas cromatográficas e espectrométricas, que são grandes consumidoras de produtos orgânicos, principalmente de solventes como clorofórmio e tolueno, que são nocivos ao operador e ao meio ambiente. Há também a utilização de métodos eletroanalíticos que possuem grande interferências de proteínas em determinações. Nesse sentido, no presente trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para determinação de surfactantes aniônicos em amostras de matérias-primas e de produtos cosméticos comerciais de *shower gel* e sabonete líquido, que não utilizasse solvente orgânico durante o procedimento, sem riscos ao operador, e seguindo a filosofia da Química Verde com redução de geração de resíduos, com detecção por espectrofotometria UV-Vis e por imagem digital. A curva analítica apresentada para a espectrofotometria foi $A_{665\text{nm}} = 0,006161C_{\text{sds}} - 0,943897$ com $R^2 = 0,992$ e $LD = 6,05 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,74 \text{ mg L}^{-1}$) e $LQ = 2,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($5,83 \text{ mg L}^{-1}$), e a curva para a imagem digital foi $I_r = 0,002537C_{\text{sds}} + 0,004354$ com $R^2 = 0,990$ e $LD = 9,40 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,71 \text{ mg L}^{-1}$) e $LQ = 3,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($9,28 \text{ mg L}^{-1}$), as curvas apresentaram menos de 10 % de desvio padrão relativo em todos os pontos para os estudos intra e inter dias, demonstrando repetibilidade, e possuem a faixa linear de trabalho de $3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (10 mg L^{-1}) a $3,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1}). Os testes para avaliação de interferência da matriz por meio da adição padrão apresentaram recuperação entre 103,02 % e 96,32 %, concluindo-se que a matriz não interfere de forma significativa na determinação dos analitos. A metodologia desenvolvida foi comparada com o método oficial descrito na literatura por meio de testes estatísticos, demonstrando que não há diferença significativa entre os valores encontrados pelas duas metodologias.

Palavras-chave: Surfactantes aniônicos. Imagem digital. Química Verde.

ABSTRACT

Anionic surfactants are widely used in the Brazilian and worldwide cosmetics industry. The cosmetic market is always looking for innovation and the society demands new products. Because of the great production there must be methods for controlling this analyte in the marketed products. The methodologies used to determinate this analyte show negatives points, i.e., chromatographic, and spectrometric techniques that consume large amounts of organics products, mainly solvents like chloroform and toluene harmful to the operator and to the environment. The use of electroanalytical processes is common too, but there is the interference of proteins in the determinations. In this context, the following study aims to develop a new quantification methodology of anionic surfactant without the consume of organic solvents during the process, without risks to the operator, that follows the philosophy of green chemistry without waste, with detection by spectrophotometry and digital image for raw material sample, commercial *shower gel* and liquid soap. The obtained analytical curve for spectrophotometry was $A_{665\text{nm}} = 0,006161C_{\text{sds}} - 0,943897$ and $R^2 = 0,992$ with $LD = 1,74 \text{ mg L}^{-1}$ and $LQ = 5,83 \text{ mg mg L}^{-1}$ and the curve for the digital image was $I_r = 0,002537C_{\text{sds}} + 0,004354$ and $R^2 = 0,990$ with $LD = 2,71 \text{ mg L}^{-1}$ and $LQ = 9,28 \text{ mg L}^{-1}$, both analytical curves showed less than 10 % of standard deviation at all points, having good repeatability and the method have a linear working range of $3,46 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (10 mg L^{-1}) to $3,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (100 mg L^{-1}). The tests for the interferences evaluation of the matrix by the standard addition showed recuperation between 103,02 % and 96,32 %, concluding that the matrix did not interfered in the determination of the analyte. The methodology was compared with the official method described in the literature with statistically tests, demonstrating not statistically difference between the values obtained by the two methodologies.

Keywords: Anionic surfactants. Digital Image. Green Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da composição molecular de um surfactante	21
Figura 2 - Representação das interações dos surfactantes em solução aquosa.	22
Figura 3 - Representação da formação de aglomerados de moléculas de surfactantes, as micelas, em solução aquosa	23
Figura 4 - Representação de cadeias contendo grupos sulfonatos, sulfatos ou éster de ácido fosfórico	26
Figura 5 - Representação da estrutura molecular do carboxilato de sódio.....	27
Figura 6 - Representação estrutural do lauril sulfato de sódio (SLS) ou dodecil sulfato de sódio (SDS).	28
Figura 7 - Representação estrutural do lauril éter sulfato de sódio (SLES).....	28
Figura 8 - Representação das estruturas das moléculas de alquil sulfonato de sódio primário que contém uma cadeia carbônica R e da molécula de alquil sulfonato de sódio secundário que contém 2 cadeias carbônicas R ₁ e R ₂	29
Figura 9 - Representação da estrutura de alquilbenzeno sulfato linear (LAS)	29
Figura 10 - Representação da estrutura molecular do sulfossuccinato de sódio	29
Figura 11 - Estrutura molecular do cocoil isetionato de sódio	30
Figura 12 - Representação estrutural de surfactantes aniônicos fosfatados monoéster e diéster.....	30
Figura 13 - Representação esquemática das reações presentes no desenvolvimento da metodologia proposta	42
Figura 14 - Representação esquemática do método proposto.	54
Figura 15 - Câmara de madeira utilizada durante os procedimentos de análise por imagem digital.	55
Figura 16 - Imagem do software ImageJ aberto, mostrando os dados obtidos da área selecionada da primeira cavidade da placa de porcelana, o histograma obtido e os resultados numéricos obtidos para cada canal (média, moda e desvio padrão).....	57
Figura 17 – Absorbância do azul de metileno em solução após a extração do par iônico em função da concentração de SDS. Concentração azul de metileno	

utilizada = $9,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $b = 1 \text{ cm}$. Procedimento realizado em temperatura de 25° C	70
Figura 18 - A) Demonstração da diminuição da coloração da solução de A.M em função do aumento da concentração de SDS. B) Aumento da intensidade da coloração na EPU devido ao aumento da adsorção do par iônico, proporcional à concentração de SDS em solução.	73
Figura 19 - Espectro de absorvância das soluções representadas na Figura 17A). Onde a linha preta _____ é o espectro de absorvância da solução contendo 0 mg L⁻¹ de SDS , _____ 10 mg L⁻¹ de SDS , _____ 25 mg L⁻¹ de SDS , _____ 50 mg L⁻¹ de SDS , _____ 75 mg L⁻¹ de SDS , _____ 100 mg L⁻¹ de SDS	73
Figura 20 – Curvas analíticas da concentração de surfactante presente na amostra pela a absorvância nos 3 comprimentos de ondas mais sensíveis. ...	74
Figura 21 - Estudo do canal RGB de maior sensibilidade	75
Figura 22 - Reação de ionização do Azul de metileno em pH muito ácidos. ...	76
Figura 23 - Curva de nível da superfície de resposta do planejamento composto central obtido para a absorvância do azul de metileno (665 nm) em função do tempo de agitação e do comprimento da espuma de poliuretano. $b = 1 \text{ cm}$	80
Figura 24 - Curva nível da superfície de resposta do planejamento composto central obtido para a intensidade efetiva no canal vermelho (A_R) do azul de metileno em função do tempo de agitação e do comprimento da espuma de poliuretano.....	81
Figura 25- Estabilidade óptica para a intensidade de coloração do azul de metileno em solução pela espectrofotometria	83
Figura 26 - Estabilidade óptica para a intensidade de coloração do azul de metileno em solução pela imagem digital.....	83
Figura 27 - Curva analítica para a leitura no canal vermelho para o método de detecção por imagem digital, relacionando a intensidade efetiva nesse canal com a concentração de SDS ($n=3$).	85
Figura 28 - Curva analítica para o método de detecção por espectrofotometria no comprimento de onda de 665 nm, relacionando a absorvância com a concentração de SDS ($n=3$)	85
Figura 29 - Curva analítica para o método oficial, relacionando a absorvância da solução de A.M no comprimento de onda de 652 nm com a concentração de SDS ($n=3$).....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de diferentes métodos cromatográficos para a análise de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes.....	36
Tabela 2 - Comparação de diferentes métodos potenciométricos com diferentes composições de membranas para a análise de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes	37
Tabela 3 - Composição de Lauril éter sulfato de sódio nas amostras de matéria-prima e comerciais.	46
Tabela 4 - Formulação de <i>shower gel</i> utilizada.....	49
Tabela 5 - Determinação das variáveis utilizadas no planejamento composto central	60
Tabela 6 - Determinação dos pontos utilizados no planejamento composto central	61
Tabela 7 - Relação dos volumes dos reagentes com a absorbância obtida	69
Tabela 8 - Valores de absorbância da solução do azul de metileno para testar a adsorção da espuma de poliuretano em relação a esse reagente na sua forma isolada. 1 = Leitura inicial de absorbância. 2 = Leitura final da absorbância....	72
Tabela 9 - Resultados obtidos nos testes de aquecimentos em solução, onde a = Temperatura inicial de trabalho, e b = Temperatura de trabalho após 2 hora.	77
Tabela 10 - Testes da força iônica e da interferência de diferentes ânions no meio pela espectrofotometria	79
Tabela 11 - Testes da força iônica e da interferência de diferentes ânions no meio utilizando a imagem digital	79
Tabela 12 - Resultados da matriz do planejamento composto central (n=3) ...	80
Tabela 13 - Estudo da estabilidade do A.M em solução, após a extração do par iônico.....	82
Tabela 14 - Valores de LQ e LD para o método proposto para a detecção por imagem digital	86
Tabela 15 - Valores de LQ e LD para o método proposto para a detecção por espectrofotometria.....	86

Tabela 16 - Comparação entre os limites de detecção e quantificação do método proposto com os métodos encontrados na literatura.....	87
Tabela 17 - Resultado da repetibilidade intra-dia e inter-dia para a detecção por imagem digital (n=3).....	88
Tabela 18 - Resultado da repetibilidade intra-dia e inter-dia para a detecção por espectrofotometria (n=3)	88
Tabela 19 - Estudo de recuperação da espuma de poliuretano através de novos procedimentos de extração do par iônico.....	89
Tabela 20 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra de <i>shower gel</i> por espectrofotometria (n=3)	90
Tabela 21 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra de <i>shower gel</i> por imagem digital (n=3) .	91
Tabela 22 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra E de <i>shower gel</i> comercial por espectrofotometria (n=3)	91
Tabela 23 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra E de <i>shower gel</i> comercial por imagem digital (n=3)	91
Tabela 24 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra F de <i>shower gel</i> comercial por espectrofotometria (n=3)	91
Tabela 25 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra F de <i>shower gel</i> comercial por imagem digital (n=3)	92
Tabela 26 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra G de sabonete líquido comercial por espectrofotometria (n=3)	92
Tabela 27 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra G de sabonete líquido comercial por imagem digital (n=3).....	92
Tabela 28 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para a amostra H de sabonete líquido comercial por espectrofotometria (n=3)	93

Tabela 29 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para a amostra H de sabonete líquido comercial por imagem digital (n=3).....	93
Tabela 30 - teste t de Student e teste F para determinação de surfactantes aniônicos em diversas matrizes (n=3).....	95
Tabela 31 - Teste t de Student para determinação de surfactantes aniônicos em diversas matrizes por espectrofotometria (n=3)	95
Tabela 32 - Comparação dos 12 princípios da filosofia da Química Verde para a metodologia proposta e a metodologia oficial.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μL	Microlitro
μPAD	Dispositivo analítico micro fluído em papel
ABS	Alquilbenzeno sulfonato
ACN	Acetonitrila
A_R	Intensidade efetiva no canal vermelho
AM	Azul de metileno
AS	Surfactante aniônico
DTA^+	Dodecil trimetil amônio
g	Grama
GC	Cromatografia gasosa
HCl	Ácido clorídrico
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
L	Litro
LAS	Alquilbenzeno sulfato linear
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
mg	Miligrama
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
NPOE	Éter nitrofenil octilo
pH	Logaritmo negativo da atividade de íons de hidrogênio
PT	Tetrâmero propileno
PVC	Policloreto de Vinila
RDS	Desvio padrão relativo
SD	Desvio padrão
SLS	Lauril sulfato de sódio
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SLES	Lauril éter sulfato de sódio
TPB ⁻	Tetrafenilborato
UV/Vis	Ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Histórico de desenvolvimento dos surfactantes.....	18
1.2 Surfactantes e sua aplicação	21
1.3 Classificação dos surfactantes.....	24
1.3.1 Surfactantes catiônicos	24
1.3.2 Surfactantes não iônicos.....	25
1.3.3 Surfactantes anfóteros.....	25
1.3.4 Surfactantes aniônicos.....	26
1.4 Surfactantes aniônicos e sua utilização em produtos cosméticos ..	30
1.5 Métodos analíticos para a determinação de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes com foco em produtos cosméticos e de limpeza. ..	32
1.5.1 Métodos clássicos.....	33
1.5.2 Métodos cromatográficos.....	33
1.5.3 Métodos potenciométricos	34
1.5.4 Métodos espectrofotométricos.....	34
1.5.5 Método oficial.....	37
1.5.6 Métodos utilizando detecção por reflectância difusa e/ou imagens digitais.....	37
1.6 Química verde e as técnicas de determinação de surfactantes	39
1.7 Princípio básico da reação a ser utilizada no estudo proposto para o desenvolvimento do método	40
2. OBJETIVOS.....	43
2.1 Geral.....	43
2.2 Específicos	43
3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1 Equipamentos	43
3.2 Reagentes.....	45
3.3 Amostras utilizadas nos procedimentos de aplicação do método...	46
3.4 Soluções	46
3.4.1 Soluções método proposto	46
3.4.2 Soluções utilizadas no método oficial	50
3.5 Metodologia.....	52
3.5.1 Extração do par iônico pela espuma de poliuretano	53

3.5.2 Imagem digital	54
3.5.3 Espectrofotometria.....	57
3.5.4 Metodologia comparativa (APHA, AWWA, WEF, 2012)	58
3.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59
3.6.1 Teste para determinação do meio de extração do par iônico	59
3.6.2 Teste para determinação da espuma comercial de poliuretano utilizada	59
3.6.3 Volume de azul de metileno em relação ao surfactante aniônico	59
3.6.4 Planejamento composto central.....	60
3.6.5 Construção da curva analítica	61
3.6.6 Limites de detecção e quantificação	62
3.6.7 Repetibilidade da curva analítica	62
3.6.8 Aplicação do método proposto para determinação de concentração em amostra de matéria-prima de lauriléter sulfato de sódio 27 % (m/m).....	62
3.6.9 Metodologia comparativa para quantificação da amostra de matéria-prima de lauriléter sulfato de sódio 27 % (m/m).....	62
3.6.10 Aplicação do método proposto para determinação de concentração de lauriléter sulfato de sódio em amostra de laboratório e comerciais.	63
3.6.11 Metodologia comparativa para determinação de concentração de lauriléter sulfato de sódio em amostra de laboratório e comerciais.	63
3.6.12 Teste de recuperação por meio da adição padrão nas amostras comerciais.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Testes preliminares	64
4.1.1 Determinação do meio de extração do par iônico.....	64
4.1.2 Testes com diferentes espumas	66
4.1.3 Volume de Azul de metileno em relação ao volume de surfactante aniônico	69
4.1.4 Extração limite do Azul de Metileno para a formação do par iônico...70	
4.1.5 Adsorção do azul de metileno na sua forma isolada em solução pela espuma de poliuretano	71
4.2 Determinação do comprimento de onda mais sensível	72
4.3 Determinação do canal RGB de maior sensibilidade para a imagem digital	74
4.4 Otimização das condições experimentais	75
4.4.1 Condições experimentais do Azul de Metileno	75
4.4.2 Interferência da temperatura.....	76

4.4.3 Interferência da força iônica do meio	78
4.4.4 Planejamento Composto Central	79
4.4.5 Estabilidade do produto da reação	82
4.5 Figuras de mérito	84
4.5.1 Curvas analíticas e repetibilidade intra e inter-dia	84
4.5.2 Limites de detecção e quantificação	85
4.5.3 Repetibilidade	87
4.6 Reutilização da espuma de poliuretano	88
4.7 Aplicação da metodologia proposta	89
4.7.1 Adição de padrão e recuperação	90
4.7.2 Metodologia comparativa.....	93
4.7.3 Comparação dos resultados obtidos pelas duas metodologias	94
5. CONCLUSÃO	101
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	102
REFERÊNCIAS	103

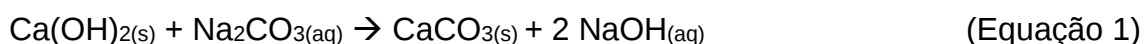
1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico de desenvolvimento dos surfactantes

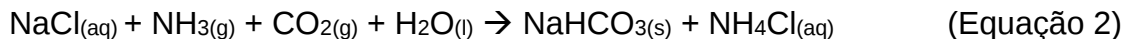
Os tensoativos são moléculas que demonstram afinidade por óleos e gorduras, mas ao mesmo tempo possuem afinidade pela água, podendo pertencer aos dois meios (DALTIM, 2011). Por ser o conciliador entre essas duas fases é capaz de formar emulsões, espumas, suspensões, formar filmes líquidos e gerar a detergência de superfícies (EUROPEAN..., 2005).

Foram desenvolvidos pela necessidade de limpeza de ferimentos e da higiene pessoal. Inicialmente produzidos como sabões naturais na base de gorduras animais, cinzas de madeiras e outras plantas contendo carbonato de potássio, eram utilizadas para banhos e como cremes ou géis desde a Roma antiga (CRQ, 2020). O procedimento de produção era simples, a mistura de gordura, cinzas e água, era fervida, e a gordura era saponificada em ácidos graxos livres sendo posteriormente neutralizada (MYERS, 2006).

Com a popularização de saboarias na Europa depois do século X, iniciou-se uma grande produção desses produtos e pequenos desenvolvimentos nos procedimentos e na escala de produção, mas sem um grande desenvolvimento químico (MYERS, 2006). Desenvolvimento que ocorreu somente em 1791, com Nicolas Leblanc com um método que se baseava na conversão de NaCl primeiramente em Na₂SO₄ pelo tratamento com ácido sulfúrico (HILL, 1996). Em seguida, o Na₂SO₄ era aquecido em um forno com carvão e CaCO₃, produzindo uma mistura sólida de Na₂CO₃ e CaS, do qual o carbonato de sódio era extraído com água (OXTOBY, 1990). Foi o primeiro processo para produção comercial de soda (hidróxido de sódio) em grande escala, que para ser gerada era tratado com hidróxido de cálcio, como mostrado na Equação 1 (DE SOUZA, 2003). Entretanto era um procedimento caro e causava sérios problemas de poluição (KROSCWITZ, 1991).



Já no final do século XIX, o processo Leblanc, foi praticamente substituído pelo método do químico Ernest Solvay (HILL, 1996). Método baseado na Equação 2, (DE SOUZA, 2003):



Nessa reação o sólido formado era separado por filtração nas condições ideais, e era realizada a sua decomposição térmica, na qual ocorria a liberação do CO_2 , amônia e água, restando o carbonato de sódio o qual é tratado com hidróxido de cálcio como demonstrado na Equação 1. Esse método possuía resultados analíticos na ordem de 99.6 % de pureza (THIEME, 1998). Foi um método usado em larga escala pela criação de um processo industrial contínuo no qual ocorria a reutilização dos subprodutos.

Foi também nessa época, que ocorreu o primeiro desenvolvimento de um produto surfactante sintético, ponto importante para o começo desse mercado químico. O produto conhecido como “turkey red oil” foi produzido pela ação do ácido sulfúrico no óleo de mamona (BRITANNICA, 2020).

Logo em seguida, durante a primeira guerra mundial, com bloqueios comerciais, ocorreu a falta de gorduras animais e vegetais na Alemanha, e para suprir essa necessidade criaram-se rotas sintéticas para geração de surfactantes de uso geral.

Esses primeiros produtos tensoativos, que demonstraram pouco poder de detergência, mas grande uso como agentes molhantes, eram compostos de alquilnaftaleno de cadeias curtas, preparados pela reação de álcool propílico ou butílico com naftaleno seguido pela sulfonação (MYERS, 2006).

No final de 1920 e começo de 1930, a sulfonação de álcoois de cadeias longas se tornou comum e os produtos resultantes foram vendidos como sal de sódio. Também no começo de 1930, o alquilbenzeno sulfonato (ABS) começou a ser produzido nos EUA (SAOUTER, 2011).

Em comum com outros desenvolvimentos químicos da época, o progresso na área de surfactantes e detergentes não estava limitado ao uso de um único grupo de material. A explosão de novos processos de química orgânica, e a disponibilidade de novas matérias-primas levou ao desenvolvimento de uma

grande variedade de novos compostos com a superfície ativa e novos processos de fabricação (DALTIM, 2011).

Concorrente com o avanço do alquilbenzeno sulfato como surfactante economicamente viável, os EUA (que foram pioneiros na produção do ABS) e a Alemanha, lideraram o desenvolvimento de derivados da taurina e alcanos sulfatos. No Reino Unido, sulfatos de olefina secundárias derivados de frações de petróleo foram produzidas em grandes quantidades (JONSSON, 1997).

Considerando o preço e a disponibilidade das matérias-primas, custo de distribuição, produção e estabilidade do produto, o tetrâmero de propileno baseado em alquilbenzeno sulfonato (ABS) rapidamente ganhou a prioridade no mercado mundial. Depois da segunda guerra mundial o ABS se tornou predominante no mercado e durante o período de 1950 até 1965 substituiu grande parte dos detergentes do mercado e representava quase cerca de metade do uso de detergentes no mundo (SWISHER, 1970).

O ABS manteve quase uma liderança sem concorrência como o componente mais utilizado em operações de lavagem até o começo de 1960, com essencialmente 100% dos detergentes de ABS constituídos de tetrâmero de propileno.

Entretanto, já naquela época notou-se que os efluentes de esgoto estavam produzindo grandes quantidades densas de espumas nos rios, córregos e lagos. Além disso, onde a água estava sendo drenada de poços localizados perto de esgotos, tinha maior tendência de formação de espuma (MYERS, 2006).

Isso foi investigado e chegou-se à conclusão que ocorria pela dificuldade que o ABS tinha de ser totalmente degradado por bactérias e outros agentes degradantes que existiam no tratamento de efluentes. Determinou-se que era o grupo alquil ramificado que impedia a ação dos microrganismos, já que a presença de um carbono quaternário causava um impedimento estérico na estrutura do surfactante (CAMPOS, 1999). Além disso, surfactantes com pequena distância entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas são menos passíveis de degradação (IVANKOVIĆ, 2010; MYERS, 2006).

Por outro lado, os sulfatos de ácidos graxos eram rapidamente degradados, levando-se a acreditar que uma cadeia linear de alquilbenzeno seria mais facilmente biodegradada. Assim após a realização de testes foi

demonstrado que o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) era mais biodegradável e ecologicamente mais aceitável. Já em torno de 1980, 75 % do uso de detergentes sintéticos eram derivados do LAS (PENTEADO, 2006).

As vantagens da substituição foram rapidamente apresentadas, como um aumento de 10 % na detergência em produtos de limpeza pesada e pastas e géis apresentaram uma menor viscosidade (SCOTT, 2000).

Desse ponto em diante o desenvolvimento e produção de surfactantes abriu um leque enorme de opções de sua utilização para diferentes áreas industriais e esse produto se destacou no mercado internacional.

