UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

"CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA ETOXILADA FOSFATADA"

Dissertação de Mestrado

Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos Santos Orientador: Professor Fernando Galembeck

> Campinas, SP Dezembro de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Sa59c	Santos, Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos. Caracterização da glicerina etoxilada fosfatada / Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos Santos Campinas, SP: [s.n], 2007.
	Orientador: Fernando Galembeck.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Glicerina etoxilada fosfatada. 2. Fosfato de glicerina etoxilada. 3. Poli (oxietileno) fosfato. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Characterization of glycerin poly (ethyleneoxi) phosphate

Palavras-chaves em inglês: Glycerin poly (ethyleneoxi) phosphate, Glycereth phosphate, Poly (ethyleneoxi) phosphate

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Fernando Galembeck (orientador), Heliara Dalva Lopes Nascimento (CPTI), Watson Loh (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 03/12/2007

"O que distingue um cientista de um não-cientista é o fato de que o primeiro confessa imediatamente a própria ignorância. De fato, só à base dela é que surge seu desejo de conhecer. Se soubesse tudo não se colocaria nenhuma pergunta, não daria início a pesquisa nenhuma."

Heinz von Foerster

DEDICATÓRIA...

A Deus, luz do meu caminho sempre a me guiar...

Aos meus pais Pedro e Clarice que não mediram esforços para que eu chegasse aqui...

À minha irmã Maristela que sempre tinha um exemplo e uma palavra de ânimo nos momentos mais difíceis...

Ao meu marido querido Márcio por me amar e me aceitar como eu sou...

Ao meu filho Pedro, presente de Deus na minha vida, que sempre queria saber quanto faltava para terminar... Agradeço...

Ao Professor Fernando Galembeck pela orientação constante, pela paciência e pelo exemplo de amor à Ciência que pude vivenciar ao longo destes anos.

Ao Professor Fred que tanto me orientou e ajudou com os espectros de RMN.

Ao Professor Watson pelas aulas de surfactantes e pelas conversas sobre tensão superficial.

Aos amigos Sônia e Tiago do RMN.

Aos amigos da Oxiteno, sem os quais seria impossível concluir os experimentos: Gilberto, Laércio, Maria, Sherilin, Fábio, Marília, Raquel, Flávio, Adriana, Gláucia, Joelma, Felipe, Camila, Caroline, Daisy, Maria Rita, Rodrigo, Alexandra, Márcio e Ubiratan.

À minha amiga Heliara pelo incentivo desde o início.

À minha amiga Mônica por me incentivar e sempre vibrar comigo a cada conquista.

Às amigas: Heloísa, Márcia, Telma, Ana, Fernanda e Maria, por tantas ajudas importantes.

Ao amigo Ronaldo pela ajuda com as medidas de tensão superficial.

Ao amigo Rafael pela ajuda com os espectros de RMN.

Ao amigo Mery pela ajuda com os espectros de infravermelho.

Ao pessoal da CPG, em especial à Bel, sempre tão atenciosa e prestativa.

Aos amigos Professor Maurício Coutrim e Professor Horácio Moya pela disponibilidade em participar da banca.

À amiga Cris pela revisão e organização do trabalho.

À amiga Maria Silvia pela companhia sempre tão agradável nas viagens para Campinas.

À Oxiteno por ter incentivado este trabalho.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos Santos

Súmula curricular

Formação acadêmica

- Especialização Lato Sensu em Cosmetologia Faculdades Oswaldo Cruz 2003-2004
- Licenciatura Plena em Química Faculdades Oswaldo Cruz 1999
- Especialização Lato Sensu em Didática do Ensino Superior Faculdades Integradas Senador Fláquer 1997-1998
- Química Industrial Faculdades Oswaldo Cruz 1989-1992
- Técnico em Química ETWB – Escola Técnica Walter Belian 1985-1988

Histórico profissional

- Oxiteno Indústria e Comércio Pesquisadora Senior Pesquisadora Pleno Pesquisadora Júnior Técnica Sênior Técnica Pleno Técnica Júnior Início: 19/06/1990
- BASF Auxiliar técnica Período: 20/11/1988 a 16/06/1990

Idiomas

- Inglês avançado
- Espanhol básico

CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA ETOXILADA FOSFATADA

Dissertação de Mestrado de Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos Santos Orientador: Prof. Fernando Galembeck Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas C.P. 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP, Brasil