1.2 Surfactantes e sua aplicação

Surfactantes são compostos orgânicos anfifílicos, representados na Figura 1. Possuem uma região hidrofóbica composta de cadeias alquílicas ou alquílfenílicas contendo de 10 a 18 átomos de carbono, ligada em outra região hidrofílica constituída por grupos iônicos ou não iônicos (KUMAR, 2021).

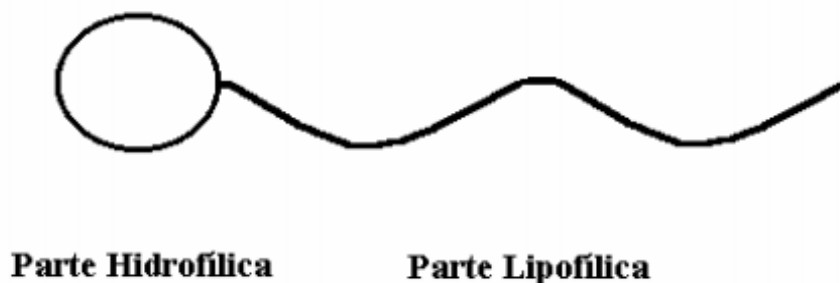


Figura 1 - Representação da composição molecular de um surfactante
Fonte: Autor

Pelas características anfifílicas, são produtos que se destacam pela adsorção nas interfaces, por formação de diferentes estruturas coloidais e micelas. São usados pelas características detergentes, boa estabilidade do sal e do pH, alta biodegradabilidade quando descartados em águas, desejáveis propriedades de espumação, emulsificação, estabilidade química em condições controladas, lubrificação, propriedades de solubilização e baixa toxicidade quando descartados e tratados de forma correta e em baixas quantidades (SINGER, 1993; MYERS, 2006).

Grande parte das características citadas se deve pelos surfactantes modificarem a tensão superficial dos líquidos, interferindo na orientação das moléculas na superfície e na interface dos sistemas de fase atuando como agente facilitador de emulsões (HIEMENZ, 1993).

A tensão superficial é um fenômeno físico-químico que ocorre na interface de duas fases químicas, podendo ser definido como uma camada superficial, uma membrana elástica aplicando uma força vetorial contrária a força aplicada na superfície. A tensão superficial de líquidos causa o formato esférico das gotas, pois as moléculas na superfície de um líquido somente se atraem pelas moléculas internas do líquido, assim as interações ocorrem com a direção interna formando a gota esférica (SHAW, 1975; MYERS, 2006).

Quando um surfactante é adicionado à água suas moléculas se reorganizam de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água: os grupos polares ficam na solução aquosa, próximo à superfície, e os grupos apolares ficam na interface água-ar, como demonstrado na Figura 2, minimizando o contato com a água. Isto gera uma diminuição na tensão superficial da água, pois provoca um desarranjo de sua superfície (ADAMSON, 1997).

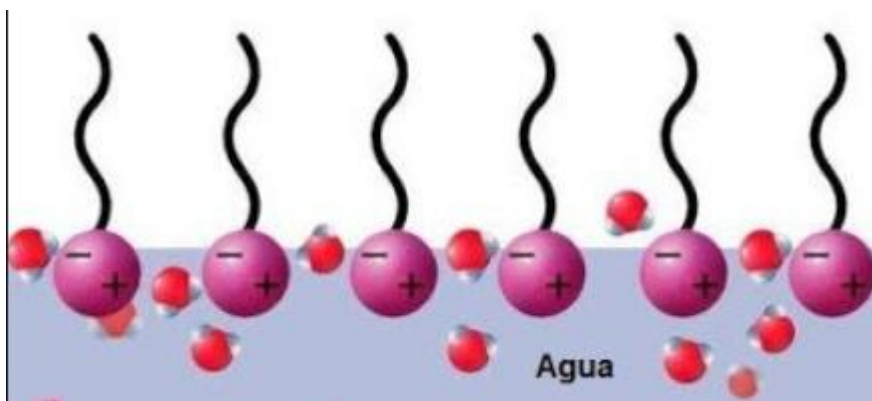


Figura 2 - Representação das interações dos surfactantes em solução aquosa.

Fonte: Adaptado de STEVEN, 2020.

Como todo sistema tende-se a se organizar a um estado de menor gasto de energia, as moléculas de surfactantes têm a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Esses agregados de moléculas, são as micelas, representados na Figura 3, formadas quando a solução atinge a concentração micelar crítica (CMC), uma propriedade intrínseca dos surfactantes (Adamson 1997).

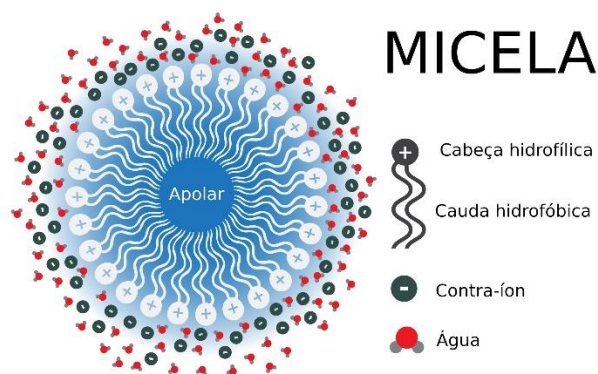


Figura 3 - Representação da formação de aglomerados de moléculas de surfactantes, as micelas, em solução aquosa

Fonte: RIBEIRO, 2020.

As micelas formadas em soluções aquosas têm a parte hidrofílica localizada em sua superfície, mantendo o contato com o solvente da solução (considerando um meio aquoso), e a sua parte interna é composta pela parte hidrofóbica. Apresentam diferentes formatos e tamanhos, dependendo do surfactante e do meio em que esse se encontra, podendo o mesmo surfactante gerar diferentes formas geométricas (ADAMSON, 1997).

Em concentrações próximas da concentração micelar crítica (CMC), há a formação de micelas esféricas e globulares menores, e em concentrações maiores que a CMC há a formação de estruturas mais complexas, como esferocilíndricas, elipsoidais e vesiculares (ATKINS, 2006).

Com a formação das micelas em solução ocorre a atuação como emulsificantes, causando a dissolução de compostos pouco solúveis, pois a parte interna (apolar) da micela “prende” no núcleo as partículas de compostos pouco solúveis nos solventes polares (ATKINS, 2006; ADAMSON, 1997).

Tal propriedade permite o seu uso na formulação dos seguintes produtos: detergentes e produtos de limpeza, agroquímicos (MULQUEN, 2003), fármacos, produtos de higiene pessoal, cosméticos, produtos têxteis e fibras, peles e couro, produtos de revestimentos como tintas, papel e celulose (RAMACHARAN, 2004), mineração, indústria de produção de metal, alimentos e embalagem de alimentos (MYERS, 2006).

1.3 Classificação dos surfactantes

Como mencionado no item anterior (1.2), o grupo hidrofílico é de extrema importância para as interações que os surfactantes possuem em solução. Esse grupo dará a classificação do surfactante, podendo existir 4 critérios de identificação: aniônico (carga negativa), catiônico (carga positiva), não iônico (grupo polar, sem carga), e anfotérico (carga positiva e negativa na mesma molécula) (RIEGER, 1997; SOMASUNDARAN, 2001).

1.3.1 Surfactantes catiônicos

Surfactantes catiônicos possuem um grupo hidrofílico carregado positivamente, como por exemplo, haletos de amônio quaternário ($R_4N^+ X^-$) sendo que os grupos R ligados ao nitrogênio podem ser iguais ou diferentes, mas geralmente apresentam-se sendo da mesma família (MYERS, 2006).

Esse grupo apresenta baixo poder detergente, mas possui a maior característica de aderência às superfícies sólidas. Em formulações são usados como agentes antiestáticos e antibacterianos. São usados em grande quantidade para limpeza industrial, em produtos que fazem parte da formulação, como amaciantes e detergentes. Uma aplicação mais incomum é seu uso como agente anticorrosivo para aço e na área de mineração com o mesmo propósito (DALVIN, 2011).

No mercado brasileiro segundo o BNDES a expectativa era que em 2018 o consumo de surfactantes catiônicos representaria somente 18 % do mercado de surfactantes nacional (BNDES, 2014). Essa baixa porcentagem é consequência da falta de variedade de compostos desse grupo, já que em maioria sua produção é baseada no nitrogênio quaternário, gerando pouca diversidade de utilizações dos produtos dessa classe.

Geralmente não são utilizados em formulações com os surfactantes aniônicos, pois se forem tratados de forma incorreta pode ocorrer a precipitação em conjunto de ambos. Suas características em soluções são fortemente influenciadas pelo pH e força iônica do meio. Em relação a sua toxicidade é a maior entre os surfactantes para a vida aquática.

1.3.2 Surfactantes não iônicos

No grupo hidrofílico não existe carga positiva ou negativa, mas deriva a sua solubilidade em água de grupos com alta polaridade como polioxietileno ou R-poliol incluindo açúcares (MYERS, 2006).

Possuem diversas aplicações pela ampla quantidade de propriedades físicas, como o alto poder de redução da tensão superficial e interfacial, elevada resistência à dureza da água que impede a sua fácil precipitação em solução pela presença de sais de cálcio, ferro e magnésio, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, mas apresentam um menor poder de detergência e espumação.

São utilizados amplamente em detergentes em conjunto com os surfactantes aniônicos, como forma de complemento. Outro ponto importante, é sua compatibilidade química com uma ampla variedade de produtos químicos em cosméticos.

Mas é importante salientar que esse grupo de surfactantes em sua maioria apesar de não ter grande influência pela força iônica da solução, é altamente influenciado pela temperatura, e a sua solubilidade é inversa ao aumento dessa dificultando sua utilização em métodos de produção que passem por aumentos de temperatura (DALTIM, 2011).

1.3.3 Surfactantes anfóteros

As moléculas dos surfactantes anfóteros (ou Zwitterions) caracterizam-se pela propriedade de formarem um íon tensoativo negativo ou positivo, dependendo do pH do meio em que são solubilizados, como no caso das sulfobetaínas (MYERS, 2006).

Possuem ótimas propriedades de tensão superficial e concentração de partículas, de umectância e penetração. São compatíveis com as outras classes de surfactantes, e não causam reações alérgicas quando usadas em cosméticos ou produtos de limpeza, não possuindo assim danos dermatológicos não desejados (como alergias), justamente por isso são utilizados juntamente com surfactantes aniônicos para reduzir os efeitos alérgicos desse.

Mundialmente é o surfactante menos usado pelo seu alto custo, representando 10 % da expectativa mercado mundial de surfactantes em 2018 (BNDES, 2014).

1.3.4 Surfactantes aniônicos

As moléculas de surfactantes aniônicos possuem cabeça polar com carga negativa. Essa carga negativa é gerada geralmente por grupos sulfatos, sulfonatos, carboxilatos ou éster de ácido fosfórico aplicados pela sua boa detergência, quando a sua cadeia alquímica contém entre 12 e 16 átomos de carbono como representado na Figura 4 (CROSS, 1997).

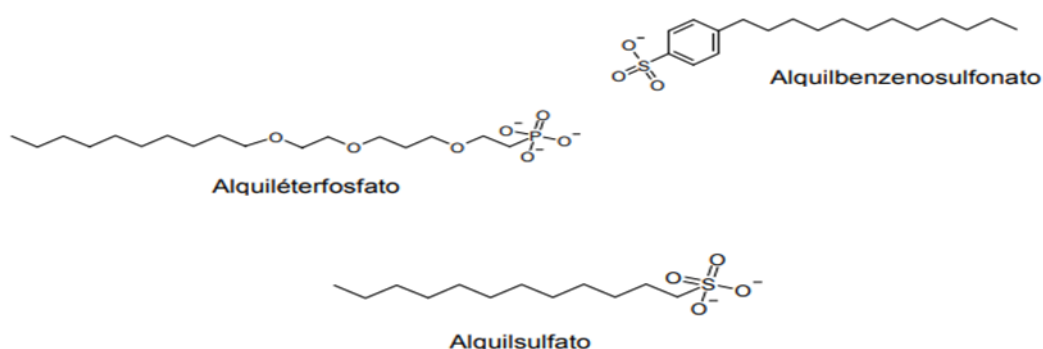


Figura 4 - Representação de cadeias contendo grupos sulfonatos, sulfatos ou éster de ácido fosfórico

Fonte: Autor.

1.3.4.1 Surfactantes aniônicos com grupos carboxilatos

Os sais de ácidos carboxílicos exploram bem a variação possível de contra íon que esse grupo oferece: os sabões feitos de sódio, como apresentado na Figura 5, são duros enquanto os de potássio são moles, gerando diferentes utilizações.

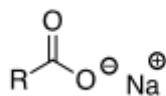


Figura 5 - Representação da estrutura molecular do carboxilato de sódio.

Fonte: Autor.

As demais propriedades estão envolvidas com a quantidade de carbonos em sua cadeia hidrofóbica. Cadeias de 10 a 14 átomos são solúveis e bons formadores de espuma. As cadeias carbônicas maiores são mais insolúveis, mas menos irritantes à pele (DALTIM, 2011). Eles são principalmente utilizados em produtos como sabonetes líquidos, espumas de creme de barbear e desodorantes (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

As desvantagens apresentadas por esse grupo, são sua sensibilidade por temperaturas menores, pH extremos (alcalinos), e água dura, chamada de água dura (MYERS, 2006).

Os ésteres e os éteres de ácido carboxílicos apresentam uma boa capacidade de formação de espumas, usados bastante na produção de xampus e como estabilizador ou produtores de emulsificação. Os éteres de ácidos carboxílicos são menos solúveis e menos sensíveis à precipitação na água, apresentando uma boa estabilidade da espuma e molhabilidade em formulações cosméticas capilares, o que gera uma espuma cremosa levando ao condicionamento dos cabelos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

1.3.4.2 Surfactantes aniônicos com grupos sulfatos

Surfactantes sulfatados são os mais utilizados entre os surfactantes aniônicos. Esse uso ocorre principalmente na forma de alquil sulfato, que possui propriedades diretamente dependente do grau e tamanho das ramificações carbônicas. Possui excelente capacidade de formação de espuma e é amplamente utilizado em cosméticos. O principal composto desse grupo de alquil sulfatos é o dodecil sulfato de sódio (SDS) ou lauril sulfato de sódio (SLS), apresentado na Figura 6.

Outro grupo importante dos surfactantes sulfatados, são os alquil éteres sulfatos que apresentam maior solubilidade em água, maior estabilidade em

água dura e causam menor reação alérgica, por esses motivos são mais utilizados em produtos de cuidados pessoais que tem contato direto e contínuo com a pele, o principal composto desse grupo é o lauril éter sulfato de sódio (SLES), mostrado estruturalmente na Figura 7 (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

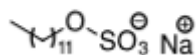


Figura 6 - Representação estrutural do lauril sulfato de sódio (SLS) ou dodecil sulfato de sódio (SDS).

Fonte: Autor

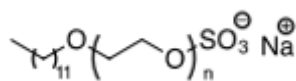


Figura 7 - Representação estrutural do lauril éter sulfato de sódio (SLES).

Fonte: Autor

1.3.4.3 Surfactantes aniônicos com grupos sulfonatos

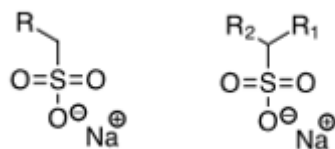


Figura 8 - Representação das estruturas das moléculas de alquil sulfonato de sódio primário que contém uma cadeia carbônica R e da molécula de alquil sulfonato de sódio secundário que contém 2 cadeias carbônicas R₁ e R₂

Fonte: Autor

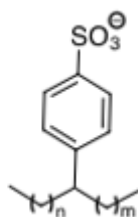


Figura 9 - Representação da estrutura de alquilbenzeno sulfato linear (LAS)

Fonte: Autor

Os sulfossuccinatos, mostrado na Figura 10, são compostos sulfocarboxílicos que possuem baixa capacidade de formação de espuma, mas são bons umectantes, sendo muito utilizados em conjunto com outros surfactantes aniônicos para diminuição da irritação da pele (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

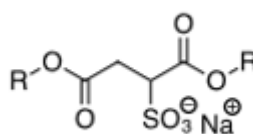


Figura 10 - Representação da estrutura molecular do sulfossuccinato de sódio

Fonte: Autor

Outro grupo utilizado dos surfactantes aniônicos sulfonatos são os isetionatos, que apresentam boa molhabilidade, capacidade de formação de espumas, boas propriedades emulsificantes, relativamente são mais suaves para a pele, assim mais compatíveis. São usados em xampus e formulações cosméticas para limpeza. O composto mais utilizado dessa classe é o cocoil isetionato, Figura 11.

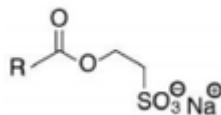


Figura 11 - Estrutura molecular do cocoil isetionato de sódio

Fonte: Autor

1.3.4.4 Surfactantes aniônicos com grupos éster de ácido fosfórico

Os tensoativos fosfatados são usados principalmente em tratamentos têxteis e como agente emulsificante em óleos lubrificantes, também são usados em formulações de limpeza facial. Os ésteres de fosfato, representado na Figura 12, são usados quando há necessidade de ambientes mais extremos de pH, temperatura ou eletrólitos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

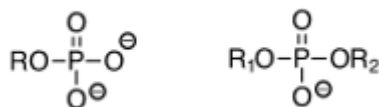


Figura 12 - Representação estrutural de surfactantes aniônicos fosfatados monoéster e diéster

Fonte: Autor

1.4 Surfactantes aniônicos e sua utilização em produtos cosméticos

Os produtos gerados pela utilização desta classe de surfactantes, possuem uma produção simples e isenta de altos custos, tendo uma expectativa de 51 % da produção total do mercado de surfactantes no Brasil em 2018 (BNDES, 2014).

O grande leque de possíveis íons ligados a cadeia principal, como Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ca^{2+} , gera uma diferença de solubilidade que é muito importante para a produção de diferentes matrizes (JOHNSONN, 1997).

Dentro dessas matrizes a que mais se destaca no mercado mundial são os cosméticos. Em formulações cosméticas, usa-se uma combinação de surfactantes aniônicos com os outros tipos de surfactantes, para que a tolerância da pele seja aumentada ou para desenvolver uma combinação de características

aprimoradas, como a qualidade da espuma gerada por exemplo (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

Visando a utilização dos surfactantes aniônicos em produtos de higiene, o foco principal nas matrizes é para a utilização dos alquilbenzeno sulfonatos e alquilsulfatos pela sua alta detergência. A utilização desses dois grupos também se deve impacto ambiental que os surfactantes aniônicos anteriores geravam nas águas residuais (Como os derivados da família PT, como citado no item 1.1)(SWISHER, 1970).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2018) em 2018 (última atualização) o país representava 6,2 % do consumo mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, um capital de 30,3 bilhões de dólares. Na América Latina, o Brasil representa quase metade do mercado desses produtos com 48,6 % do valor de vendas total.

O setor segundo a ABIHPEC em 2018, gerou mais de 5,4 milhões de oportunidades de emprego, e o número de empresas é de 2.794, com a maioria se concentrando no Sudeste. É o setor industrial que mais investe em publicidade, e o segundo setor industrial que mais investe em inovação (IBOPE, 2018).

Com essas informações em mente, é muito fácil indicar que o setor produz muito no país porque existe muito consumo e demanda. Mas com o aumento desse consumo, deve ser analisado como está a disposição final desses produtos e a fiscalização de seus dejetos (MARTINS, 2017).

O descarte em sua maioria acaba nos corpos hídricos, uma vez que outros tratamentos, como métodos físicos ou químicos, custam muito dinheiro para as indústrias, sendo assim descartados por essas (MYERS, 2006).

Ao decorrer o descarte nesses corpos hídricos, são geradas alterações nas águas o que causa um efeito tóxico, sob as algas causando a sua morte, em invertebrados impedindo sua reprodução (VENHIUS, 2004), e em vertebrados aquáticos, principalmente peixes, pois em concentrações acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de LAS (uma maneira de representar o total de surfactante aniônico), leva a indução de excreção em excesso nas guelras dos peixes (VERGE, 2011). Ocorre a ruptura da membrana celular em microrganismos através da interação com seus

compostos lipídicos, suas membranas, e com enzimas essenciais ao funcionamento das células (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010).

O efeito mais conhecido, mas também mais preocupante, é a formação de grandes camadas de espumas nas superfícies dos corpos hídricos, o que impede a autodepuração da água pela falta de penetração de raios solares, prejudicando drasticamente toda a vida aquática, além de tornar o tratamento de água mais complexo e custoso (GONÇALVES, 2015). Existem mecanismos e condições de degradação de surfactantes naturais. Entretanto, como as quantidades produzidas são muito grandes, os processos de degradação não acompanham o ritmo de descarte nesses corpos hídricos.

Vários métodos são propostos na literatura para a quantificação de surfactantes aniônicos (APHA, AWWA, WEF, 2012), entretanto o método oficial com azul de metileno e clorofórmio continua prevalecendo.

1.5 Métodos analíticos para a determinação de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes com foco em produtos cosméticos e de limpeza.

O monitoramento da concentração de surfactantes aniônicos é necessário na produção industrial de produtos cosméticos, no controle de qualidade industrial e na fiscalização de contaminação ambiental.

Um dos maiores desafios na determinação de surfactantes aniônicos é a quantificação em baixas concentrações, a complexidade da variedade de produtos existentes na matriz e a diversidade estrutural de surfactantes. Adicionalmente baixas concentrações exigem métodos de pré-concentração de amostra como extração por fase sólida ou líquido-líquido, o que acaba sendo uma etapa adicional para alguns métodos (JOZANOVIC, 2019).

Há descrito em diversos artigos citados a seguir, métodos que utilizam técnicas clássicas (métodos volumétricos), espectrofotométricas, cromatográficas e potenciométricas, que apresentam vantagens e desvantagens inerentes para determinação de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes. Na sequência serão apresentadas algumas dessas técnicas utilizadas.

1.5.1 Métodos clássicos

Os métodos volumétricos são tradicionalmente aplicados para controle de rotina em titulações de duas fases para surfactantes aniônicos sendo altamente sensíveis. O método é baseado na reação entre um surfactante aniônico e um surfactante catiônico. Como titulante para a amostra de surfactante aniônico (titulado) é comumente utilizado o cloreto de benzetônio, também chamado de Hyamina 1622 em um sistema de duas fases, uma fase aquosa e outra contendo clorofórmio. Para a detecção do ponto final da titulação pode ser utilizado dois diferentes indicadores, uma mistura de brometo de dimidio com azul de dissulfina ou o azul de metileno.

Entretanto o método apresenta algumas desvantagens, como o uso de uma fase contendo solvente organoclorado (clorofórmio), interferência da cocoamidopropil betaína nas determinações, um produto facilmente encontrado em formulações com surfactantes, e dificuldade da visualização do ponto final da reação quando surfactantes não iônicos estão presentes em solução (SALVADOR, 2007).

1.5.2 Métodos cromatográficos

Uma análise completa de surfactantes aniônicos é uma tarefa analítica demorada, e os métodos cromatográficos são os principais utilizados para esse propósito.

Dependendo da estrutura e das especificidades do analito, são utilizadas cromatografia em fase gasosa (GC) ou líquida de alta eficiência (HPLC), com diferentes tipos de detectores como mostrados na Tabela 1. Esse tipo de método é muito eficiente para detecção de diferentes surfactantes em matrizes complexas, como efluentes de águas e em produtos cosméticos, e é possível obter faixas lineares de trabalho com valores satisfatórios (JOZANOVIC, 2019).

Mas métodos cromatográficos exigem muito estudos preliminares, como o estudo das condições cromatográficas ideais, agentes de derivação, colunas de separação, preparação de amostra, entre outros, além do grande uso de solventes orgânicos e uso de equipamentos de alto custo e ambientes de trabalho adequados para a utilização desses equipamentos, não sendo um

método de trabalho condizente com a filosofia da Química Verde (LENARDÃO, 2003; ANASTAS, 1998).

1.5.3 Métodos potenciométricos

Métodos potenciométricos são mais vantajosos que os métodos cromatográficos em relação a sua oferta simples de metodologia, possui baixo custo e pouco consumo de energia, com simples métodos de quantificação que permitem também o estudo termodinâmico da amostra, fácil monitoramento e rápido tempo de resposta. São métodos que permitem a obtenção de limites de detecção de valores muito baixos e ampla faixa linear (JOZANOVIC, 2019).

É uma técnica que está em constante desenvolvimento com melhoramento constante na constituição da membrana do eletrodo para a obtenção de resultados cada vez mais significativos no estudo de surfactantes aniônicos, como demonstrado na Tabela 2 (JOZANOVIC, 2019).

Entretanto, dificilmente apresentam precisão melhores que as técnicas cromatográficas e espectrométricas, possuem limite de uso da potenciometria direta, vida-útil do eletrodo, seletividade limitada e o principal fator em relação aos surfactantes, é que ocorre a interferência direta de proteínas nos sinais de resposta, e é um método que exige uma recalibração constante (MERLI et al, 2016; RYABININ, 2015).

1.5.4 Métodos espectrofotométricos

Os métodos espectrofotométricos para a determinação de surfactantes são utilizados pela sua simplicidade de manipulação e largo uso. O analito de estudo usualmente é um par iônico formado por um surfactante aniônico e um corante catiônico havendo a determinação da concentração do analito em solução.

Uma técnica eficiente de extração do par iônico é essencial para o bom desenvolvimento da metodologia e também é o ponto mais problemático. Para a formação do par iônico e a sua extração da solução original (geralmente aquosa), há a utilização de diferentes procedimentos que utilizam solventes orgânicos, principalmente organoclorados.

As técnicas descritas para quantificação de surfactantes aniônicos são acompanhadas da utilização de corantes catiônicos como o azul de metileno e violeta de genciana (KKHAMIS, 2005; BEHERA, 2005; ROSLAN, 2010; JURADO, 2006; JANA, 2004; IDOUHAR, 2007; SAR, 2009).

Dessa maneira apesar de ser um método simples e de ampla aplicação, há descritos diversos procedimentos que não seguem a Filosofia da Química Verde pelo uso de solvente organoclorado em grande quantidade o que acaba sendo prejudicial ao operador e ao meio ambiente.

Tabela 1 - Comparação de diferentes métodos cromatográficos para a análise de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes

Técnica	Comentários	Faixa linear	Referência
HPLC – CAD	Determinação de dioctil sulfosuccinato de sódio e 1-decano sulfonato de sódio em efluentes de água. Fase móvel acetonitrila e acetato de sódio (pH = 5)	15 - 110 mg L ⁻¹	PAUN, 2018
HPLC com detecção fluorescente	Detecção de surfactantes alcalinos e sulfetos em efluentes da indústria têxtil. Há a utilização como fase móvel H ₃ CCN/NaClO ₄	- - - - -	RÁMON, 2017
HPLC – ELSD	Detecção de SDS E LAS em misturas de surfactantes. Fase móvel acetonitrila e acetato de amônia.	- - - - -	LIU, 2006
HPLC – UV	Determinação de alquil sulfato e alquil sulfonato em detergentes. Fase móvel acetonitrila e naftaleno-1,5-dissulfonato.	1.10 ⁻⁷ - 50.10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	MARTINEZ, 2005
GC, coluna capilar	Detecção de LAS em amostras de matéria-prima.	- - - - -	MOLEVER, 2005
HPLC UV	Determinação de SDS em misturas de surfactantes. Fase móvel, ACN/Água.	0,001 - 4 g L ⁻¹	PORTRET, 2000
HPLC – EC	Determinação de alquil sulfato e alquil sulfonato em paste de dente. Fase móvel, ACN/Metanol/Água (5:5:90)	- - - - -	NAIR, 1998

Fonte: Autor

Tabela 2 - Comparação de diferentes métodos potenciométricos com diferentes composições de membranas para a análise de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes

Composição da membrana e configuração do eletrodo	Analito e matriz	Faixa linear e limite de detecção (LD) (mol L⁻¹)	Referência
PVC, CTA ⁺ DS ⁻ , NPOE Eletrodo convencional	Determinação de SD em sabonete líquido, detergentes e preparações cosméticas	Faixa linear: $1.10^{-6} - 1.10^{-3}$ LD: 3.10^{-6}	GALOVIC, 2012
PVC, DTA ⁺ DBS ⁻ , DOP. Eletrodo convencional	Determinação de dodecil benzeno sulfato (SDB) em amostras de detergentes comerciais	Faixa linear: - - - - - LD: $3,32.10^{-4}$	MADUNIC-CACIC, 2011
PVC, DMI ⁺ TPB ⁻ , NPOE. Eletrodo convencional	Determinação de SDB e SD em matéria-prima de AS e detergentes comerciais	Faixa linear: $8.10^{-7} - 6.10^{-4}$ LD: - - - - -	SAMARDZIC, 2014
PVC, HDTA ⁺ TPB ⁻ , NPOE. Eletrodo convencional	Determinação de SD em detergentes, <i>shower gel</i> e sabonetes líquidos.	Faixa linear: $3.10^{-7} - 3.10^{-3}$ LD: 2.10^{-7}	WANG, 2011 MAHAJAN, 2008
PVC, CTA ⁺ TPB ⁻ , DOP. Eletrodo convencional	Determinação de SD em amostra de pasta de dente.	Faixa linear: $5.10^{-6} - 5.10^{-3}$ LD: 5.10^{-6}	ASEFA, 2009
PVC, DDA ⁺ TPB ⁻ , NPOE. Eletrodo convencional	Determinação de SD e SDB em detergentes comerciais	Faixa linear: $3.10^{-7} - 8.10^{-3}$ LD: - - - - -	CRESPO, 2008 FOUSKAKI, 2008

Fonte: Autor.

1.5.5 Método oficial

O método oficial para a determinação de surfactantes aniônicos descrito na literatura se baseia no princípio de que substâncias ativas ao azul de metileno, no caso os surfactantes aniônicos, formam um par iônico com o mesmo, o qual é extraído para a fase orgânica, no caso, o clorofórmio, por equilíbrio de partição. Isso ocorre, pois, o azul de metileno é um corante catiônico, que reage com substâncias aniônicas. A intensidade da coloração azul resultante na fase orgânica é diretamente proporcional à concentração de surfactantes aniônicos ou MBAS (substâncias ativas ao azul de metileno (APHA, AWWA, WEF, 2012).

O método é simples e preciso, ocorrem 3 extrações sucessivas do meio aquoso ácido contendo excesso de azul de metileno para a fase contendo clorofórmio, seguida de uma retro lavagem com água e medida espectrométrica em 652 nm. Possui limites de aplicação do método para concentrações de MBAS abaixo de 0,025 mg L⁻¹ (APHA, AWWA, WEF, 2012).

Entretanto, o uso de solvente organoclorado tóxico (clorofórmio) em grandes quantidades ocasiona na geração de resíduos ao meio ambiente, bem como periculosidade ao operador, fatos esses que justificam estudos visando a substituição do uso ou minimização da quantidade utilizada desse solvente. Adicionalmente também há o problema da interferência do cocoamidopropil betaína, um ingrediente clássico de limpeza em cosméticos que possui características anfóteras e em determinadas condições pode precipitar em conjunto com os surfactantes aniônicos, e a dificuldade da leitura da solução final quando há surfactantes não iônicos em solução (SALVADOR, 2007).

É importante salientar que mesmo o método oficial possuindo uma matriz (água) diferente da matriz do método proposto (cosméticos), os possíveis interferentes foram estudados e nenhum método da literatura para determinação em matrizes cosméticos é tão confiável quanto o método que foi utilizado como comparação.

1.5.6 Métodos utilizando detecção por reflectância difusa e/ou imagens digitais

A literatura descreve métodos utilizando reflectância difusa que possuem como meio de extração a espuma de poliuretano (EPU), descartando assim a

utilização do solvente organoclorado. Dolenko, (Dolenko, 2012; Dolenko, 2013) realizou inicialmente um estudo cinético das variáveis da sorção do azul de metileno na espuma de poliuretano e a influência da adição do surfactante aniônico nessa sorção, sem a determinação em amostras mais complexas, somente em padrões. Em seguida utilizando os dados obtidos nesse primeiro estudo, realizou um procedimento analítico mais elaborado da sorção do par iônico na presença e ausência de surfactante não iônico em amostras de água.

São descritos também na literatura alguns métodos para determinação de surfactantes aniônicos, especificamente SDS (dodecilsulfato de sódio), que utilizam a imagem digital para detecção. Feiteira (FEITEIRA, 2015), desenvolveu um método para determinação de SDS em águas, no qual ocorre a utilização da EPU como meio de extração e o uso da imagem digital. Esse método utiliza um scanner para a digitalização das imagens na EPU e possui a leitura na superfície das espumas gerando uma faixa de recuperação entre 101 % e 93 %.

Vongboot (VONGBOOT, 2018), desenvolveu um método para determinação e quantificação de SDS em amostras de água, com a utilização da espuma de poliuretano sintetizada em laboratório como meio de extração e o uso do telefone celular para a detecção por imagem digital das superfícies das espumas, gerando um procedimento com recuperação de 90 %.

Cabe salientar que os métodos acima descritos na literatura são restritos exclusivamente a aplicação em padrões ou amostras de água, para a determinação do surfactante aniônico SDS utilizando espuma de poliuretano sintética.

1.6 Química verde e as técnicas de determinação de surfactantes aniônicos

Pelo exposto, dada a importância da determinação de surfactantes aniônicos em produtos comerciais de higiene e cosméticos, devido ao seu largo uso em produtos cosméticos e em todas as áreas industriais citadas, evidencia-se a necessidade de estudar e desenvolver metodologias analíticas utilizando a filosofia da Química Verde, em substituição ao método oficial de análise.

Essa filosofia possui 12 princípios (LENARDÃO, 2003) que se baseiam em prevenção de danos, minimização da quantidade de reagentes e resíduos,

segurança do meio ambiente e do operador que executa as análises, redução de custos e tempo de análise.

Nesse contexto, foi proposto no presente trabalho desenvolver uma metodologia analítica confiável para fins quantitativos, de baixo custo, sem a utilização de solventes orgânicos no procedimento de extração do par iônico, com a produção mínima de resíduos, sendo assim consoante com a filosofia da Química Verde, utilizando a detecção colorimétrica por imagens digitais e espectrofotometria para a análise de surfactantes aniônicos em diferentes matrizes de produtos de higiene.

1.7 Princípio básico da reação a ser utilizada no estudo proposto para o desenvolvimento do método

O estudo proposto sobre o tema surfactantes aniônicos se baseia no princípio utilizado por Mori (MORI, 2009) para determinação de corante catiônico, no qual ocorre a sorção do corante catiônico, violeta cristal, por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio (SDS).

Nesse estudo, o autor demonstra que há vários materiais sendo utilizados como fases sólidas para a remoção de corantes catiônicos presentes em meio aquoso e cita não ter encontrado a utilização das espumas de poliuretano (EPU), que são um material de baixo custo, estável, altamente disponível e de fácil manuseio sem a necessidade de pré tratamentos na maioria dos casos, o que possibilita sua ampla utilização para determinação de par iônico formado entre corantes catiônicos e surfactantes aniônicos.

Mori (MORI, 2009) explica que do ponto de vista químico, as espumas de poliuretano são capazes de reter diferentes classes de substâncias químicas devido a presença de grupos polares e apolares em sua estrutura. Ele cita a referência de Bowen (BOWEN, 1970), que fornece informações adicionais sobre a capacidade de retenção da EPU, por exemplo que são capazes de reter moléculas de alta polarizabilidade como compostos aromáticos, os ditizonatos metálicos e ainda ânions com baixa densidade eletrônica

Dessa maneira há a utilização do EPU como fase sólida para a retenção do corante aniônico em meio aquoso pela formação do par iônico entre o corante

e o dodecil sulfato de sódio, sendo que esse par iônico possui alta afinidade pela EPU, e há um estudo cinético e de equilíbrio do processo de sorção.

Nesse contexto, houve o desenvolvimento de uma metodologia de sorção do surfactante aniônico (LES) pelo uso de corante catiônico (azul de metileno) com a espuma de poliuretano, um procedimento reverso do que apresentado no estudo base. Adicionalmente, ressaltamos que não há descrição na literatura até o momento de um estudo proposto com finalidade de determinação quantitativa de surfactante aniônico lauril éter sulfato (LES) em amostras comerciais de produtos de higiene pessoal como *shower gel* e sabonete líquido, sendo possível encontrar trabalhos descritos para a determinação somente em amostras de água. Adicionalmente, será utilizada espuma de poliuretano comercial de baixo custo utilizada em colchões.

Dessa maneira, irá ocorrer a formação do par iônico formado pelo surfactante aniônico com o corante catiônico azul de metileno (concentração conhecida), no presente caso utilizado em excesso, para determinação analítica quantitativa desse analito em soluções aquosas por meio da extração com a espuma de poliuretano, como demonstrado na Figura 13. Será medido o sinal apresentado pela intensidade da cor do azul de metileno em solução, diferentemente dos procedimentos encontrados na literatura que medem a intensidade da coloração da espuma de poliuretano, e a diminuição dessa intensidade da cor em função da reação com surfactante aniônico adicionado, o qual forma um par iônico com o corante e somente o mesmo é extraído pela espuma de poliuretano.

A ausência de métodos descritos na literatura que sigam a filosofia da Química Verde justificam a necessidade do estudo proposto nessa dissertação versando sobre o desenvolvimento de metodologia para a determinação de surfactantes aniônicos em amostras comerciais de *shower gel* ou sabonete líquido.

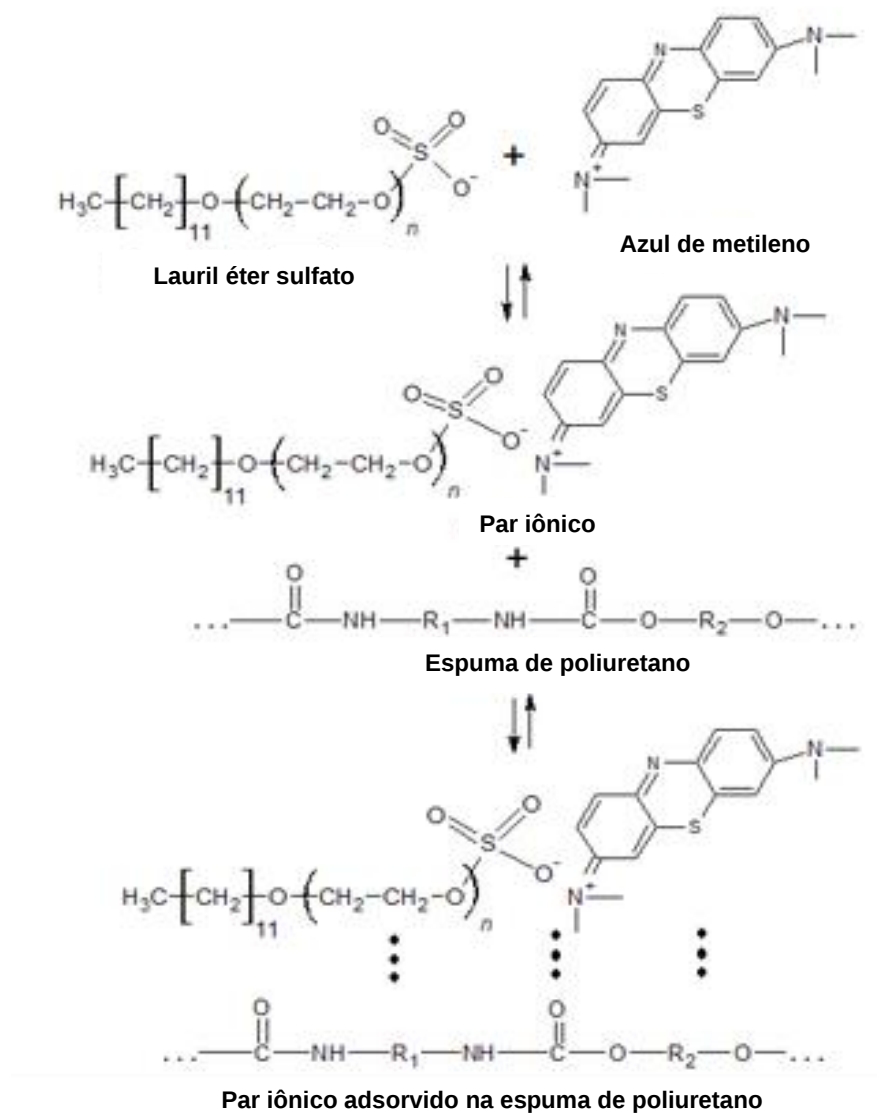


Figura 13 - Representação esquemática das reações presentes no desenvolvimento da metodologia proposta

Fonte: Autor, com base na reação de MORI, 2009

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

O desenvolvimento de um método analítico, utilizando a filosofia da Química Verde, para a determinação de surfactantes

aniônicos, especificamente lauril éter sulfato, em produtos de higiene pessoal e matéria-prima utilizada na confecção desses produtos.

2.2 Específicos

- Desenvolver método simples, sem a utilização de produtos orgânicos, rápido, de baixo custo, utilizando detecção por espectrofotometria e por captura de imagens digitais associado a software gratuito para análise de cores RGB;
- Substituição do solvente orgânico utilizado em metodologias oficiais, pela espuma de poliuretano como meio de extração, para a extração do par iônico formado entre o surfactante aniônico e o corante catiônico;
- Aplicação do método desenvolvido em amostras de matéria-prima de surfactantes aniônicos e em produtos de higiene pessoal e cosméticos;

3. PARTE EXPERIMENTAL

Em seguida serão descritos os equipamentos, reagentes, soluções e metodologias utilizadas no presente estudo.

3.1 Equipamentos

No presente trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos para obtenção dos resultados experimentais:

- Agitador magnético modelo 114-1, da marca Ethik Technology;
- Agitador magnético modelo 752, da marca Fisatom;
- Agitador magnético modelo RH basic, da marca Merse;

- Balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AG204, utilizada na pesagem de reagentes e padrões;
- Banho maria da marca Marconi Mini, modelo MA 126;
- Chapa aquecedora da marca Corning;
- Espectrofotômetro com arranjo de fotodiodos HP 8453 com cubeta de vidro com caminho ótico $b = 1$ cm;
- Espectrofotômetro portátil Ocean Optics modelo USB 2000 com acessório de reflectância difusa;
- Esponja comercial de maquiagem de poliuretano da marca 3M;
- Esponja comercial de poliuretano da marca 3M;
- Espuma comercial de poliuretano D28, com 1 cm de altura;
- Espuma comercial de poliuretano expansiva da marca Tytan Pro 30 – 500 mL;
- Estufa da marca Fanem, modelo 315 SE para aquecimento das barreiras de cera e secagem das vidrarias não volumétricas;
- Impressora da marca Xerox® modelo PhaserTM 8580, utilizada para impressão das barreiras hidrofóbicas de cera no papel;
- Micropipetas de volume variável de 10-100 μ L, 100-1000 μ L e 500-5000 μ L da marca Eppendorf® e de 0,5-10,0 μ L da marca Boeco® para medir volume no preparo de soluções;
- Papel de filtro quantitativo C41, da marca Unifil;
- Papel qualitativo nº1, marca Whatman;
- pHmetro digital Micronal B-222 e eletrodo de vidro combinado, utilizado para medição do pH;
- Placas de toque de porcelana de 6 cavidades, da marca Chiarotti;
- Seringa descartável Lock sem agulha, da marca BD;
- Telefone celular da marca Xiaomi, modelo Redmi 7, para a análise por imagem digital - Câmera traseira dupla: 12mp + 2mp f/2.2 (hdr);
- Ultrassom da marca *Thornton*, modelo T14, com frequência de 40 kHz e potência ultrassônica de 60W, no auxílio da solubilização de reagentes;
- Vidrarias de uso geral, tais como béqueres, balões volumétricos de diversos volumes classe A, bastões de vidro e espátulas que foram limpos e tratados com lavagens de etanol para limpeza.

- Vortex da marca Labnet, modelo S0200 para auxiliar na separação de fases;

Todos os equipamentos encontram-se instalados em salas devidamente equipadas com energia estabilizada e ar-condicionado.

3.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados durante o desenvolvimento do trabalho foram de grau analítico.

- Acetona – QHEMIS – pureza 99,5 %;
- Ácido Clorídrico Fumegante – MERCK - 37 a 38 % (m/m);
- Ácido Sulfúrico – SIGMA ALDRICH – 95 a 98 % (m/m);
- Água Deionizada utilizada no preparo das soluções de reagentes, padrões e amostras – Millipore 0,22 μm – 18,2 M Ω .cm – 25° C;
- Álcool Etílico – TEDIA – grau HPLC pureza 90 %;
- Álcool isopropílico – MALLINCKRODT – pureza 99,9 %;
- Azul de metileno – MERCK – pureza 99,9 %;
- Cloreto de Amônio – MERCK – pureza 99,8 %;
- Cloreto de Cálcio – REAGEN – pureza 96 %;
- Cloreto de Potássio – MERCK – pureza 99,4 %;
- Cloreto de Sódio – MALLINCKRODT – pureza 100,0 %;
- Clorofórmio – TEDIA – pureza 99,9 %;
- Dihidrogênio Fosfato de Potássio – VETEC – pureza 99,0 %;
- Dihidrogênio Fosfato de Sódio – VETEC – pureza 99,0 %;
- Dodecil Sulfato de Sódio – SIGMA ALDRICH – pureza 98,5 %;
- Etanol para limpeza;
- Fenolftaleína 1% (m/v);
- Hidrogenoftalato de Potássio - MERCK – pureza 99,8 %;
- Hidróxido de Sódio – SIGMA ALDRICH – pureza 98,0 %;
- Nitrato de sódio – MALLINCKRODT – pureza 99,3 %;
- Sulfato de Sódio – MERCK - pureza 99,0 %;

3.3 Amostras utilizadas nos procedimentos de aplicação do método

Todas as amostras utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho, para os procedimentos de aplicação do método estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição de Lauril éter sulfato de sódio nas amostras de matéria-prima e comerciais.

Amostra	Características	Massa esperada (% m/m)
A	Amostra de matéria-prima da marca A ^a	25 – 27
B	Amostra de matéria-prima da marca B ^a	25 – 27
C	Amostra elaborada em laboratório ^b	32
D	Amostra elaborada em laboratório ^b	27
E	Amostra comercial <i>shower gel</i> ^b	27 – 32
F	Amostra comercial <i>shower gel</i> ^b	27 – 32
G	Amostra comercial Sabonete líquido ^b	31 – 34
H	Amostra comercial Sabonete líquido ^b	31 – 34

a = Valores relacionados ao título de 25 – 27 % das amostras de matéria-prima estudada de lauril éter sulfato de sódio. b = Valores relacionados a % m/m da matéria-prima que possui título entre 25 % - 27 %.

Todas as amostras são provenientes de Araraquara – SP, exceto a amostra B que é proveniente de São Paulo – SP.

Fonte: Autor

3.4 Soluções

A seguir são descritas as soluções utilizadas no desenvolvimento do processo:

3.4.1 Soluções método proposto

As soluções citadas a seguir foram utilizadas no desenvolvimento da metodologia proposta.

3.4.1.1 Soluções-estoque

- Solução de azul de metileno (A.M) $0,0300 \text{ g L}^{-1}$.

Para o preparo da solução estoque de azul de metileno, primeiramente foi pesado $0,1000 \text{ g}$ de azul de metileno, adicionado em um balão volumétrico de $100,00 \text{ mL}$ que teve seu volume completo até o menisco com água deionizada. Posteriormente foram transferidos $30,00 \text{ mL}$ dessa solução para um balão volumétrico de $1000,0 \text{ mL}$, adicionados $6,80 \text{ mL}$ de H_2SO_4 e $4,4477 \text{ g}$ de NaH_2PO_4 , completando-se até o menisco com água deionizada.

- Solução aquosa de lauril sulfato de sódio (dodecilsulfato de sódio, SDS) $0,2000 \text{ g L}^{-1}$ utilizada como padrão para a construção da curva analítica
- Solução aquosa de lauril éter sulfato de sódio (SLES) $0,0500 \text{ g L}^{-1}$.

Preparada por diluição das soluções de matéria-prima de lauril éter sulfato de sódio $27 \text{ \% (m/m)}$ das marcas A e B.

3.4.1.2 Soluções para curva analítica, planejamento composto central, e testes de aquecimento.

- Soluções de lauril sulfato de sódio (SDS).

Foram preparadas soluções de lauril sulfato de sódio de $0,0100$, $0,0250$, $0,0500$, $0,0750$, $0,1000$, $0,1250$, $0,1500$, $0,1750$, $0,2000 \text{ g L}^{-1}$, a partir da solução estoque.

- Solução de Azul de metileno

Para a construção da curva analítica observou-se que a concentração de melhor resposta do azul de metileno era a mesma da amostra estoque de

0,0300 g L⁻¹, logo esse valor foi fixado para os restantes testes do método proposto.

3.4.1.3 Soluções para analisar efeitos da força iônica do meio e a interferência de cloreto, nitrato e sulfato.

Foram preparadas soluções de NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, em concentrações de 0,0025, 0,050, 0,250, 0,500, 1,000, 2,000 mol L⁻¹ a partir dos respectivos sais sólidos.

3.4.1.4 Soluções de matéria-prima, amostras de laboratório de shower gel e amostras comerciais de shower gel e sabonete líquido utilizadas no desenvolvimento do método.

- Solução de matéria-prima de lauril éter sulfato de sódio 25 – 27 % (m/m)

Durante os procedimentos descritos a seguir de testes de exatidão da metodologia elaborada, foram utilizadas duas soluções de matéria-prima de SLES 27 - 25 % (m/m) obtidos das empresas A e B.

- Amostras de *shower gel* e sabonete líquido comerciais

Durante os procedimentos descritos a seguir foram utilizadas duas amostras de *shower gel* e duas amostras de sabonete líquidos. As amostras de *shower gel* possuíam concentração nominal de surfactantes aniônicos na faixa de 27 – 32 % (m/m) enquanto as de sabonete líquido possuíam concentração nominal na faixa de 31 – 34 % (m/m).

- Solução de *shower gel* elaborada no laboratório

Foi preparado por meio da seguinte formulação uma amostra de *shower gel* no laboratório para realização de testes de exatidão e recuperação da metodologia elaborada.

Tabela 4 - Formulação de *shower gel* utilizada

Componente	Composição (%)
Lauril éter sulfato de sódio (27 %)	32,0
Cocoamidopropil betaína (30 %)	6,0
Polyquaternium 10	0,1
Extrato de camomila	0,05
Fragrância	0,10
Ácido cítrico	qsp. pH=5,5-6,5
Cloreto de sódio	Qsp
Plantarem 2000	1,5
EDTA	0,10
Água	Qsp

Fonte: Elaborada pelo autor

3.4.1.5 Soluções para testar exatidão do método proposto

- Solução de matéria-prima de SLES 25 – 27 % (m/m)

A partir da solução de SLES, *shower gel* e sabonete líquido, foram realizadas diluições sucessivas para valores que se encaixassem na curva analítica, assim foi escolhido o valor de 0,050 g L⁻¹, valor na faixa intermediária da curva analítica obtida.

3.4.1.6 Soluções para testar a recuperação do método por adição padrão

- Soluções diluídas das amostras de laboratório e comerciais

Foram preparadas soluções separadas das amostras comerciais e de laboratório em concentração de 0,0250 g L⁻¹, concentração essa selecionada

para que a adição de padrão pudesse se situar na faixa de concentração dos limites da curva analítica, seguindo os mesmos procedimentos de diluição demonstrados no item anterior, entretanto com valores otimizados, para a realização dos testes de recuperação do método proposto.

- Soluções de padrão de SDS

Foram preparadas soluções do padrão de SDS nas concentrações de 0,0125, 0,0250, 0,0375, 0,0500, 0,0625 g L⁻¹ para a realização dos testes de recuperação do método proposto.

3.4.2 Soluções utilizadas no método oficial

Para que fossem realizadas as análises pela metodologia comparativa foram utilizadas as seguintes soluções.

3.4.2.1 Soluções-estoque

- Solução aquosa de lauril sulfato de sódio 1,0000 g L⁻¹

Pesou-se 1,0000 g do sólido de lauril sulfato de sódio e adicionou-se após dissolução em um balão volumétrico de 1,0 L, o qual teve seu menisco completo com água deionizada.

- Solução de azul de metileno 0,0300 g L⁻¹
- Solução de lavagem (para a extração líquido-líquido)

Adicionou-se 41,00 mL de H₂SO₄ 3,00 mol L⁻¹ em um balão volumétrico de 1,0 L que já continha metade de seu conteúdo preenchido com água deionizada, e nesse balão volumétrico adicionou-se 50,000 g de NaH₂PO₄ dissolvido em água deionizada. O balão volumétrico foi completo até o menisco com água deionizada.

3.4.2.2 Soluções de ácidos e bases

Para a preparação das soluções de ácido sulfúrico diluído, foram realizados cálculos considerando o seu título e sua densidade usando o ácido sulfúrico concentrado citado no item de reagentes. Não foi necessário a realização de padronização.

- Solução de H_2SO_4 $3,00 \text{ mol L}^{-1}$

Preparada por diluição conveniente da solução matriz.

- Solução de H_2SO_4 $0,5000 \text{ mol L}^{-1}$

Preparada por diluição conveniente da solução matriz.

- Solução de NaOH $1,0000 \text{ mol L}^{-1}$

Preparada por dissolução conveniente de massa de NaOH sólido para preparo de 1 L de solução.

3.4.2.3 Soluções para a curva analítica do método oficial

- Soluções de SDS

A partir da solução estoque de SDS, foram realizadas diluições para se obter soluções nas concentrações de 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 mg L^{-1} .

- Solução de Azul de metileno

Solução de $0,0300 \text{ g L}^{-1}$

3.4.2.4 Soluções para realização dos procedimentos do método oficial para comparação com os resultados do método proposto

Foram realizadas diluições para todas as soluções $0,05 \text{ g L}^{-1}$ utilizadas no método proposto para a obtenção das soluções $1,2 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5 Metodologia

Para o desenvolvimento de uma nova metodologia analítica, foram realizados testes preliminares com os analitos de interesse, os surfactantes aniônicos, utilizando os mais comuns em produtos de limpeza e produtos de higiene pessoal, os quais consequentemente são os mais frequentes em efluentes de águas residuais, sendo eles lauril éter sulfato de sódio e dodecil sulfato de sódio. A utilização do SDS como padrão para determinação de surfactantes aniônicos devido ao fato de as substâncias pertencentes à essa classe de surfactantes apresentarem estruturas muito similares e mesma reatividade (FEITEIRA, 2015). Esses analitos foram estudados com a utilização de reagentes corantes, como o azul de metileno e verde de malaquita, visando a obtenção de um produto, o par iônico formado entre o surfactante aniônico (lauril éter sulfato de sódio ou dodecil sulfato de sódio) com o corante catiônico escolhido (azul de metileno), que é detectado na região do visível em 665 nm. Foi testado o verde de malaquita, que também é um corante catiônico, durante o desenvolvimento da metodologia, mas não se obteve resultados relevantes como o com azul de metileno, logo o seu uso foi descartado.

A extração do par iônico da solução foi feita através da utilização de espuma de poliuretano que adsorve esse par iônico formado enquanto não adsorve o azul de metileno ou o surfactante aniônico em suas formas isoladas nas condições experimentais. As propriedades da espuma de poliuretano foram testadas através de utilização de diversas espumas comerciais até que se obteve-se uma com boa adsorção. Após a obtenção da espuma ideal para a extração, foi realizado um planejamento composto central no qual foi otimizado as dimensões da espuma e o tempo de agitação.

Com o azul de metileno, foram realizados experimentos utilizando planejamento experimental por quimiometria para determinar quais as condições ótimas de reação, como concentrações e volume de reagentes. Estratégias para aumento da concentração do par iônico formado no meio reacional foram estudadas, como do efeito do pH, proporção estequiométrica ideal do reagente em relação ao analito, estudo da interferência do aumento de temperatura, força iônica e forma ideal de extração do par iônico da solução.

Além da determinação dos parâmetros ótimos para a realização dos experimentos, através dos testes acima mencionados utilizando detecção colorimétrica, foi testada a possibilidade de detecção por imagens digitais e utilização de espectrofotometria, sendo os dois métodos escolhidos para detecção, obtendo-se ótimos resultados em ambos. Com as condições mantidas constantes e otimizadas, foram construídas curvas analíticas para o analito de interesse com o respectivo corante (azul de metileno) selecionado para os dois métodos de detecção.

A metodologia proposta foi inicialmente aplicada em amostra de matéria-prima que continham os surfactantes aniônicos estudados, e posteriormente foram realizados testes da nova metodologia em amostras de produtos cosméticos formulados no laboratório e na sequência em produtos comerciais.

Os resultados obtidos pela metodologia proposta foram comparados com os obtidos através da metodologia oficial para testes de exatidão. Também foram realizados testes de adição de padrão e recuperação nas amostras analisadas.

3.5.1 Extração do par iônico pela espuma de poliuretano

Com as otimizações citadas no item anterior, obteve-se um método simples e eficiente para a extração do par iônico. Para isso são adicionados 5,00 mL da solução de azul de metileno ($0,030 \text{ g L}^{-1}$) e 25,000 mL da solução do surfactante aniônico (na faixa linear de $0,010 \text{ g L}^{-1}$ e $0,100 \text{ g L}^{-1}$) em questão em um béquer de 50,00 mL, a espuma de poliuretano comercial D28 com 1,00 cm de altura com as condições otimizadas de 3,75 cm x 2,50 cm e com massa de $0,2160 \text{ g} \pm 0,0030 \text{ g}$ é encaixada em uma barra magnética na forma cônica para que sua área superficial de contato com a solução seja ampliada. Com condições de agitação mantidas constantes, e temperatura monitorada, sem aquecimento

na faixa controlada de 25 – 30° C, e pH = 7,0 da solução, é mantido por 2 horas o procedimento. Após esse período, a espuma é retirada com a barra magnética da solução com uma pinça para que não haja contaminação da solução. Na espuma o par iônico formado é extraído da solução, enquanto em solução o excesso de azul de metileno que não reagiu com o surfactante aniônico é mantido. Através da diminuição da intensidade de coloração de azul de metileno em solução é possível detectar e quantificar a concentração de surfactante aniônico que reage formando o par iônico. A solução de azul de metileno que não reagiu é analisada por espectrofotometria e imagem digital, a Figura 14 demonstra de forma esquemática o método proposto.

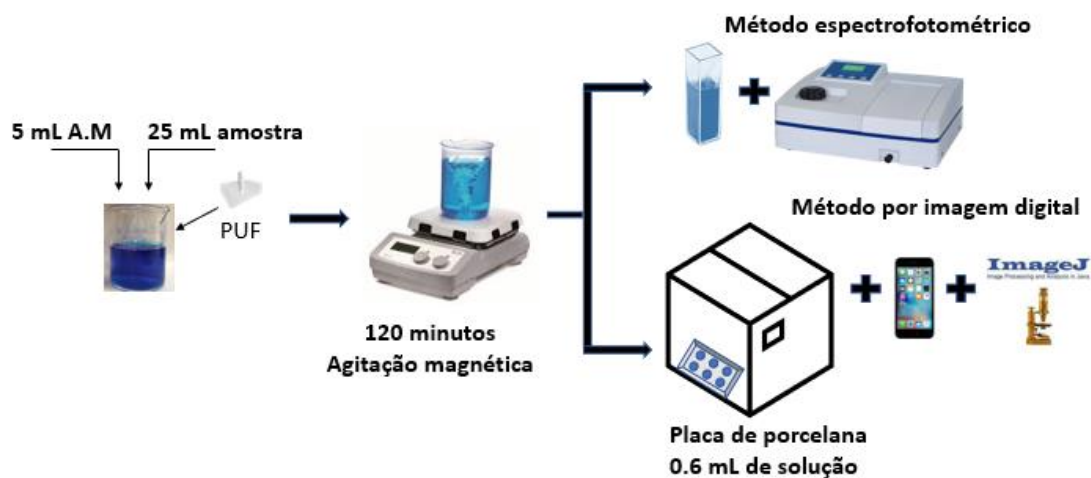


Figura 14 - Representação esquemática do método proposto.

3.5.2 Imagem digital

3.5.2.1 Condições de obtenção da fotografia

Foi utilizado uma câmara de madeira para acondicionar uma placa de porcelana de toque com 6 cavidades e um telefone celular contendo uma câmera digital para capturar as imagens da solução de azul de metileno. A utilização desse sistema ocorreu com o objetivo de evitar saturação ou sombra, e manter constante a luminosidade do sistema através do seu controle.

A câmara de madeira, é uma caixa retangular na cor branca de dimensões 40 cm x 15 cm x 18 cm, com espaço o suficiente para acomodar uma placa de porcelana de 6 cavidades, e em sua parte superior possui uma abertura circular,

que foi adaptada para o encaixe do telefone celular, como demonstrado na Figura 15.

É adicionado na placa de toque 600 μ L da solução de azul de metileno que teve sua estabilidade estudada. A placa é então colocada na câmara de madeira que é devidamente fechada para não existir interferência externa. O telefone celular é colocado na cavidade ajustada, e são capturadas as imagens que são levadas à um microcomputador por meio do encaminhamento das fotografias obtidas no telefone celular diretamente para o e-mail do autor. É importante salientar aqui, que existe a opção de manter a resolução original das fotografias obtidas ao encaminhá-las.

Para o tratamento das imagens foi utilizado o software comercial livre ImageJ em conjunto com o programa Excel 2016 para o auxílio da realização dos cálculos e obtenção dos resultados finais.



Figura 15 - Câmara de madeira utilizada durante os procedimentos de análise por imagem digital.

Fonte: Autor

3.5.2.2 Otimização dos parâmetros

Foi mantida constante a posição da placa dentro dessa câmara que possui uma tampa com uma abertura circular para inserção do telefone celular, e foram tiradas fotografias com um telefone celular colocado sempre na mesma posição em uma cavidade tampada da câmara, aberta somente para a fotografia. Como ao tirar a foto era aplicado uma incidência de luz na placa originada do telefone celular, que não era igual para todas as cavidades, ocorreu a determinação da

intensidade efetiva no canal vermelho de diferentes soluções de azul de metileno (após a extração do par iônico) comparando os valores na mesma cavidade realizando uma média entre os valores obtidos, já que assim ocorria a mesma incidência de luz para todas soluções, diminuindo o desvio padrão do método.

O canal vermelho foi escolhido após a realização de tratamentos matemáticos dos dados obtidos pelo software ImageJ. Foram realizadas curvas analíticas da intensidade efetiva para os 3 canais RGB, e foi estudado a sensibilidade analítica (qual possuía um maior coeficiente angular, logo maior inclinação) e o desvio padrão.

Também foram selecionados diferentes tamanhos de área ($w \times h$) das imagens para verificar se haveria interferência nos resultados obtidos, até a obtenção de um ponto no qual o desvio padrão fosse mínimo, mas cobrisse a maior área da cavidade contendo a solução.

3.5.2.3 Tratamento das imagens

No tratamento das imagens obtidas utilizando o software livre, ImageJ, foram empregadas as imagens obtidas, sempre tratadas em triplicata. Dessa forma, para ocorrer o tratamento das imagens, foi sempre realizado o mesmo procedimento no software:

Abre-se o programa no microcomputador, é acessado a aba “*file*” seguido da opção “*open*”, dessa forma era possível escolher qual imagem seria tratada. Depois de se escolher a imagem, foi escolhido o tamanho da área do spot contendo a solução na placa de toque que seria estudado, sendo selecionado $w \times h = 80 \times 80$.

Em *Analyze* → *Tools* → *Color Histograms*, foram obtidos os valores da média, moda e desvio padrão de cada canal R, G e B da área selecionada, e também um histograma mostrando a região de máxima absorção de cada canal em relação a região do poço fotografado, variando de 0 (máxima absorção) a 255 (mínima absorção). Esses dados podem ser observados na Figura 16 a seguir, na qual foi utilizado uma solução de azul de metileno após o par iônico ter sido extraído.

Os dados foram copiados para o Excel, onde foram tratados de acordo com os valores de intensidade relativa obtidas em cada canal de cor RGB. A

intensidade fornecida pelo histograma, que varia entre 0 e 255, pode ser comparada com a intensidade reflectiva pela reflectância difusa ou pela intensidade transmitida na espectrofotometria, sendo que intensidade 0 significa máxima absorção e intensidade 255 mínima absorção. A absorbância é determinada de maneira similar a Lei de Lambert-Beer de acordo com a Equação 3:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Dessa forma, pela imagem digital é possível determinar a absorbância de determinada região da imagem, sendo que a intensidade efetiva no canal vermelho (A_R) da coloração nos canais foi calculada através de $A_R = -\log (I_R/I_{Bco})$, onde I_R e I_{Bco} são as intensidades de cor do canal vermelho (R) da amostra e a do branco, respectivamente.

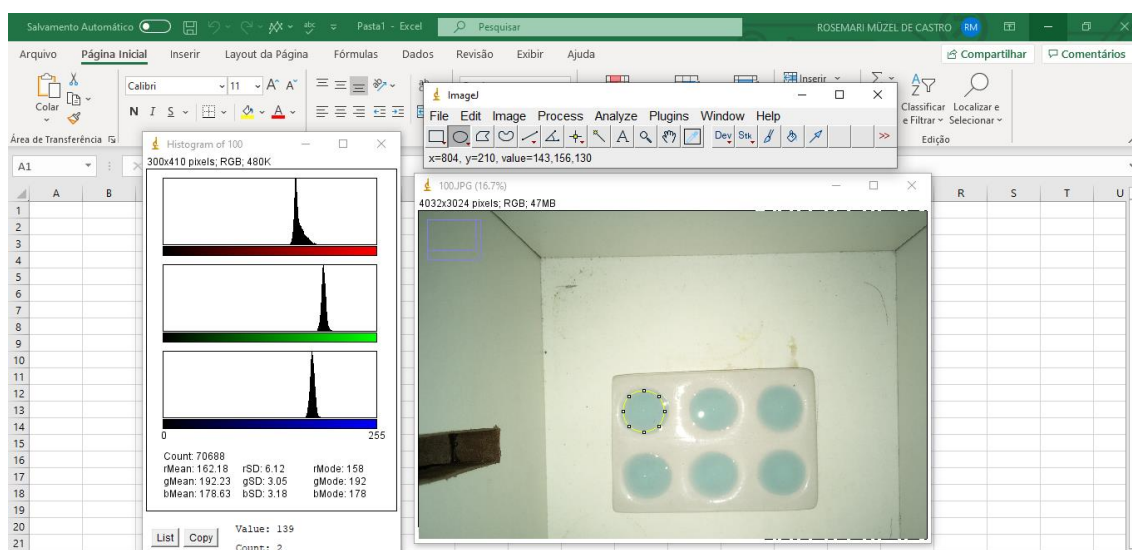


Figura 16 - Imagem do software ImageJ aberto, mostrando os dados obtidos da área selecionada da primeira cavidade da placa de porcelana, o histograma obtido e os resultados numéricos obtidos para cada canal (média, moda e desvio padrão)

Fonte: Autor

3.5.3 Espectrofotometria UV-VIS.

Por meio da utilização de um espectrofotômetro, a solução foi adicionada em uma cubeta com $b = 1$ cm e foi realizada a leitura nos comprimentos de onda entre 200 - 800 nm, após a obtenção do pico mais sensível em 665 nm, ocorreu

um estreitamento da faixa para valor mais próximos do valor do pico de absorbância. A solução de branco utilizada para as leituras foi a água deionizada, enquanto a solução contendo azul de metileno sem o surfactante foi considerado como ponto inicial da curva analítica, já que dessa maneira os traços de surfactantes aniônicos que poderiam reagir com o corante são considerados nesse primeiro ponto.

3.5.4 Metodologia comparativa (APHA, AWWA, WEF, 2012)

Como metodologia comparativa foi utilizado o método oficial do azul de metileno já mencionado anteriormente (APHA, AWWA, WEF, 2012).

A amostra de estudo foi diluída de acordo com a concentração de surfactantes aniônicos nela presente e adicionada em um funil de separação de 500 mL. O meio foi ajustado para alcalino por meio da adição de NaOH 1,00 mol L⁻¹, com a adição de fenolftaleína como indicador ácido-base, posteriormente houve o gotejamento de H₂SO₄ até a solução ficar incolor, o pH foi mantido constante para todas as análises por meio de medições (pH = 7 ± 0,1). No funil de separação adicionou-se 10,00 mL de clorofórmio e 25,00 mL da solução de azul de metileno, realizou-se agitação vigorosa para que ocorresse a extração de fases, e para a quebra de emulsão foi adicionado 5,00 mL álcool isopropílico em todas as extrações.

A camada de clorofórmio após a extração foi depositada em um segundo funil de extração de 250 mL. Foram realizadas 3 extrações com 10,00 mL de clorofórmio no primeiro funil de extração, sempre seguindo o procedimento de agitação vigorosa para a separação de fases. As fases de clorofórmio dessas lavagens foram adicionadas no segundo funil.

No segundo funil foi adicionado 50,00 mL da solução de lavagem e agitou-se vigorosamente novamente até que fosse formado duas fases, nesse procedimento não ocorre a formação de emulsão. A fase inferior contendo o clorofórmio foi transferida para um funil contendo um papel de filtro, para que não existisse a presença de particulados que iriam interferir na leitura no espectrofotômetro, e levado para um balão volumétrico de 100,00 mL. Lavou-se a solução do segundo funil duas vezes com 10,00 mL de clorofórmio e adicionou-se ao balão volumétrico de 100,00 mL. O balão volumétrico teve seu

preenchimento completo até o menisco com clorofórmio e foi levado para leitura no espectrofotômetro para leitura em 652 nm.

3.6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir estão descritos os procedimentos que foram utilizados para a elaboração do desenvolvimento desse método analítico

3.6.1 Teste para determinação do meio de extração do par iônico

Foram realizados testes com dispositivo analítico micro fluídico em papel (μ PAD), o qual baseia-se em criar canais hidrofílicos de formatos desejados no qual podem ocorrer extrações. Foram realizados também testes com seringas comerciais contendo espuma comercial na sua parte interior e testes com tubos de centrifuga com pedaços de espumas na sua parte interior que foram levados ao Vortex para a sua agitação e tentativa de extração de fase com a espuma de poliuretano. Posteriormente foi realizado o procedimento de adição da espuma em um béquer com o auxílio de barra magnética, e colocado em agitação durante 2 horas.

3.6.2 Teste para determinação da espuma comercial de poliuretano utilizada

Realizaram-se testes de adsorção do par iônico formado com diversas espumas comerciais, sendo elas, a esponja de maquiagem, esponja de lavagem caseira, espuma de poliuretano expansiva, e espuma de poliuretano D28 normalmente utilizada em colchões.

3.6.3 Volume de azul de metileno em relação ao surfactante aniônico

Foi necessário estudar o volume de azul de metileno que era adicionado na extração, pois grandes volumes de azul de metileno em relação ao surfactante não geravam mudanças de coloração na solução após a extração, a intensidade do azul de metileno continuava muito forte, e valores muito baixos de azul de metileno iriam gerar uma faixa de trabalho muito pequena. Assim foi

necessário otimizar esse parâmetro para que quando fosse realizada a detecção colorimétrica em solução, existisse uma faixa de trabalho ampla e sensível às concentrações de azul de metileno existentes em solução após extração do par iônico.

3.6.4 Planejamento composto central

Foi realizado um planejamento composto central com duas variáveis para a determinação das condições ideais de trabalho. Para o método analítico aqui apresentado os fatores que possivelmente alteravam o resultado e eram dependentes entre si, eram tempo de agitação e comprimento da enquanto a largura da espuma foi mantida constante, e sua massa para todos os procedimentos de extração foi sempre ajustado para $0,2160 \text{ g} \pm 0,0030 \text{ g}$.

Nesse tipo de planejamento são escolhidos os pontos extremos de condições experimentais que são os pontos -1,41 e + 1,41 e por meio deles é obtido o ponto central sendo uma média dos dois pontos extremos, e por meio de cálculos são obtidos os pontos +1 e -1 que são os pontos intermediários de trabalho.

Os dados do planejamento composto central estão representados na Tabela 5. Para esse experimento foram utilizadas soluções de A.M $0,0300 \text{ g L}^{-1}$ (30 mg L^{-1}) e soluções de SDS $0,1000 \text{ g L}^{-1}$ (100 mg L^{-1}) com as condições de volumes e temperatura já otimizadas.

Tabela 5 - Determinação das variáveis utilizadas no planejamento composto central

Variável	-1,41	-1,0	0	+1,0	+1,41
Tempo de agitação (minutos)	60,0	77,5	120,0	162,5	180,0
Comprimento da espuma de poliuretano (centímetros)	1,5	2,15	3,75	5,34	6,0

Fonte: Autor

Com as condições definidas foram realizados 11 experimentos representados na Tabela 6, sendo 3 com os pontos centrais nas duas variáveis. Após a realização do planejamento composto central, os dados foram analisados por meio do software STATISTICA 7.0 e assim determinadas as condições experimentais ótimas por meio dos gráficos que serão apresentados.

Tabela 6 - Determinação dos pontos utilizados no planejamento composto central

Experimento	Tempo de agitação (minutos)	Comprimento da espuma de poliuretano (centímetros)
1	120 (ponto 0)	6,0 (ponto + 1,41)
2	162,5 (ponto + 1,0)	5,34 (ponto +1,0)
3	77,5 (ponto -1,0)	5,34 (ponto +1,0)
4	120 (ponto 0)	3,75 (ponto 0)
5	120 (ponto 0)	3,75 (ponto 0)
6	120 (ponto 0)	3,75 (ponto 0)
7	60 (ponto -1,41)	3,75 (ponto 0)
8	180 (ponto +1,41)	3,75 (ponto 0)
9	77,5 (ponto -1,0)	2,15 (ponto -1,0)
10	162,5 (ponto +1,0)	2,15 (ponto -1,0)
11	120 (ponto 0)	1,50 (ponto -1,41)

Fonte: Autor

3.6.5 Construção da curva analítica

Com as soluções de lauril sulfato de sódio nas concentrações de 0,010, 0,025, 0,050, 0,075, 0,100 g L⁻¹ ($3,47 \times 10^{-5}$, $8,67 \times 10^{-5}$, $1,73 \times 10^{-4}$, $2,60 \times 10^{-4}$, $3,47 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e com a solução de azul de metileno na concentração de $3,00 \times 10^{-2}$ g L⁻¹ foram construídas duas curvas analíticas. O método de detecção de imagem digital relaciona a concentração de lauril sulfato de sódio com a intensidade efetiva no canal vermelho (A_R), e o método espectrofotométrico relaciona a concentração de lauril sulfato de sódio com a absorbância no comprimento de onda de 665 nm.

3.6.6 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação foram determinados de acordo com as recomendações da IUPAC (LONG, 1983) e do INMETRO (INMETRO, 2021). Para calcular os limites de detecção e quantificação foi necessário repetir 10 vezes a aplicação da medida do branco no papel, e calcular o desvio padrão dessas medidas. Os limites são calculados de acordo com as equações a seguir:

$$LD = \frac{3 * \sigma}{\alpha}$$

$$LQ = \frac{10 * \sigma}{\alpha}$$

Na qual,

σ = Desvio-padrão da medida de 10 brancos;

α = Inclinação da curva analítica de intensidade efetiva versus concentração do analito.

3.6.7 Repetibilidade da curva analítica

É necessário realizar a repetibilidades da curva analíticas para se definir a confiabilidade das curvas em diferentes dias, inter-dia, e confiabilidade das curvas no mesmo dia, mas em períodos diferentes, intra-dia.

3.6.8 Aplicação do método proposto para determinação de concentração em amostra de matéria-prima de lauriléter sulfato de sódio 27 % (m/m)

Foram realizadas diluições da amostra de matéria-prima de lauriléter sulfato de sódio, como indicado no item 3.4, para valores de concentrações que ficassem na faixa intermediária da curva analítica obtida, e com o método proposto foi determinado a concentração do analito.

3.6.9 Metodologia comparativa para quantificação da amostra de matéria-prima de lauril éter sulfato de sódio 27 % (m/m)

Para a validação do método proposto pela comparação estatísticas da exatidão dos resultados com o método oficial, as amostras de matéria-prima de lauril éter sulfato de sódio 27 % (m/m) diluídas, também possuíam suas concentrações analisadas pelo método oficial.

3.6.10 Aplicação do método proposto para determinação de concentração de lauriléter sulfato de sódio em amostra de laboratório e comerciais

Foram realizadas diluições das amostras comerciais e de laboratório para valores de concentrações que ficassem na faixa intermediária da curva analítica obtida, como indicado no item 3.4, e com o método proposto foi determinado a concentração do analito.

3.6.11 Metodologia comparativa para determinação de concentração de lauril éter sulfato de sódio em amostra de laboratório e comerciais

Foram realizadas diluições das amostras comerciais e de laboratório para valores de concentrações que ficassem na faixa intermediária da curva analítica obtida, e com o método proposto foi determinado a concentração do analito

3.6.12 Teste de recuperação por meio da adição padrão nas amostras comerciais

Foram preparadas soluções das amostras comerciais na concentração de 25 mg L⁻¹ de LES e foram realizadas adições do padrão de SDS em valores de 50 % (12,5 mg L⁻¹), 100 % (25 mg L⁻¹), 150 % (37,5 mg L⁻¹), 200 % (50,0 mg L⁻¹) para determinação da recuperação do método proposto (APHA, AWWA, WEF, 2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados com suas respectivas discussões a respeito do desenvolvimento da nova metodologia para quantificação de surfactantes aniônicos em amostras de matéria-prima e comerciais de *shower gel* e sabonete líquido.

4.1 Testes preliminares

4.1.1 Determinação do meio de extração do par iônico

4.1.1.1 Testes com a utilização de μ PAD baseados no método oficial

Inicialmente considerando a base do método oficial (APHA, AWWA, WEF, 2012) realizou-se uma tentativa de diminuição do uso do solvente organoclorado tóxico (clorofórmio) para quantidades de microlitros (μ L), visando que sua utilização fosse mínima e futuramente substituída por outro solvente orgânico menos tóxico, como a acetona ou outro que realizasse o processo de extração.

Dessa maneira, foram realizadas tentativas de extração do par iônico formado pelo azul de metileno e do surfactante aniônico através do μ PAD. O azul de metileno e o surfactante aniônico foram adicionados dentro de uma barreira hidrofóbica e depois ocorreu a adição de clorofórmio. Era esperado que somente o clorofórmio com o par iônico fosse extraído da fase aquosa e ultrapassasse a barreira, e por meio da segunda barreira que era hidrofílica ocorresse a limitação da solução, entretanto, não ocorreu a extração do par iônico, e o corante permaneceu na fase aquosa, além de que o clorofórmio causou a dissolução da camada de cera, impedindo uma possível leitura colorimétrica.

Logo, foi visto que seria necessária uma força de agitação para a homogeneização da mistura e aumento do contato de fases para a extração e que não seria possível a diminuição da quantidade de solvente orgânico para a extração no μ PAD como era desejado, assim foi buscado na literatura procedimentos envolvendo surfactantes aniônicos.

4.1.1.2 Testes utilizando seringa baseado na extração com poliuretano

Focando na retirada total da utilização de solventes orgânicos, encontrou-se na literatura o uso da espuma de poliuretano (EPU) como meio de extração do par iônico formado (MORI, 2009). Assim testes iniciais baseados nessa metodologia foram iniciados.

A forma de extração do par iônico foi o primeiro ponto a ser abordado. O método inicial de teste foi com a utilização de uma seringa comercial. Com a pressão exercida em uma seringa comercial contendo na sua parte interior um pedaço de espuma de poliuretano com um volume determinado de solução de surfactante aniônico adsorvido e com a posterior adição do azul de metileno, foi analisado se iria ocorrer a adsorção do par iônico nesse pedaço de espuma.

Foi observado que ocorria a adsorção do par iônico, mas a quantidade que a espuma de poliuretano conseguia adsorver do par iônico era muito pequena levando à baixa sensibilidade do método, insuficiente para a quantificação do analito na matriz.

Outras variáveis necessitariam de estudo mais elaborado, podendo-se citar: o volume adicionado exato da espuma de poliuretano na seringa comercial considerando a circunferência cilíndrica, o volume exato que foi adsorvido somente do surfactante aniônico na primeira etapa do procedimento e conseguir relacionar esse volume com concentrações do azul de metileno.

Cabe ressaltar que a intenção inicial era executar a medida direta na própria espuma, utilizando reflectância difusa, da quantidade de par iônico extraído e correlacionar com o analito. Entretanto, verificou-se que esse procedimento era inviável pois não ocorria uma adsorção homogênea ao longo da superfície da espuma, impossibilitando a obtenção de leituras com a precisão necessária.

4.1.1.3 Testes das espumas em um béquer.

Os dois testes preliminares anteriores possibilitaram concluir algumas informações muito importantes:

- Era possível eliminar o uso do solvente orgânico;

- O volume utilizado de surfactantes aniônico e corante catiônico deveria ser um pouco maior do que o utilizado nas seringas para uma melhor formação do par iônico, levando a leituras mais sensíveis ao analito.
- Uma agitação durante o procedimento iria possibilitar um maior contato da solução com a superfície da espuma de poliuretano, aumentando a adsorção do par iônico, logo diminuindo o tempo para que fosse atingido o equilíbrio;
- Uma leitura por reflectância difusa ou imagem digital direta na espuma de poliuretano iria dificultar a obtenção de resultados precisos, já que em sua superfície não ocorria a adsorção de forma homogênea. Dessa maneira seria melhor a realização da leitura na própria solução;

Considerando esses fatores, foi desenvolvido o método de adição da espuma com a barra magnética dentro do béquer em solução para extrair o par iônico formado.

Com esse método os primeiros resultados foram significantes e foi observado que a espuma adsorvia grandes quantidades do par iônico, mas não adsorvia o azul de metileno nem o surfactante aniônico em suas formas isoladas, logo esse princípio de extração foi escolhido como base para o método a ser desenvolvido e otimizado.

4.1.2 Testes com diferentes espumas

Após a seleção do princípio do método proposto foi necessário testar as espumas para a obtenção da mais sensível e a que adsorvia maior quantidade do par iônico. Considerando que houve a tentativa da obtenção no comércio da mesma espuma utilizada no método desenvolvido por Mori (MORI, 2009), só que não foi possível encontrar, decidiu-se testar outros tipos de espuma de poliuretano disponíveis no mercado local (Araraquara-SP).

4.1.2.1 Teste com esponja de maquiagem contendo poliuretano

Inicialmente foi testado uma esponja de maquiagem contendo poliuretano (não sendo constituída principalmente por esse componente) para se observar

como seria a interação dela com os reagentes de forma isolada e com o par iônico formado.

Após os procedimentos já realizados em solução com agitação, foi observado que quando a espuma era adicionada em solução contendo somente o corante, ocorria a adsorção pela da espuma. Isso já descartava a utilização dessa espuma, pois era buscado um meio de extração que interagisse somente com o par iônico.

Ao se adicionar a espuma no meio com o SDS e com o A.M, após ter adicionado ela no meio contendo somente o azul de metileno, foi observado um aumento da intensidade de coloração da espuma (no caso para um azul mais intenso). Seria possível tratar as diferentes intensidades de colorações na espuma nos dois momentos distintos se a adsorção que ocorresse fosse homogênea, entretanto não era.

Dessa maneira por meio dessa espuma foi possível determinar que a composição deveria ser em sua maior parte de poliuretano, que outros componentes poderiam adsorver os reagentes isolados e que preferencialmente a leitura deveria ser facilitada encontrando uma maneira de se realizar a leitura em solução e não na superfície da espuma.

4.1.2.2 Teste com espuma expansiva de poliuretano

Tendo em vista uma maior composição de poliuretano na espuma, foi testado o uso da espuma expansiva de poliuretano. O conceito era moldar diferentes formas de meios de extração ao se utilizar essa espuma. E possivelmente desenvolver uma espuma de poliuretano contendo partículas magnéticas, no qual o próprio meio de extração fosse o material que gerasse a agitação no agitador magnético.

Entretanto essa espuma se mostrou de difícil manipulação e de difícil moldagem e quando colocado em solução liberava pequenas partículas que iriam interferir na leitura por imagem digital e/ou espectrofotometria.

Um ponto importante aqui observado foi que a superfície da espuma quando não continha muitos poros, como esse tipo de espuma, gerava uma adsorção do par iônico menor e que mesmo adsorvendo muito pouco, ela reagia somente com o par iônico, e não com os reagentes em suas formas isoladas.

4.1.2.3 Teste com esponja de poliuretano comercial contendo uma parte sintética

Levando em conta que ocorreu uma melhor adsorção do par iônico quando utilizada a espuma contendo maior parte de poliuretano, a esponja comercial da marca 3 M foi a próxima a ser testada. Ela possuía duas partes com diferentes composições, a inferior, constituída de poliuretano que apresentou uma ótima adsorção, e outra parte, a superior, que era constituída de outro material que adsorvia o azul de metileno em sua forma isolada.

Considerou-se o lógico, cortar essa espuma na metade, e usar somente a parte contendo o poliuretano. Mas observando as anotações das quantidades de poros existente na espuma no experimento anterior com a espuma expansiva e que a densidade dessa espuma era muito pequena, existindo alguns pontos na sua superfície com espaços muito grandes que não geravam retenção total da solução, foi considerado a utilização de uma quarta espuma com densidade diferente, descrita na sequência.

4.1.2.4 Teste com espuma de poliuretano D28

Essa espuma continha em sua superfície poros que permitiam a adsorção superficial do par iônico, e não somente isso, a solução pela densidade dessa espuma, era adsorvida na sua parte interior, diferentemente do que ocorria no caso das outras espumas citadas acima, possuindo assim uma alta adsorção do par iônico.

Foram realizados testes iniciais para observar se ocorria a adsorção do azul de metileno na sua forma isolada na superfície da espuma e não foi observado uma mudança de coloração na espuma ou na solução.

Resultados com valores analíticos em relação a adsorção do azul de metileno na forma isolada, serão apresentados a seguir, pois nesse ponto inicial ainda não era possível determinar quantitativamente que não existia nenhuma adsorção ou mudança de coloração da solução isolada de A.M, pois estava sendo utilizado uma concentração em grande excesso do mesmo.

Assim, depois de que foi realizado o estudo de otimização dos volumes de cada reagente foi possível confirmar que não havia nenhuma adsorção de forma quantitativa.

Dessa maneira a espuma foi escolhida para os demais experimentos, pois possuía uma ótima adsorção do par iônico e era de fácil manuseio para utilização, e é encontrada facilmente em estabelecimentos comerciais de venda de artigos para estofados. Além disso, não ocorria a liberação de nenhum material particulado em solução, sendo possível realizar leituras em solução pelo uso de imagem digital e espectrofotometria.

4.1.3 Volume de Azul de metileno em relação ao volume de surfactante aniônico

Foram realizados testes com diferentes volumes com as concentrações iniciais de A.M ($9,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e SDS ($3,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) para se obter a combinação de volumes aonde a extração do par iônico fosse possível de detecção pela diferença da leitura de intensidade de coloração inicial da solução ($A = 1,03$) e da intensidade de coloração final da solução após a extração do par iônico na espuma de poliuretano.

Tabela 7 - Relação dos volumes dos reagentes com a absorbância obtida

Amostra	Volume SDS 10 mg L⁻¹ (mL)	Volume A.M 30 mg L⁻¹ (mL)	Absorbância 665 nm
Branco	0,00	30,00	1,03
1	5,00	25,00	1,02
2	10,00	20,00	1,02
3	15,00	15,00	1,02
4	20,00	10,00	1,01
5	25,00	5,00	0,83

Fonte: Autor

Com concentrações maiores de A.M a intensidade de coloração em solução era muito intensa, logo o par iônico extraído não gerava diferença significativa na coloração da solução, e os valores de absorção, no espectrofotômetro, do branco e da solução estudada eram muito próximos.

Com a redução do volume de azul de metileno, era possível a detecção da diferença de intensidade antes e após a extração do par iônico, assim valores

menores de azul de metileno e maiores de SDS foram escolhidos para se realizar os próximos experimentos, sendo a combinação 25,00 mL de surfactante aniônico e 5,00 mL de azul de metileno escolhida. Nesse experimento foi escolhido o comprimento de onda em 665 nm por ser o comprimento de onda de absorbância máxima do A.M em água encontrado na literatura.

4.1.4 Extração limite do Azul de Metileno para a formação do par iônico

Com os volumes de A.M (5,00 mL) e SDS (25,00 mL) mantidos constantes para valores nos quais existe sensibilidade no método, realizou-se o estudo do ponto a partir do qual todo o par iônico formado entre o azul de metileno e o SDS fosse extraído da solução, logo não existindo mais reação do azul de metileno com o SDS. Esse ponto pode ser considerado o ponto de extração máxima, onde não irá mais ser formado o par iônico, não ocorrendo alteração da intensidade de coloração da solução. O ponto de extração máxima foi obtido realizando experimentos variando a concentração do SDS de 0 a 225 mg L⁻¹ ($7,80 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e mantendo constante o valor de A.M em 30 mg L⁻¹.

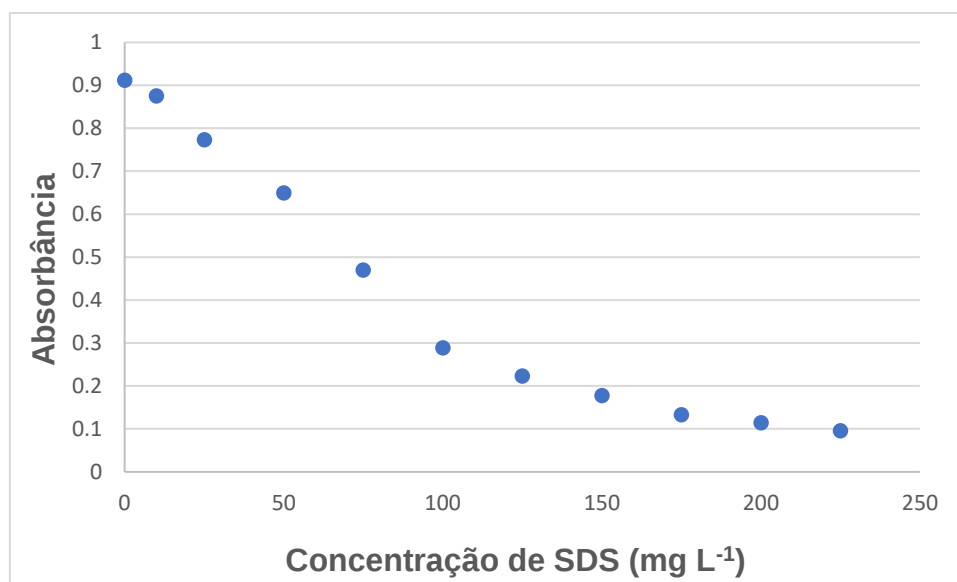


Figura 17 – Absorbância do azul de metileno em solução após a extração do par iônico em função da concentração de SDS. Concentração azul de metileno utilizada = $9,38 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. b = 1 cm. Procedimento realizado em temperatura de 25° C.

Fonte: Autor

Dessa maneira é possível observar que ocorre uma extração do par iônico em solução de forma proporcional ao aumento da concentração do SDS até a concentração de 100 mg L⁻¹ ($3,47 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). Na concentração de 125

mg L⁻¹ ($4,33 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) ainda se obtêm uma linearidade, mas nesse valor é possível encontrar a extração máxima do par iônico. Em concentrações maiores que 125 mg L⁻¹, a extração do par iônico até 225 mg L⁻¹ não gera diferenças significativas na intensidade de coloração da solução, indicando que nessas condições não está sendo mais formado o par iônico.

É importante indicar que a reação está sendo limitada pela quantidade de azul de metileno em reação já que após a primeira extração do par iônico da solução, foi realizada uma segunda extração com outra EPU para verificar se ainda existia a possibilidade de extração de par iônico da mesma solução, mas não ocorreu variação da leitura da intensidade de coloração da solução residual.

Dessa maneira foi-se escolhido a faixa linear de 0 – 100 mg L⁻¹ de SDS para a formação do par iônico com o azul de metileno, pois são nessas concentrações que existe uma proporcionalidade na intensidade da absorbância com a concentração adicionada do surfactante aniônico, podendo ser utilizada para fins quantitativos.

4.1.5 Adsorção do azul de metileno na sua forma isolada em solução pela espuma de poliuretano

Foi possível agora realizar testes para concluir quantitativamente se não existia realmente nenhuma adsorção do azul de metileno na forma isolada pela espuma de poliuretano.

É possível concluir pelos valores iniciais de absorbância da solução de azul de metileno e pelos valores finais de absorbância, após o procedimento de extração, demonstrados na Tabela 8, que não há diferença entre os valores de absorbância obtidos, logo comprovando que não existe adsorção do azul de metileno na sua forma isolada pela espuma de poliuretano nessas condições experimentais.

Tabela 8 - Valores de absorvância da solução do azul de metileno para testar a adsorção da espuma de poliuretano em relação a esse reagente na sua forma isolada.

Amostra	Absorvância em 665 nm inicial¹	Absorvância em 665 nm final²
1	0,8723	0,8720
2	0,8718	0,8721
3	0,8728	0,8719

Fonte: Autor

4.2 Determinação do comprimento de onda mais sensível

Para esse estudo foram utilizadas soluções de SDS na faixa de 10 a 100 mg L⁻¹ ($3,47 \times 10^{-4}$ a $3,47 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e a solução de azul de metileno 30 mg L⁻¹ ($9,38 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). A Figura 18A demonstra de forma clara a diminuição da coloração da solução de azul de metileno com diferentes concentrações de SDS, enquanto a Figura 18B demonstra o aumento da adsorção do par iônico pela espuma de poliuretano pelo aumento da intensidade da coloração azul.

Foram mantidos constantes os parâmetros para todas as leituras e como pode-se observar a partir do espectro de absorvância representado na Figura 19, o comprimento de onda que possui uma maior resposta ao azul de metileno em solução é 665 nm. Considerando os 3 pontos mais sensíveis ao azul de metileno, com maior absorvância, e realizando o estudo de regressão linear em um mesmo gráfico para comparação direta, o comprimento de onda mais sensível é aquele que apresentará um coeficiente angular maior, pois terá uma faixa de trabalho mais ampla para leituras aumentando os limites de detecção e quantificação do método, esse gráfico está representado na Figura 20, concluindo-se que o comprimento de onda de 665 nm é o mais sensível, como esperado.



Figura 18 - A) Demonstração da diminuição da coloração da solução de A.M em função do aumento da concentração de SDS. **B)** Aumento da intensidade da coloração na EPU devido ao aumento da adsorção do par iônico, proporcional à concentração de SDS em solução.

Fonte: Autor

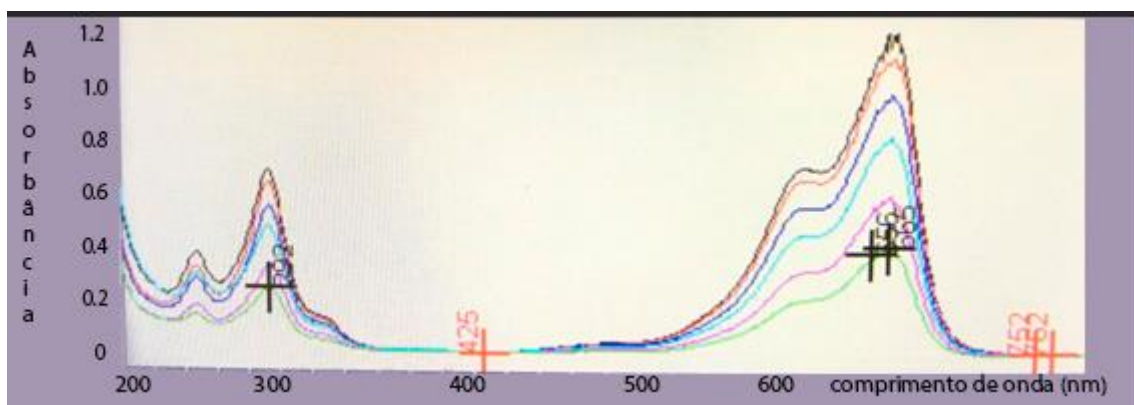


Figura 19 - Espectro de absorvância das soluções representadas na Figura 18A). Onde a linha preta _____ é o espectro de absorvância da solução contendo 0 mg L⁻¹ de SDS, _____ 10 mg L⁻¹ de SDS, _____ 25 mg L⁻¹ de SDS, _____ 50 mg L⁻¹ de SDS, _____ 75 mg L⁻¹ de SDS, _____ 100 mg L⁻¹ de SDS

Fonte: Autor

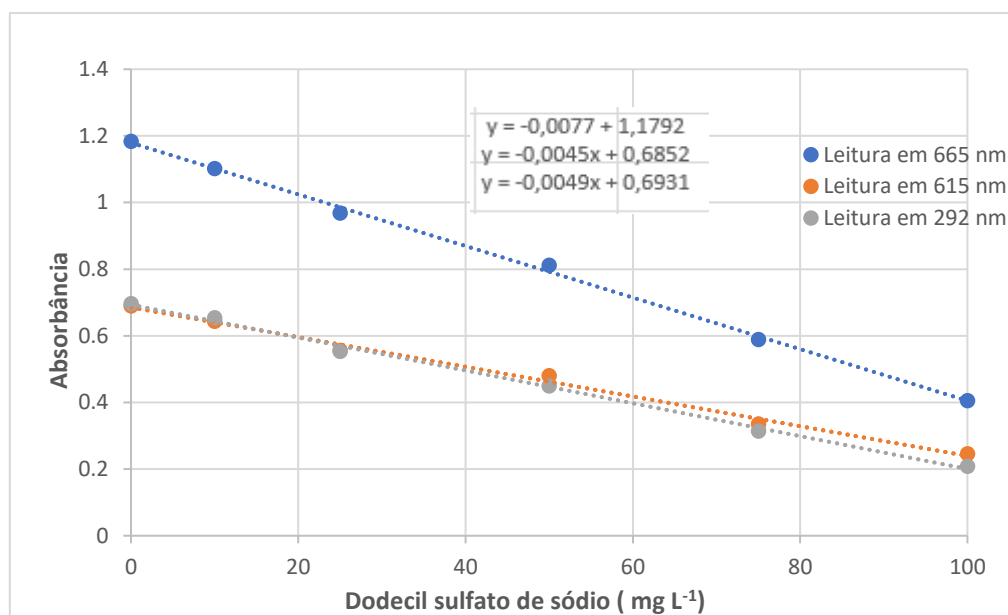


Figura 20 – Curvas analíticas da concentração de surfactante presente na amostra pela a absorbância nos 3 comprimentos de ondas mais sensíveis.

Fonte: Autor

4.3 Determinação do canal RGB de maior sensibilidade para a imagem digital

Para esse estudo foram utilizadas soluções de SDS na faixa de 10 a 100 mg L⁻¹ e a solução de azul de metileno 30 mg L⁻¹. Como se observa na Figura 21, o canal de melhor resposta foi o vermelho (R), já que quanto maior a inclinação da curva, maior a sensibilidade da curva para o método. Ficou-se assim definido que todos os procedimentos realizados, seriam baseados no canal vermelho, de maior sensibilidade. Esse resultado já era o esperado pela solução possuir coloração azul e pelo estudo da coloração complementar, seria a cor vermelha.

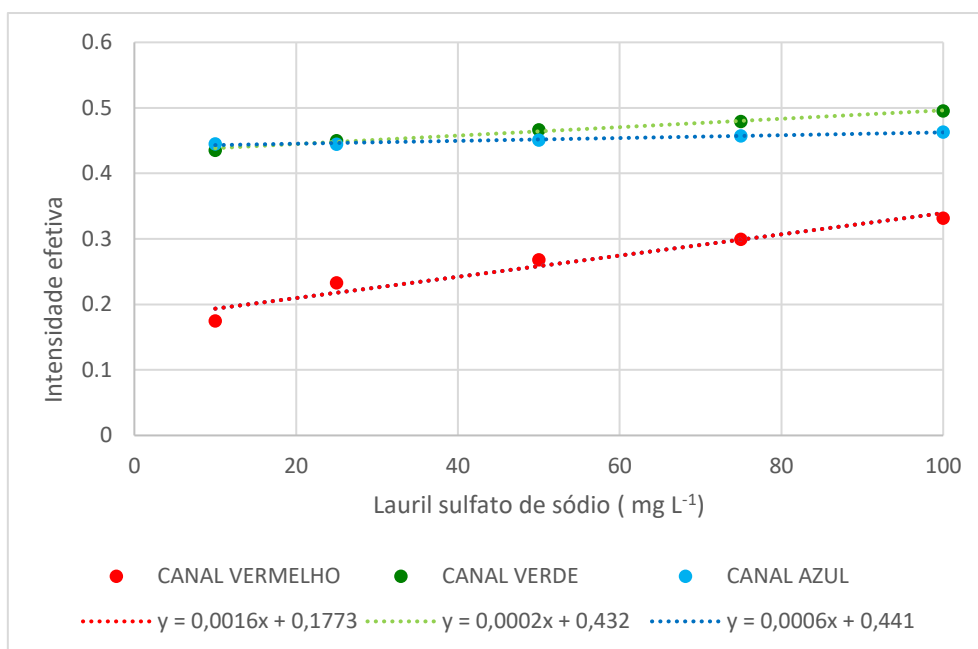


Figura 21 - Estudo do canal RGB de maior sensibilidade

Fonte: Autor

4.4 Otimização das condições experimentais

Ao término dos testes preliminares, iniciou-se a otimização das condições experimentais de análise, onde foram estabelecidos os valores ideais para a metodologia de extração do par iônico em solução.

4.4.1 Condições experimentais do Azul de Metileno

Foram encontrados em procedimentos de determinações cinéticas das reações de azul de metileno informações físico-químicas para o início das otimizações. O reagente atinge o equilíbrio de adsorção em 120 minutos em pH = 7,0. O estudo termodinâmico revela que a adsorção do A.M é um processo espontâneo e endotérmico (KARAÇETIN, 2019).

Para se confirmar as informações em relação ao pH do meio, foi realizado um estudo de interferência do par iônico em função da variação de pH na faixa de 3 até 11.

Na faixa de pH de 3 até 6, a absorvância não demonstra os melhores resultados, já que nessa faixa de pH o azul de metileno não possui boa interação

iônica com o surfactante aniônico, já que ele possui seu sítio ativo de reação ocupado por um hidrogênio (A.M pKa = 5,6). E deve se considerar também que o surfactante aniônico pode ter seu sítio ativo ocupado por um hidrogênio dessa forma impedindo a reação como o A.M não ocorrendo a formação do par iônico.

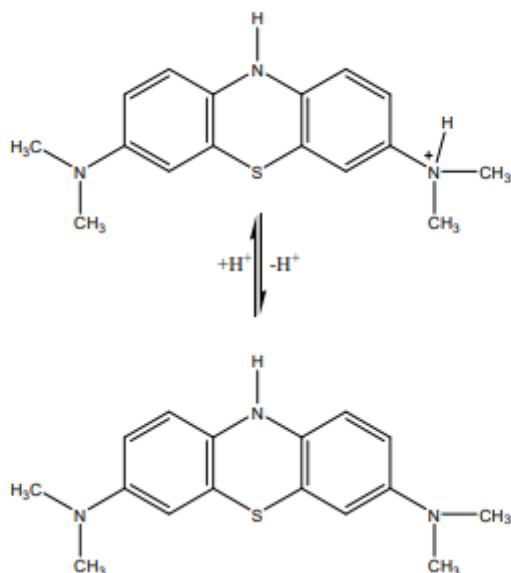


Figura 22 - Reação de ionização do Azul de metileno em pH muito ácidos.

Fonte: Autor

Em valores de pH na faixa de 6 – 8 os resultados demonstrados não possuem diferenças significativas, dessa maneira o pH foi mantido sem ajustes da solução em pH = 7 para os experimentos.

Acima de valores de pH = 8, sendo testados pH na faixa 8 – 11 ocorre a diminuição da formação do par iônico, devido a competição pelo sítio ativo, entre o surfactante aniônico e o grupo $-OH^-$ no meio aquoso. Nesse pH também ocorre a desprotonação do azul de metileno, impedindo a reação iônica entre os dois compostos.

4.4.2 Interferência da temperatura

A temperatura precisa sempre ser testada ao início do experimento, pois interfere diretamente no equilíbrio da reação e, portanto, nos resultados. Foram realizados experimentos com agitação e, com e sem aquecimento usando o agitador magnético, com resultados representados na Tabela 9 (a partir deste

item serão apresentados os resultados dos dois métodos de detecção, a espectrofotometria e a imagem digital),

Tabela 9 - Resultados obtidos nos testes de aquecimentos em solução.

Experimento	Faixa de temperatura (° C)	Absorbância 665 nm	I_R
1	25 ^a - 28 ^b	0,1868	0,1162
2	28 ^a - 30 ^b	0,1879	0,1169
3	28 ^a - 30 ^b	0,1871	0,1160
4	28 ^a - 45 ^b	0,2013	0,0969
5	28 ^a - 60 ^b	0,2596	0,0668

Onde a = Temperatura inicial de trabalho, e b = Temperatura de trabalho após 2 horas.

Fonte: Autor

Os resultados obtidos demonstraram que a temperatura ideal para os experimentos é na faixa controlada de 25 – 30° C, com agitação sem aquecimento, pois acima de valores de 30 °C ocorre a diminuição da adsorção do par iônico pela espuma já que ocorre uma menor formação deste.

Essa diminuição da adsorção do par iônico na faixa de 28 – 45° C, ocorre principalmente pelo aumento da afinidade do surfactante aniônico pelo meio aquoso, logo com a diminuindo com a EPU, dificultando uma maior extração do par iônico pela espuma de poliuretano. De uma outra forma é possível concluir que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio de partição para a solubilidade do soluto (SDS) para a fase aquosa.

Em relação a faixa de trabalho de 28 – 60° C, é demonstrado na ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) do surfactante aniônico, que em temperaturas acima de 50° C começa a ocorrer a sua hidrólise (LABSYNTH, 2017). Dessa maneira com a sua degradação, não ocorre a reação com o corante catiônico, não formando o par iônico.

4.4.3 Interferência da força iônica do meio

Para testar a interferência da força iônica do meio, foram escolhidos sais de nitrato, sulfato e cloreto, que são os mais comuns em produtos comerciais de *shower gel* e sabonetes líquidos.

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 10 e Tabela 11. É possível observar que em condições de concentrações até $0,500 \text{ mol L}^{-1}$, para os 3 sais, não se observa alteração significativa no sinal de absorção nem da intensidade efetiva no canal vermelho, concluindo-se que não ocorre diminuição da adsorção do par iônico pela espuma nem da formação do par iônico em solução. Esse fenômeno é observado pois uma baixa quantidade de sal não é o suficiente para gerar um efeito de *salting-out* que geraria uma maior adsorção do par iônico pela espuma por diminuir a quantidade das moléculas de águas disponíveis para solubilizar o A.M e SDS, assim facilitando a adsorção do par iônico pela a espuma de poliuretano, como é o caso das concentrações acima de $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ sendo testadas $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,000 \text{ mol L}^{-1}$.

A maior interferência é gerada pelo sal de sulfato, pois além de gerar uma maior variação na força iônica da solução e causar o efeito de *salting-out* nos testes com maiores concentrações de $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,000 \text{ mol L}^{-1}$, o grupo sulfato pode reagir com as moléculas de azul de metileno pela eletro afinidade, e esse par formado, entre o sal de sulfato adicionado em solução e o corante catiônico, pode ser adsorvido pela espuma. Dessa maneira a intensidade de coloração do azul de metileno em solução não será mais somente dependente da extração do par iônico entre o surfactante aniônico e o corante catiônico, havendo maior extração do azul de metileno.

Mas, nas condições experimentais utilizadas em laboratório durante o desenvolvimento do método proposto todas essas interferências são desprezíveis, pois as condições experimentais de análise das amostras comerciais e formuladas em laboratório possuem concentrações de sais abaixo de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ em valores onde não foi demonstrado interferência pela adição dos sais, pois as soluções foram diluídas e nas condições de trabalho a força iônica é menor.

Tabela 10 - Testes da força iônica e da interferência de diferentes ânions no meio pela espectrofotometria

Concentração (mol L⁻¹)	NO₃⁻ Absorbância 665 nm	Cl⁻ Absorbância 665 nm	SO₄²⁻ Absorbância 665 nm
0	0,6428	0,6428	0,6428
0,025	0,6505	0,6492	0,6438
0,050	0,6450	0,6512	0,6494
0,250	0,6585	0,6603	0,6305
0,500	0,6587	0,6572	0,6398
1,000	0,6149	0,6293	0,5102
2,000	0,5302	0,5493	0,2941

Fonte: Autor

Tabela 11 - Testes da força iônica e da interferência de diferentes ânions no meio utilizando a imagem digital

Concentração (mol L⁻¹)	NO₃⁻ I_R	Cl⁻ I_R	SO₄²⁻ I_R
0	0,1254	0,1254	0,1254
0,025	0,1294	0,1283	0,1254
0,050	0,1285	0,1290	0,1289
0,250	0,1294	0,1313	0,1364
0,500	0,1303	0,1340	0,1373
1,000	0,1402	0,1449	0,1912
2,000	0,1839	0,1810	0,2484

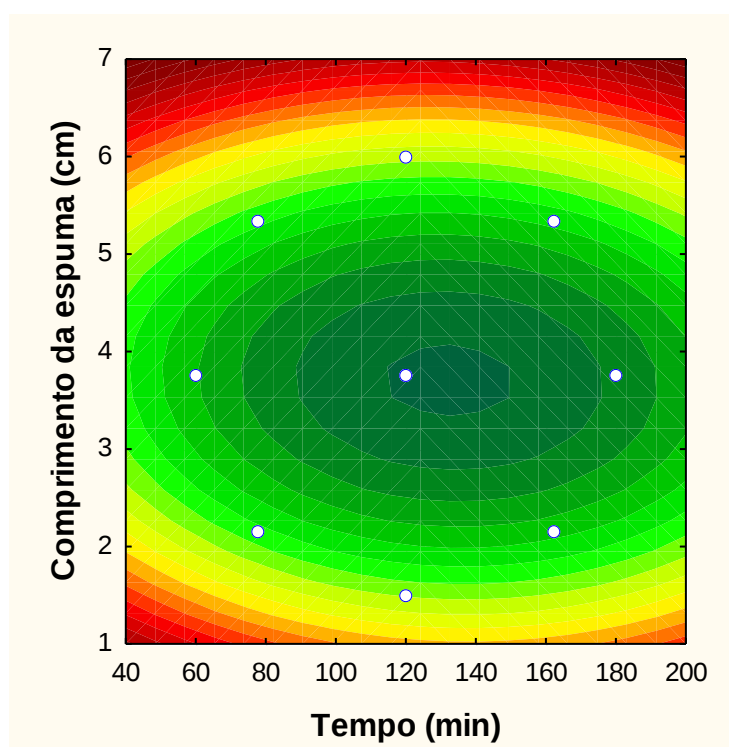
4.4.4 Planejamento Composto Central

Com o uso do planejamento composto central, foram realizados 11 experimentos e a partir do auxílio do software STATISTICA 7.0 obtiveram-se as curvas de níveis da superfície de resposta que relacionam as 2 variáveis com a resposta dos dois métodos de detecção, os resultados e os gráficos estão representados na Tabela 12 e nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Tabela 12 - Resultados da matriz do planejamento composto central (n=3)

Experimento	Absorbância 665 nm	Intensidade efetiva canal vermelho
1	0,4270	0,1528
2	0,4632	0,0747
3	0,4855	0,1601
4	0,3029	0,3150
5	0,2889	0,3395
6	0,2898	0,3225
7	0,3264	0,2988
8	0,2829	0,3312
9	0,4795	0,1339
10	0,4386	0,1696
11	0,4267	0,2128

Fonte: Autor

**Figura 23** - Curva de nível da superfície de resposta do planejamento composto central obtido para a absorbância do azul de metileno (665 nm) em função do tempo de agitação e do comprimento da espuma de poliuretano. $b = 1$ cm

Fonte: Autor

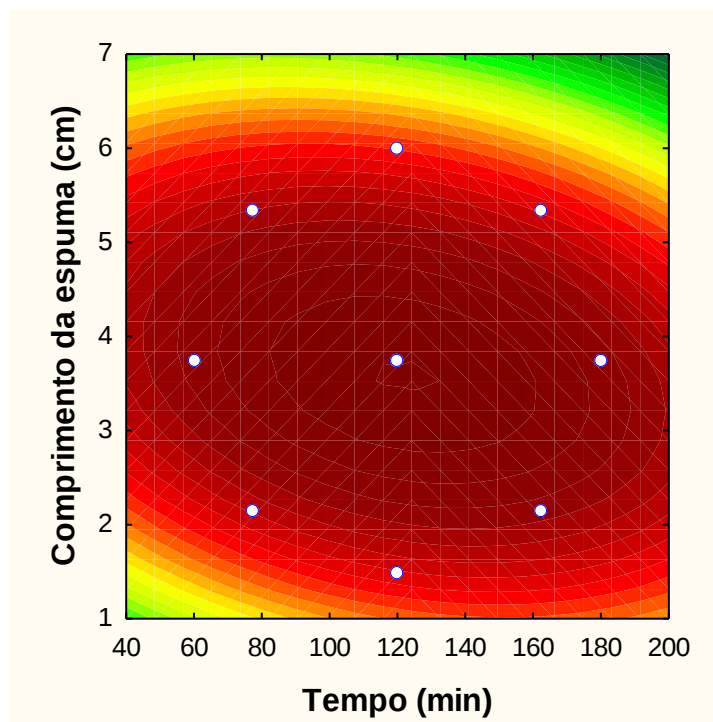


Figura 24 - Curva nível da superfície de resposta do planejamento composto central obtido para a intensidade efetiva no canal vermelho (I_R) do azul de metileno em função do tempo de agitação e do comprimento da espuma de poliuretano.

Fonte: Autor

Ao analisar os gráficos é possível obter a combinação de variáveis ótimas do planejamento composto central, ponto esse que se localiza no centro do gráfico, na região com intensidade maior. Geralmente é necessário realizar mudanças nos valores das variáveis para se adaptar aos resultados obtidos, mas nesse caso, valores que já se encontravam na região central da curva de nível da superfície foram utilizados no experimento, dessa maneira, a combinação de valores ótimos que será utilizado para a realização de todas as análises restantes, é de uma agitação por 120 minutos e de um comprimento da espuma de 3,75 cm.

Pelos resultados obtidos conclui-se que um tempo muito baixo não é suficiente para que a extração do par iônico nesses condições experimentais ocorresse, e que um tempo acima de 120 minutos prejudica a extração levando à dessorção do par iônico da espuma de poliuretano.

Em relação ao comprimento da espuma, um tamanho menor não é suficiente para adsorver todo par iônico, pela área superficial de contato com a solução ser muito pequena, e uma espuma com dimensão maior dificulta a

agitação em solução, impedindo um contato maior da espuma com a solução, logo a extração. A espuma com 3,75 cm não possui toda a superfície preenchida pelo par iônico, ao contrário dos valores menores, indicando que esse comprimento de espuma já possui uma área grande o suficiente para toda a extração, e permitindo uma agitação em valores de frequência maiores o que ajuda na extração do par iônico.

4.4.5 Estabilidade do produto da reação

Antes da realização das curvas analíticas, foi necessário a realização do teste de estabilidade do azul de metileno em solução após a extração do par iônico.

Tabela 13 - Estudo da estabilidade do A.M em solução, após a extração do par iônico.

Tempo (min)	Absorbância em 665 nm	I_R
5	0,6423	0,1404
10	0,6398	0,1454
15	0,6419	0,1411
20	0,6434	0,1429
25	0,6411	0,1452
30	0,6404	0,1412
35	0,6431	0,1425
40	0,6461	0,1432
45	0,6415	0,1411
50	0,6419	0,1442
55	0,6442	0,1434
60	0,6410	0,1425
70	0,6401	0,1439
80	0,6412	0,1417
90	0,6433	0,1428
100	0,6441	0,1446
110	0,6417	0,1454
120	0,6441	0,1418

Fonte: Autor

Como pode ser observado por meio dos gráficos representados a seguir, nas Figura 25 e 26, conclui-se que o corante catiônico que permanece em solução é estável durante 2 horas após a retirada do par iônico. Dessa maneira a leitura com o espectrofotômetro e a foto obtida da solução para a análise por imagem digital, foram procedimentos realizados em até 30 minutos após o término do procedimento de extração, e durante esse tempo a solução foi mantida em condições aonde não ocorria evaporação ou alguma outra interferência que pudesse prejudicar na sua estabilidade.

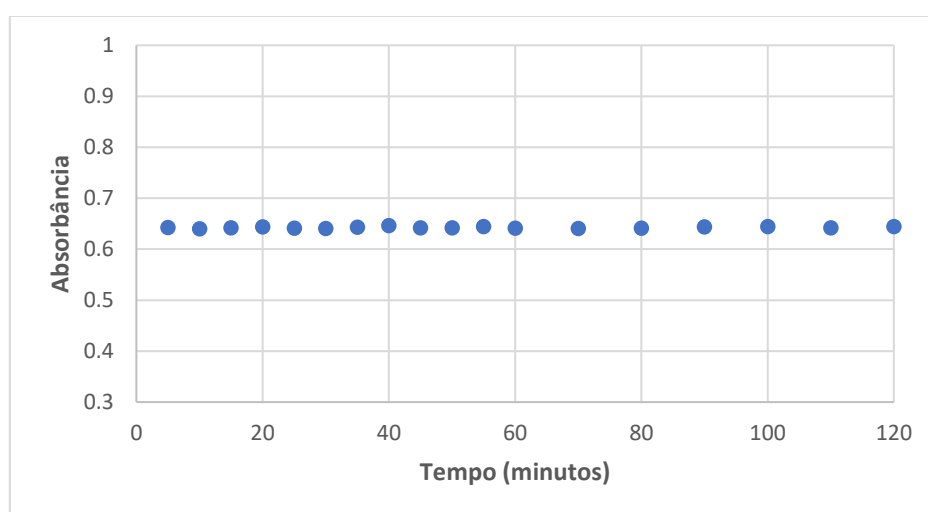


Figura 25- Estabilidade óptica para a intensidade de coloração do azul de metileno em solução pela espectrofotometria

Fonte: Autor

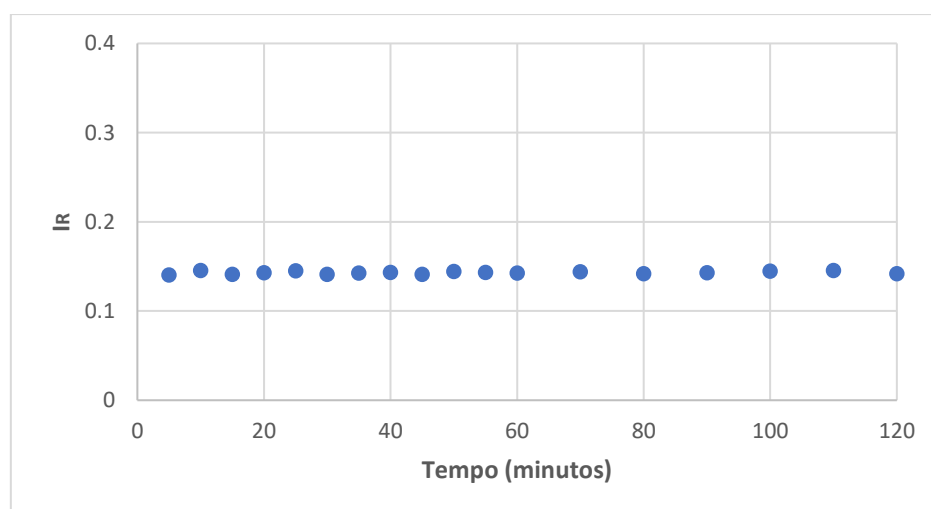


Figura 26 - Estabilidade óptica para a intensidade de coloração do azul de metileno em solução pela imagem digital.

Fonte: Autor

4.5 Figuras de mérito

A seguir são apresentadas as figuras de mérito da metodologia proposta que incluem curva analítica, repetibilidade e limites de detecção e quantificação.

4.5.1 *Curvas analíticas e repetibilidade intra e inter-dia*

Para se dar início aos procedimentos de quantificação do surfactante aniônico em amostras de matéria-primas e amostras comerciais, antes é necessário elaborar uma curva analítica para determinar os valores de resposta dos métodos de detecção em relação às concentrações dos reagentes.

Para isso foi construída uma curva analítica da concentração de SDS em função da intensidade efetiva no canal vermelho (A_R) para a imagem digital, e uma curva analítica da concentração de SDS em função da absorbância no comprimento de onda de 665 nm para a espectrofotometria UV-VIS. Na Figura 27 e 28 estão representados os dados obtidos juntamente com a reta de regressão linear que é descrita pela equação $A_R = 2,54 \times 10^{-3} C_{SDS} + 4,35 \times 10^{-3}$, com coeficiente de correlação igual a 0,990, para a imagem digital, e $A_{665nm} = 6,17 \times 10^{-3} C_{SDS} + 4,39 \times 10^{-3}$ com $R^2 = 0,992$ para a espectrofotometria, indicando uma boa linearidade dos pontos para os dois métodos. Os pontos da curva representam a média de três replicatas.

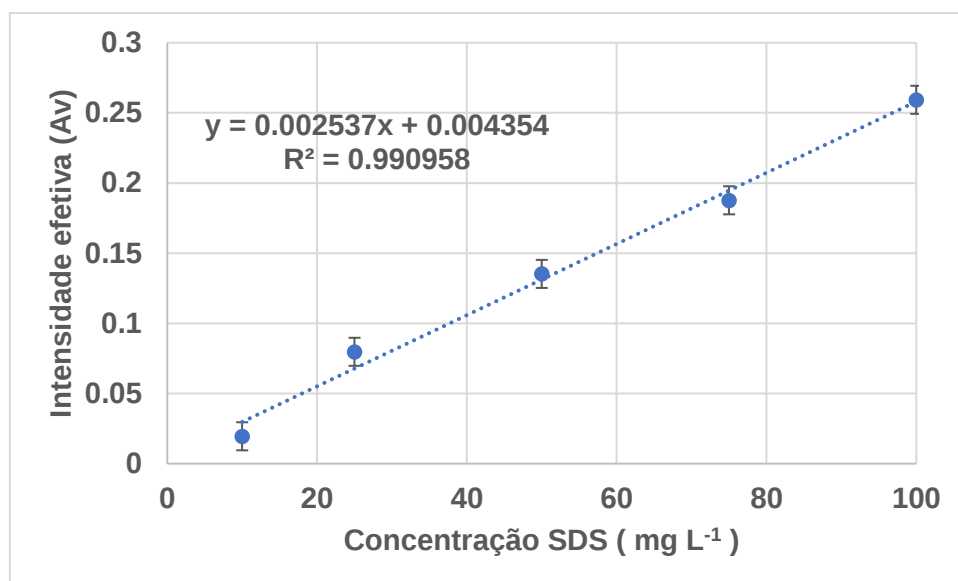


Figura 27 - Curva analítica para a leitura no canal vermelho para o método de detecção por imagem digital, relacionando a intensidade efetiva nesse canal com a concentração de SDS (n=3).

Fonte: Autor

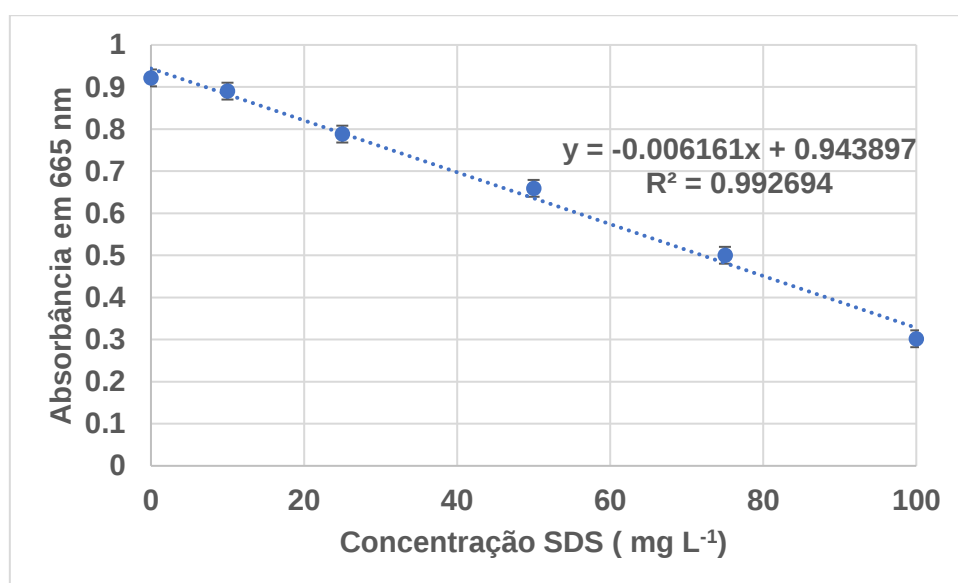


Figura 28 - Curva analítica para o método de detecção por espectrofotometria no comprimento de onda de 665 nm, relacionando a absorbância com a concentração de SDS (n=3)

Fonte: Autor

4.5.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados conforme determinados pela IUPAC (THOMPSON, 2002) e pelo INMETRO (INMETRO, 2020), tomando a medida dos desvio-padrão (SD) de dez medidas

do branco da reação que ocorria, dessa maneira os valores obtidos estão descritos na Tabela 14 para a imagem digital e na Tabela 15 para a espectrofotometria

Tabela 14 - Valores de LQ e LD para o método proposto para a detecção por imagem digital

	mol L⁻¹	mg L⁻¹
LQ	3,21 x 10 ⁻⁵	9,28
LD	9,40 x 10 ⁻⁶	2,71

Fonte: Autor

Tabela 15 - Valores de LQ e LD para o método proposto para a detecção por espectrofotometria.

	mol L⁻¹	mg L⁻¹
LQ	2,02 x 10 ⁻⁵	5,83
LD	6,05 x 10 ⁻⁶	1,74

Fonte: Autor

Ao realizar uma análise comparativa dos resultados obtidos com aqueles apresentados pelos métodos encontrados na literatura descritos na introdução, com foco naqueles em que há a utilização da extração e detecção pela espuma de poliuretano em conjunto com a imagem digital ou reflectância difusa, é possível observar que o método proposto é menos sensível do que os reportados, como demonstrado na Tabela 16.

Entretanto, é importante pontuar que os métodos possuem matrizes de estudo diferente. Os métodos comparativos possuem como matriz de estudo a água. Analisando o trabalho de Feiteira (FEITEIRA, 2015), tanto o limite de detecção quanto o limite de quantificação do método estão abaixo de 0,5 mg L⁻¹ que é o valor estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil (CONAMA), como limite tolerável de concentração de surfactantes aniônicos em águas. Os métodos de análise em água não teriam utilidade se não possuissem valores de LQ e LD abaixo dos valores máximos de regulamentação de surfactantes aniônicos em água, pois dessa forma os métodos não teriam eficiência ou relevância. É importante salientar, que cada país tem seu valor estabelecido pelo órgão nacional para limites de concentrações de surfactantes aniônicos em água.

O método proposto possui como matrizes de estudo os produtos de higiene pessoal, que em suas formulações contém concentrações maiores de surfactantes aniônicos do que aquelas apresentadas em águas. Os cosméticos utilizados possuem concentrações na formulação entre 34 – 27 % (m/m) de um padrão 25 - 27 % (m/m) de surfactante aniônico, dessa forma é preciso realizar diluições para o procedimento de análise, não sendo necessário valores de LQ e LD menores, já que o método é passível de ajuste para a faixa de trabalho com a diluição.

Portanto, embora menos sensível quando comparado aos métodos mencionados, o método proposto possui sensibilidade adequada para análise das amostras em estudo.

Tabela 16 - Comparação entre os limites de detecção e quantificação do método proposto com os métodos encontrados na literatura

Método	LQ (mg L⁻¹)	LD (mg L⁻¹)
Proposto		
Espectrofotometria UV-VIS	5,83	1,74
Imagem Digital	9,28	2,71
Reflectância difusa (DOLENKO, 2013)	----- Menor leitura descrita no artigo 0,04	-----
Imagem digital (FEITEIRA, 2015)	0,14	0,04
Imagem digital (Vongboot, 2018)	----- Menor leitura descrita no artigo 0,6 ± 0,1	-----

Fonte: Autor

4.5.3 Repetibilidade

Para definir se a curva possui repetibilidade foram realizados ensaios de repetibilidade intra-dia e inter-dias. Para isso foram calculados os desvios padrões relativos (% RSD) para todos os pontos da curva analítica. As Tabelas

17 e 18 representam os ensaios de repetibilidades intra-dia e inter-dias. Os valores obtidos por meio do espectrofotômetro são excelentes e todos são menores que 5 %, o que não diminui a importância dos valores obtidos pelo método de imagem digital que possui valores ótimos abaixo de 10 % indicando que o método proposto para os dois procedimentos de detecção é repetitivo.

Tabela 17 - Resultado da repetibilidade intra-dia e inter-dia para a detecção por imagem digital (n=3)

Concentração (mg L⁻¹)	% RSD Intra-dia	% RSD Inter-dias
10	8,4	9,1
25	7,6	7,6
50	6,4	7,4
75	5,9	6,5
100	4,2	5,0

Fonte: Autor

Tabela 18 - Resultado da repetibilidade intra-dia e inter-dia para a detecção por espectrofotometria (n=3)

Concentração (mg L⁻¹)	%RSD Intra-dia	% RSD Inter-dias
10	0,83	1,4
25	0,66	1,5
50	1,00	1,9
75	1,03	3,2
100	1,3	2,5

Fonte: Autor

4.6 Reutilização da espuma de poliuretano

Após retirar a espuma de poliuretano da solução de trabalho, ocorreu a sua secagem com o auxílio de um papel de filtro. Após a sua secagem a espuma foi adicionada em um béquer 50,0 mL contendo etanol em quantidade o suficiente para que toda a espuma fosse submersa, 30,00 mL. Foi mantida a agitação por 10 minutos. Observou-se que o par iônico era extraído para o meio

contendo o etanol. A espuma foi novamente seca, e foi realizado com a mesma espuma novos procedimentos de extração do par iônico do meio aquoso em uma nova solução. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Estudo de recuperação da espuma de poliuretano através de novos procedimentos de extração do par iônico

Experimento	Absorbância em 665 nm	I _R
1	0,6492	0,1474
2	0,6466	0,1498
3	0,6415	0,1523
4	0,6428	0,1519
5	0,6389	0,1552
6	0,6129	0,1632
7	0,4398	0,2582

Fonte: Autor

É possível observar por meio dos resultados obtidos, que uma mesma espuma de poliuretano pode ser reutilizada 6 vezes para procedimentos quantitativos sem a alteração significativa de dados obtidos, o par iônico continua sendo extraído sem alterações da solução aquosa. Acima dessa quantidade de uso a espuma começa a perder a sua eficiência.

4.7 Aplicação da metodologia proposta

A aplicação da metodologia proposta foi feita em amostras de matéria-prima de surfactantes aniônicos, amostras preparadas em laboratório de *shower gel* e em amostras comerciais de *shower gel* e sabonetes líquidos, por testes de interferência da matriz e também pela comparação estatística dos resultados obtidos pelo método proposto com os resultados obtidos através do método oficial (APHA, AWWA, WEF, 2012).

4.7.1 Adição de padrão e recuperação

Para avaliar a interferência da matriz na determinação dos analitos, foram realizados testes de adição de padrão e recuperação que consistem em fortificar a matriz com quantidades conhecidas de padrão e, ao término das análises, é calculada a quantidade de padrão que se recupera.

No presente trabalho foram utilizados dois tipos de matriz para a avaliação dos interferentes: *shower gel* e sabonete líquido. Em cada uma delas foram feitas fortificações variando de 50 % até 200 % de cada um dos analitos determinados em amostras com concentração de $0,0250 \text{ g L}^{-1}$ ($25,00 \text{ mg L}^{-1}$).

Os testes foram realizados com o *shower gel* produzido em laboratório e em produtos comerciais com diferentes composições. Os resultados estão apresentados abaixo nas Tabelas 20 e 21 para a amostra de *shower gel* elaborada em laboratório, e nas Tabelas 22 a 25 para a amostra comercial de *shower gel*. Nas Tabelas 26 a 29 estão apresentados os resultados para as amostras de sabonetes líquidos comerciais, com todos os resultados apresentados em triplicata.

4.7.1.1 Amostra elaborada em laboratório de shower gel

Tabela 20 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra de *shower gel* por espectrofotometria (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L^{-1})	Concentração encontrada (mg L^{-1})	Recuperação (%)
50	37,50	$37,50 \pm 0,71$	$100,00 \pm 1,89$
100	50,00	$49,69 \pm 0,36$	$99,39 \pm 0,72$
150	62,50	$62,54 \pm 0,51$	$100,06 \pm 0,81$
200	75,00	$74,42 \pm 0,42$	$99,22 \pm 0,56$

Fonte: Autor

Tabela 21 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra de *shower gel* por imagem digital (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	37,12 ± 0,67	98,99 ± 1,79
100	50,00	49,52 ± 0,52	99,04 ± 1,04
150	62,50	62,07 ± 0,73	99,31 ± 1,17
200	75,00	74,10 ± 0,61	98,80 ± 0,81

Fonte: Autor

4.7.1.2 Amostra comercial de shower gel

- Amostra E:

Tabela 22 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra E de *shower gel* comercial por espectrofotometria (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	38,50 ± 0,08	102,66 ± 0,21
100	50,00	50,70 ± 0,13	101,40 ± 0,26
150	62,50	62,67 ± 0,11	100,27 ± 0,17
200	75,00	74,52 ± 0,19	99,36 ± 0,25

Fonte: Autor

Tabela 23 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra E de *shower gel* comercial por imagem digital (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	38,32 ± 0,59	102,18 ± 1,58
100	50,00	50,34 ± 0,73	100,68 ± 1,46
150	62,50	63,41 ± 0,87	101,46 ± 1,39
200	75,00	74,22 ± 0,91	98,96 ± 1,21

Fonte: Autor

- Amostra F:

Tabela 24 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra F de *shower gel* comercial por espectrofotometria (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,35 ± 0,87	96,93 ± 2,32
100	50,00	51,20 ± 0,18	102,40 ± 0,36
150	62,50	61,98 ± 0,28	99,17 ± 0,45
200	75,00	73,81 ± 1,29	98,41 ± 1,74

Fonte: Autor

Tabela 25- Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra F de *shower gel* comercial por imagem digital (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,68 ± 0,52	97,81 ± 1,39
100	50,00	51,01 ± 0,81	103,02 ± 1,62
150	62,50	62,71 ± 0,68	100,37 ± 1,09
200	75,00	73,69 ± 1,11	98,25 ± 1,48

Fonte: Autor

4.7.1.3 Amostras comerciais de sabonetes líquidos

- Amostra G:

Tabela 26 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra G de sabonete líquido comercial por espectrofotometria (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,51 ± 0,31	97,36 ± 0,83
100	50,00	49,19 ± 0,36	98,38 ± 0,73
150	62,50	62,64 ± 0,51	100,22 ± 0,82
200	75,00	74,11 ± 0,42	98,81 ± 0,56

Fonte: Autor

Tabela 27 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para amostra G de sabonete líquido comercial por imagem digital (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,32 ± 0,72	96,85 ± 1,92
100	50,00	49,03 ± 0,66	98,06 ± 1,32
150	62,50	62,44 ± 0,89	99,90 ± 1,42
200	75,00	73,95 ± 0,92	98,60 ± 1,22

Fonte: Autor

- Amostra H:

Tabela 28 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para a amostra H de sabonete líquido comercial por espectrofotometria (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,12 ± 0,32	96,32 ± 0,85
100	50,00	48,71 ± 0,94	97,42 ± 1,88
150	62,50	61,45 ± 1,12	98,32 ± 1,80
200	75,00	73,47 ± 1,42	97,96 ± 1,89

Fonte: Autor

Tabela 29 - Resultados para os testes de adição de padrão e recuperação para surfactantes aniônicos para a amostra H de sabonete líquido comercial por imagem digital (n=3)

%	Concentração após adição de padrão (mg L ⁻¹)	Concentração encontrada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
50	37,50	36,28 ± 0,65	96,74 ± 1,73
100	50,00	48,83 ± 0,81	97,66 ± 1,62
150	62,50	62,01 ± 1,04	99,21 ± 1,66
200	75,00	73,92 ± 1,64	98,56 ± 2,18

Fonte: Autor

Por meio dos resultados apresentados é possível afirmar que nenhuma das matrizes analisadas, *shower gel* ou sabonete líquido, com as composições estudadas, interfere de maneira significativa na determinação de surfactantes aniônicos, uma vez que todos os resultados encontrados para as recuperações estão dentro da faixa estipulada de 90 – 107 % pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2012) para concentrações de analito de até 100 mg L⁻¹ para atividades relacionadas às determinações em áreas com temas de meio ambiente.

4.7.2 Metodologia comparativa

Para a comparação da metodologia proposta com a metodologia oficial, antes é necessária a construção da curva analítica pelo método oficial, que foi utilizada para a determinação do estudo de exatidão. Foram utilizadas concentrações que cobriram a faixa linear de 0,8 até 1,8 mg L⁻¹. Na Figura 29, os dados obtidos estão demonstrados com a reta de regressão linear que é

descrita pela equação $A = 2,09 \times 10^{-1} C_{\text{SDS}} + 7,11 \times 10^{-2}$ com $R^2 = 0,994$ indicando uma boa linearidade dos dados, como o método é comparativo não há a necessidade da realização de curva intra e inter-dias, pois já é um método validado.

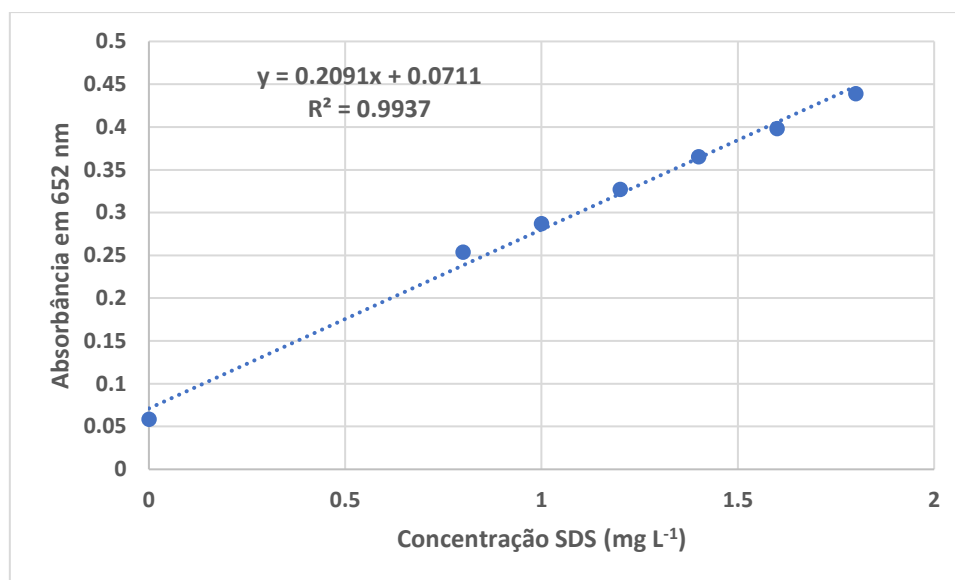


Figura 29 - Curva analítica para o método oficial, relacionando a absorbância da solução de A.M no comprimento de onda de 652 nm com a concentração de SDS (n=3)

Fonte: Autor

4.7.3 Comparação dos resultados obtidos pelas duas metodologias

Ao término de todos os procedimentos de otimização e da obtenção das curvas analíticas necessárias para as determinações de concentração nas amostras, deu-se início às comparações das médias obtidas pela metodologia proposta e pela metodologia oficial por meio do teste estatístico de t de Student, no qual será verificado se ambas as médias são estatisticamente equivalentes, o que valida o método proposto.

Como foram realizadas três replicatas para cada uma das determinações realizadas, o valor tabelado do t de Student é 4,303 para intervalo de confiança de 95 % e 4 graus de liberdade, para que um valor seja considerado estatisticamente equivalente a outro, o teste t de Student deve apresentar, em módulo, valor igual ou inferior ao valor tabelado.

Nas Tabelas 30 e 31 a seguir tem-se a comparação entre as médias obtidas em cada uma das metodologias para determinação de surfactantes

aniônicos, sendo que na Tabela 30 são apresentados os dados para a imagem digital e na Tabela 31 os dados para a espectrofotometria.

Tabela 30 - teste t de Student e teste F para determinação de surfactantes aniônicos em diversas matrizes para imagem digital (n=3)

Amostra (n = 3)	Concentração de SLES		F _{calc}	t _{calc}
	Deteccão por imagem digital (m/m %)	Método comparativo (m/m %)		
A ^a	25,98 ± 0,14	26,04 ± 0,24	3,34	0,37
B ^a	26,09 ± 0,18	26,30 ± 0,25	3,85	1,18
C ^b	31,52 ± 0,25	31,73 ± 0,17	3,92	1,20
D ^b	25,87 ± 0,15	25,92 ± 0,17	1,24	0,38
E ^b	31,98 ± 0,27	32,15 ± 0,17	2,52	0,92
F ^b	30,10 ± 0,50	30,40 ± 0,30	2,77	0,89
G ^b	33,46 ± 0,31	33,62 ± 0,18	2,96	0,77
H ^b	32,82 ± 0,42	33,12 ± 0,21	4,00	1,11

a = Valores relacionados ao título de 25 – 27 % das amostras de matéria-prima estudada de lauril éter sulfato de sódio. b = Valores relacionados a % m/m da matéria-prima que possui título entre 25 % - 27 %.

t_{tabelado} = 4,303 para intervalo de confiança de 95 % e gl = 4

F_{tabelado} = 9,28 para intervalo de confiança de 95% e n = 3 e n = 3

Fonte: Autor

Tabela 31 - Teste t de Student para determinação de surfactantes aniônicos em diversas matrizes por espectrofotometria (n=3)

Amostra (n = 3)	Concentração de SLES		F _{calc}	t _{calc}
	Deteccão por espectrofotometria (m/m %)	Método comparativo (m/m %)		
A ^a	25,83 ± 0,39	26,04 ± 0,26	2,53	0,41
B ^a	26,21 ± 0,31	26,30 ± 0,25	1,27	0,39
C ^b	31,48 ± 0,35	31,73 ± 0,17	3,63	1,13
D ^b	25,98 ± 0,16	25,92 ± 0,17	1,45	0,45
E ^b	32,34 ± 0,22	32,15 ± 0,17	1,67	1,18
F ^b	29,99 ± 0,62	30,40 ± 0,30	4,27	1,03
G ^b	33,54 ± 0,20	33,62 ± 0,18	1,23	0,51
H ^b	33,06 ± 0,13	33,12 ± 0,21	2,61	0,42

a = Valores relacionados ao título de 25 – 27 % das amostras de matéria-prima estudada de lauril éter sulfato de sódio. b = Valores relacionados a % m/m da matéria-prima que possui título entre 25 % - 27 %.

t_{tabelado} = 4,303 para intervalo de confiança de 95 % e n = 4

F_{tabelado} = 9,28 para intervalo de confiança de 95% e n = 3 e n = 3

Fonte: Autor

Os valores de t calculado são, em módulo, menores que os valores de t tabelado. Dessa maneira, é possível afirmar que as quantidades de surfactantes

aniônicos encontradas pela metodologia comparativa e pela metodologia proposta não diferem de maneira significativa entre si.

E considerando que o F_{critico} para $N = 3$ no denominador e $N = 3$ no numerador é igual a 9,28 com 95 %, os valores de $F_{\text{calculado}}$ são menores que o $F_{\text{crítico}}$, logo pode-se dizer que existe homocedasticidade das amostras, seus desvios padrões possuem valores muito próximos.

Como é possível observar os resultados encontrados pela metodologia proposta por ambos os métodos de detecção não apresentam diferença estatística significativa quando comparados com a metodologia oficial. Entretanto na metodologia proposta não há a utilização de solventes orgânicos em nenhuma etapa do procedimento.

Além disso, os equipamentos utilizados para a detecção por imagem digital são somente o agitador magnético e um telefone celular, sendo significativamente mais econômico que o método oficial e outras metodologias encontradas na literatura e também o método é simples, rápido e de fácil aplicação sem necessidade de pré-tratamentos para os objetivos apresentados.

Comparando com as metodologias que utilizam a imagem digital encontradas na literatura (FEITEIRA, 2015; VONGBOOT, 2018), o método apresentou resultados melhores de recuperação. É possível explicar essa melhor recuperação em testes com amostras devido à leitura da intensidade de coloração na própria solução, ao contrário dos métodos encontrados que possuem a leitura na espuma de poliuretano. Como foi estudado ao longo do desenvolvimento do método, a adsorção na espuma de poliuretano pode não ser totalmente homogênea, mesmo com todos os aparatos desenvolvidos nesses procedimentos, a leitura em solução continua sendo mais uniforme. Outro ponto de importante destaque é que esses métodos se limitam a leituras em amostras de águas, enquanto o método desenvolvido nesse trabalho utilizou complexas matrizes comerciais de produtos de higiene pessoal para determinação de surfactantes aniônicos. Adicionalmente, cabe destacar que o uso da espuma de poliuretano além de apresentar baixo custo, é reutilizável por várias vezes, bastando um simples tratamento de imersão da mesma em etanol.

Em consonância com os objetivos iniciais, a metodologia apresentada possuía a intenção de seguir a filosofia da química verde. Sendo assim, será

discutido como o método proposto seguiu esses princípios, na Tabela 29, e como é superior ao método comparativo em relação aos 12 princípios.

1. Prevenção: Como há a produção reduzida de resíduos poucos tóxicos, como a espuma de poliuretano que poderá ser reutilizada para novos procedimentos já que o par iônico pode ser removido da EPU e pode ser tratada para reciclagem, o A.M e etanol contendo o par iônico serão tratados de formas corretas, o método possui uma aceitação muito melhor que o método comparativo nesse quesito.

2. Economia de átomos: O procedimento envolve a formação de um par iônico que utiliza os surfactantes aniônicos e o azul de metileno que é adsorvido pela espuma de poliuretano, logo todos os reagentes utilizados são necessários na reação não existindo desperdício de átomos.

3. Síntese de compostos de menor toxicidade: Não há a utilização de solvente orgânico, substituído por um procedimento que não gera toxicidade ao operador e nem ao meio ambiente, já que o descarte é correto e mais simples de ser realizado em comparação com o clorofórmio.

4. Desenho de produtos seguros: O par iônico formado, é menos reativo que as formas isoladas dos reagentes já que seus sítios ativos são ocupados em reação.

5. Solventes e auxiliares mais seguros: Não há utilização de solventes além da água deionizada.

6. Busca pela eficiência energética: O procedimento é realizado em temperaturas monitoradas, sem uso de ambientes extremos de pH e com uso mínimo de energia, somente com agitação magnética.

7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima: Polímeros como o poliuretano podem ser reutilizados após a retirada do par iônico, fornecendo uma grande quantidade de determinações com um único pedaço de espuma.

8. Evitar a formação de derivados: Não há a formação de derivados

9. Catálise: Não é necessário o uso de catalisadores já que a reação já é rápida e seria contra os outros princípios o uso de um reagente desnecessário em uma reação que já possui uma redução de tempo e etapas.

10. Desenho para a degradação: Todos os resíduos utilizados no trabalho foram descartados de forma correta, seguindo as normas de descarte de resíduos do Instituto de Química – UNESP.

11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição: O controle do processo e seu monitoramento é simples, sendo que o procedimento necessita somente de um equipamento de fácil manuseio.

12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: Os riscos químicos são mínimos.

Tabela 32 - Comparação dos 12 princípios da filosofia da Química Verde para a metodologia proposta e a metodologia oficial.

Princípio Química Verde	Método proposto	Método oficial	Método com melhores resultados segundo a filosofia
1	Espuma de poliuretano reutilizável	Solvente organoclorado	Método proposto
2	Reação direta	Utilização de álcool isopropílico, e solução de limpeza.	Método proposto
3	Não há produtos tóxicos	Uso de clorofórmio	Método proposto
4	O par iônico formado é estável na espuma de poliuretano	A toxicidade dos reagentes e do produto final é igual	Método proposto
5	Uso de água deionizada como solvente	Uso de solvente organoclorado tóxico	Método proposto
6	Não há uso de ambientes extremos de pH ou temperatura.	Não há uso de ambientes extremos de pH ou temperatura	-
7	Polímeros podem ser facilmente reciclados	Solventes orgânicos precisam de um grande tratamento para reutilização	Método proposto
8	Sem uso de reagentes para derivatização	Uso de álcool isopropílico	Método proposto
9	Sem uso de catalisadores	Sem uso de catalisadores	-
10	Não há toxicidade dos produtos gerados	Solventes orgânicos são tóxicos	Método proposto
11	É de fácil controle	É de mais difícil controle já que solventes orgânicos podem reagir com outros elementos na amostra e liberar gases	Método proposto
12	Não há substâncias perigosas	Solventes orgânicos são perigosos ao operador e ao meio ambientes	Método proposto

Fonte: Autor

Sendo apresentados os 12 princípios, o objetivo inicial de uma nova metodologia limpa foi alcançado com resultados acima das expectativas iniciais considerando os resultados superiores ao da metodologia oficial em 10 dos 12 princípios.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que foi desenvolvida uma nova metodologia para determinação de surfactantes aniônicos em amostras de matéria-prima de surfactantes aniônicos e comerciais de *shower gel* e sabonete líquido, utilizando a espuma de poliuretano para adsorção do par iônico formado entre o LES ou SDS e o A.M em solução aquosa com detecção por imagem digital e espectrofotometria. O método desenvolvido foi aplicado com sucesso em amostras comerciais.

A espuma de poliuretano diminuiu significativamente as etapas de reações necessárias além de eliminar totalmente o uso de solventes organoclorados, tornando o processo mais simples e ecologicamente correto.

A detecção por imagem digital permite a substituição de equipamentos de altos custos durante o procedimento de detecção, já que é necessário somente um telefone celular ou uma máquina fotográfica para a obtenção da foto e o uso do Software livre gratuito Image J para o tratamento das fotos pelos canais RGB, fazendo que o método possua vantagem nesse quesito em relação aos diferentes métodos descritos na literatura, e mesmo em relação aos métodos que utilizam a imagem digital apresentados na literatura que se limitam à determinação em amostras de água, o método proposto se mostrou vantajoso pela aplicação em amostras complexas e recuperação muito satisfatória obtida.

Os testes de adição de padrão e recuperação mostraram que as matrizes utilizadas durante os procedimentos não influenciaram de maneira significativa na determinação de analitos.

Os resultados obtidos pela metodologia proposta foram comparados com os resultados obtidos pelo método oficial de determinação de surfactantes descrito em literatura, o teste estatístico realizado permite afirmar que os resultados são estatisticamente equivalentes.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como observado durante e ao término do desenvolvimento da metodologia é possível aplicar o método para a detecção de surfactantes em diversas matrizes e essas matrizes não necessitam de pré-tratamento, e sendo o procedimento aqui exposto de fácil automação, futuramente pretende-se explorar esse potencial de automação do procedimento para que logo após a extração do par iônico já seja determinado a concentração de surfactante em solução e também a sua utilização para determinação de concentrações de surfactantes aniônicos em amostras de efluentes.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. **Panorama do Setor de HPPC**. Disponível em: <<https://institutoabihpec.org.br/sobre-o-instituto-abihpec/>>. Acesso em: 19 jun. 2020.
- ADAMSON, W. A.; GAST, P. **Physical Chemistry of Surfaces**. John Wiley & Sons. 1997.
- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status and future challengers of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 686-694, 2002.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). AOAC Official methods of analysis. **Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis**. Washington: AOAC, 2002.
- ASEFA, T.; DUNCAN, C. T.; SHARMA, K. K. Recent advances in Nanostructured Chemical sensors and Biosensors. **ANALYST**, v. 134, p. 1980-1990, 2009.
- ATKINS, P. W.; LORRETA, J. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambientes**. Bookman, v. 3, 2006.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. American Public Health Association, 22ed, Washington, 2012.
- BEHERA, P. K.; MOHAPATRA, S.; PATEL, S. Dye–surfactant interaction: Solubilization of styryl pyridinium dyes of varying alkyl chain in alfa-olefinic sulfonate and linear alkyl benzene sulfonate solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169(3), p. 253-260, 2015.
- BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Potencial diversificação da indústria química Brasileira, Relatório 4: Tensoativos. Chamada Pública BNDES/FEP nº3/2011**. Rio de Janeiro, RJ, 2014. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 19 jun. 2020.
- BOWEN, H. J. M.; **Journal of the chemistry society A**, v. 7, p. 1082, 1970.
- BRITANNICA. **The editors of Encyclopedia Britannica**. Castor Oil. Disponível em: <<https://www.britannica.com/topic/castor-oil>>. Acesso em: 19 jun. 2020.
- CAMPOS-GARCIA, J.; ESTEVE, A.; VAZQUEZ-DUHALT, R.; RAMON, J. L.; SOBEÓN-CHÁVEZ, G.; **Applied Environmental Mícron**, v. 65, p. 3730, 1999.

CRESPO, G. A.; MACHO, S.; RIUS, F. X. Ion-Selective Electrodes Using Carbon Nanotubes as Ion-to-Electron Transducers. **Analytical Chemistry**, v.80, p. 1316-1322, 2008.

CROSS, J. Anionic Surfactants Chemical Analysis. **Surfactant science series**. Marcel Dekker, v. 8, 1977.

CRQ4. Conselho Regional de Química – IV Região. Disponível em: <<https://www.crq4.org.br/cosmeticosleiamais2>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Blucher, p. 49, 2011.

DANDARA, M.; **Prospecção tecnológica no setor de tensoativos na indústria de cosméticos, 2013**. Trabalho de conclusão de curso, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

DE SOUZA, A.; KLARA, V. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham. **Química nova**, v. 26, p. 595-601, 2003.

EUROPEAN, Commision. **The EU Cosmetic Directive 76/768/EEC. 2005** Disponível em: <http://europa.eu.int/comm/enterprise/cosmetics/html/consolidated_dir.htm>. Acesso em: 19 jun. 2020.

FEITEIRA, N. F.; CASSELLA, J. R.; PACHECO, F. W.; DOS REIS, T. G.; Solventless determination of total anionic surfactants in waters using polyurethane foam as support and analysis of digital images. **Microchemical Journal**, v. 119, p. 44–50, 2015.

FOUSKAKI, M.; CHANJOTAKIS, N. Fullerene-Based Electrochemical Buffer Layer for Ion-Selective Electrodes. **Analyst**, v. 133, p. 1072-1075, 2008.

GALOVIC, O.; et al. Potenciometric Titration of Micromolar Levels of Anionic Surfactants in Model effluents Using a Sensitive Potenciometric Sensor. **International Journal of Electrochemistry Science**, v. 7, p. 1522-1531, 2012.

GONÇALVES, E. et al. Divulgação técnica tensoativos biodegradáveis. **Gestão em Foco**, n. 7, p. 252–262, 2015

HELENIUS A & SIMONS K. Solubilization of membranes by detergents. **Biochimica Biophysica Acta**, v. 415, p. 29-79, 1975.

HIEMENZ, C. P.; RAJAGOPALAN, R.; **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. Marcel Dekker. Chap. 10, 1997.

Hill, J. W.; Petrucci, R. H.; **General Chemistry, Instructor's Edition**. Prentice Hall: New Jersey, p. 287, 1996.

IBOPE. **Media-Monitor Evolution – ME1612TOTALPTVSH**, 2017.

IDOUHAR, M.; TAZEROUTI, A. Spectrophotometric determination of cationic surfactants using patent blue V: Application to the wastewater industry in Algiers. **Journal of surfactants and detergents**, v. 11(4), p. 263-267, 2008.

INMETRO, **DOQ-CGCRE-008**. Revisão 09. Jun. 2020.

IVANKOVIĆ, T.; HRENOVIĆ, J. Surfactants in the environment. **Arhiv za higijenu rada i toksikologiju**, v. 61, n. 1, p. 95–110, 2010

JANA, A; RAJAVENII, S. Studies on the molecular interaction of phenazine dyes with Triton X-100. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60(8-9), n. 2093-2097, 2004.

JONSSON, B.; LINDUAN, B.; HOLRUBERG, K.; KRONBERG, B. **Surfactantes and polymers in aqueous solution**. 1997.

JOZANOVIC, M.; et al. Potentiometric Sensors for the Determination of Anionic Surfactants – A Review, Critical. **Analytical Chemistry**, 2019.

JURADO, E.; et al. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. **CHEMOSPHERE**, v. 65(2), p. 278-285, 2006.

KARAÇETIN, G.; SIVRIKAYA, S.; IMAMOGLU, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 270-276, 2014.

KHAMIS, M.; BULOS, B.; JUMEAN, F.; MANASSRA, A.; Azo dyes interactions with surfactants. Determination of the critical micelle concentration from acid-base equilibrium. **Dyes and Pigments**, v. 66(3), p. 179–183, 2005

KROWSCHWITZ, J. I. et al. **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4th ed. John Wiley & Sons: New York, v. 1, p. 1025, 1991

KULAPIN, A. I.; ARINUSHKINA, T. V. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 55, p. 1096, 2000.

KUMAR, H.; KATAL, A.; Thermodynamic analysis of micelles formation of anionic surfactant SDS in the presence of aqueous and aqueous solution of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Journal of Physical Organic Chemistry**, e.4199, 2021.

LABSYNTH. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos do lauril éter sulfato de sódio**. Disponível em:

<<http://downloads.labsynth.com.br/FISPQ/rv2012/FISPQ-%20Lauril%20Eter%20Sulfato%20de%20Sodio.pdf>>. Acesso em: 20/08/2020

LIU, X.; POHL, C.; WEISS, J. **Journal of Chromatography A**, v. 1118, p. 29, 2006.

MADUNIC-CACIC, D.; SAK-BOSNAR, M.; MATESIC-PAU. C.; A New Anionic Surfactant-Sensitive Potentiometric Sensor with a Highly Lipophilic Electroactive Material. **International Journal of Electrochemistry Science**, v. 6, p. 240-253, 2011.

MARTÍNEZ, S.; CABALLOS, A.; EREMIN, P. HENS, G. **Analytica Chimica Acta**, v. 553, p. 93, 2005.

MERLI, D.; et al. E. Effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by microvolume UV-VIS spectrophotometric determination of surfactants in water. **Environment Chemistry/Technology**, v. 99, p. 613-623, 2016.

MORI, M.; CASSELLA, R.; Estudo da sorção do corante catiônico violeta de cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química nova**, v. 32, p.8, 2009.

MULQUEEN, P.; **Advances Colloids Interface Science**, v. 106, p. 83, 2003.

MYERS, D. Surfactant Science and Technology. 3rd. ed. Hoboken: **John Wiley & Sons**, 2006.

NAIR, L. M.; SAARI-NORDHAUD, J. **Journal of Chromatography A**, v. 804, p. 223, 1998.

OXTOBY, D. W.; NACHTRIEB, N. H.; Freeman, W. A.; **Chemistry, Science of Change**. Saunders College Public: Philadelphia, v.24, 1990.

PAUN, I.; et al. Simultaneous Determination of Anionic, Amphoteric and Cationic Surfactants Mixtures in Surface Water. **National Research and Development Institute for Industrial Ecology ECOIND**, Bucharest, Romania, 2018.

PENTEADO, P.; OMAR, A.; SEOUD, EL.; CARVALHO, R. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica**. Dissertação - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PORTET, F. I.; TREINER, C. **Journal of Chromatography A**, v. 878, p. 99, 2000.

RAMACHADRAN, D. S.; HODSON, P. V.; KHAN, C. W.; LEE, K.; **Ecotoxicology and Environmental Safety Journal**. Elsevier, v. 59, p. 300, 2004.

RÁMON, M.; et al. Analytical Method for the determination of surfactants with Fluorescent activity, present in liquid effluents from textile Industries, by HPLC fluorescence. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**, v. 14(14), p. 1-10, 2017.

RIBEIRO, V **Compostos Tensoativos**. Disponível em:< <https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

ROSLAN, R.; et al. Surfactants in the sea-surface microlayer and their contribution to atmospheric aerosols around coastal area of the Malaysian peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60(9), p. 1584-1590, 2010.

RYABININ, V. V.; SHULGA. E. V.; PETUKHOVA, L. I. Determination of surfactants (leather glue) content in copper-nickel sulfate electrolyte in the electrolysis shop at the Copper plant. **Electrometallurgy**, 2015.

SALVADOR, A.; CHISVERT, A. **Analysis of Cosmetic Products**. Elsevier. 2007.

SAMARDZIC, M.; GALOVIC, O.; PETRUSIC, S.; SAK-BOSNAR, M. The Analysis of Anionic Surfactants in Effluents Using a DDATPB potentiometric Sensor, **International Journal of Electrochemistry Science**, v. 9, p. 6166-6181, 2014.

SAOUTER, E.; PITTINGER, C.; FEJEL, T.; **Ecotoxicology and Environmental safety**, v. 50, p 153, 2001.

SAR, S.; et al. Reliable technique for the determination of sodium dodecyl sulphate by cristal violet in relation to the effluents of Durg-Bhilai region. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 56(6), p. 1250-1256, 2009.

SCOTT, J. M.; JONES, M. N.; **Biochimica Biophysica Acta**, v. 1508, p. 235, 2000.

SHAW, J. D.; **Introdução da química dos coloides e de superfícies**. Edgard Blücher Ltda. 1975.

SINGER, M. M.; TJERDEMA, R. S.; **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 133, p. 185, 1993.

STEVEN, K. Global Surfactantes Relatório de mercado 2020 com posicionamento da indústria dos principais players. **THE CMYK DIGEST**. Disponível em: <<http://cmykdigest.com/30991/global-surfactantes-relatorio-de-mercado-2020-com-posicionamento-da-industria-dos-principais-players-akzonobel-air-products-and-chemicals-basf-se-clariant-ag-dupont/>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

SWISHER, R. D. Surfactant biodegradation. **New York: Marcel Dekker**, v. 18, p. 32, 1970.

THIEME, C.; **Industrial Inorganic Chemicals and Products - An Ullmanns' Encyclopedia**. Wiley-VCH: Weinheim, v. 5, p. 4389, 1998.

VENHUIS, S. H.; MEHRVAR, M. Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water. **International Journal of photoenergy**, v. 6, n. 3, p. 115-125, 2004.

VERGE, C.; MORENO, A.; BRAVO, J.; BERNA, J.L. **Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulphonate (LAS)**. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1749-1757, 2001.

VONGBOOT, M.; GRUDPAN, K.; WONGWILAI, W.; YEERUM, C. Green assay of anionic surfactant via ion-association with methylene blue sorbed on polyurethane foam monolithic rod and using a smartphone. **Talanta**, v. 190, p. 85-88, 2018.

WANG, J.; DU, Z.; WANG, W.; WUE, W. Ion-Selective- Electrode for Anionic Surfactants Using Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide-Sodium Dodecylsulfate as an Active Ionophore, **International Journal of Electrochemistry Science**, 2011.