RESUMO

O uso de alguil fosfatos é bastante conhecido como emulsionantes em cosméticos. Assim como os alguil fosfatos, os compostos fosfatados derivados de surfactantes não iônicos também são bastante utilizados. Especialmente no setor cosmético, os alguil fosfatados são largamente utilizados devido sua característica de suavidade à pele e aos cabelos. O trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização da glicerina etoxilada fosfatada. Durante a etapa de obtenção optou-se por utilizar dois agentes fosfatantes largamente utilizados na obtenção de alquil fosfatos: pentóxido de fósforo e ácido polifosfórico. Na etapa de caracterização, utilizou-se técnicas de espectroscopia de infravermelho e de emissão atômica, cromatografia de troca iônica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e potenciometria. Foi possível determinar o rendimento da fosfatação, assim como identificar a presença de monoéster e ácido fosfórico em todas as amostras geradas. Diferente do que foi encontrado na literatura consultada, verificou-se que para glicerina etoxilada fosfatada, não existe a formação de quantidades equimolares de monoéster e diéster quando utilizado o pentóxido de fósforo como agente fosfatante, e que o ácido polifosfórico leva a um maior rendimento da fosfatação guando utilizada a relação molar 1:1, glicerina etoxilada: PPA. Durante caracterização foi avaliado а comportamento das amostras em solução aguosa em diferentes valores de pH, e concluiu-se que a glicerina etoxilada fosfatada não é um composto surfactante, pois não é capaz de reduzir a tensão superficial da água abaixo de 45mN/m guando solubilizada a 0,50% (m/m), o que justifica sua incapacidade de formar espuma. O sugere algumas aplicações glicerina trabalho para etoxilada fosfatada com base nas informações encontradas na literatura para álcoois graxos etoxilados fosfatados.

CHARACTERIZATION OF GLYCERIN POLY(ETHYLENEOXI) PHOSPHATE

Master Dissertation of Elvira Aparecida Sanches Bizarro dos Santos Advisor: Prof. Fernando Galembeck Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas C.P. 6154, CEP 13084-862, Campinas-SP, Brasil

ABSTRACT

The use of alkyl phosphate is widely known as emulsifier in cosmetics. As alkyl phosphates, the phosphated compounds derived from non-ionic surfactants are widely used in skin care products. Especially in cosmetic area, the alkyl phosphates are used because their softness to skin and hair. The main goal of this work was the phosphorylation and characterization of glycerin ethoxylated phosphate. During the phosphorylation's step two phosphorylating agents were chosen, those are commonly used in alkyl phosphate process: phosphorus pentoxide and polyphosphoric acid (PPA). Throughout characterization's step infrared spectroscopy, atomic spectroscopy, exchange ion chromatography, emission nuclear magnetic resonance, mass spectroscopy and potentiometric titration were used. It was possible to determine the grade of process' conversion as to identify the presence of monoester in all obtained samples. The result found in the phosphorylation process was different from those in the literature, because a ratio equimolar between monoester and diester was not found when phosphorus pentoxide was used as phosphorylating agent, and the use of polyphosphoric acid leads to a higher grade of conversion when the relation 1:1 for glycerin: PPA is used. During the characterization, the phosphated samples in water solution's behavior was evaluated in many values of pH, and it was possible to conclude that the glycerin poly(ethyleneoxi) phosphate is not a surfactant, because it is unable to reduce the superficial tension of water under 45mN/m when solubilized at 0,50% (m/m), what can justify its inability to form foam. The work suggests some applications to the alvcerin poly(ethyleneoxi) phosphate according the information that was found in the literature.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Reação de obtenção de triéster com POCI3	6
Equação 2: Reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico segundo Paul	8
Equação 3: Reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico	
segundo Davidsohn e Milwidsky	8
Equação 4: Etapas de reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico	
como agente fosfatante	9
Equação 5: Reações do pentóxido de fósforo com álcoois graxos	11
Equação 6: Quadro resumo das espécies tituladas	21
Equação 7 : Trocas de íons na coluna de listo misto	28
Equação 8: Força envolvida na medida de tensão superficial	35
Equação 9: Tensão superficial aparente	35
Equação 10: Tensão superficial real	35
Equação 11: Determinação da tensão superficial	37
Equação 12: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa	de
cisalhamento	41
Equação 13: Viscosidade como uma medida da potência dissipada no escoamento	o de
um líquido	41
Equação 14: Cálculo da massa molar do íon molecular no espectro da glice	rina
etoxilada	54
Equação 15: Cálculo da massa molar do íon molecular do monoéster no espectro	o da
glicerina etoxilada fosfatada	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ácido polifosfórico4			
Tabela 2: Concentração micelar crítica de alquifosfatos de sódio12			
Tabela 3: Molhabilidade de alquil fosfato de sódio (concentração de 1g/L)13			
Tabela 4: Altura de espuma relativa dos alquil fosfato de sódio frente à oleilsulfato de			
sódio em água destilada14			
Tabela 5: Tensão superficial de ésteres etoxilados fosfatados14			
Tabela 6: Especificação da glicerina etoxilada 926 moles de óxido de etileno)19			
Tabela 7: Resultados da titulação potenciométrica, expressos em porcentagem em peso			
da glicerina etoxilada fosfatada47			
Tabela 8: Massas molares obtidos por espectrometria de massas			
Tabela 9: Resultados da análise em coluna iônica de leito misto para determinação do			
teor de não-iônico residual após fosfatação57			
Tabela 10: Resultados da análise de fósforo por espectroscopia de emissão atômica			
nas amostras fosfatadas57			
Tabela 11: Resultados da análise de fósforo por espectroscopia de emissão atômica			
nos extratos efluentes da coluna de troca iônica58			
Tabela 12: Tensão superficial da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada			
fosfatada			
Tabela 13: Tensão superficial da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada			
alterando o pH do meio59			
Tabela 14: Estabilidade de espuma da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada			
fosfatada em solução aquosa a 3,0 g/l60			
Tabela 15: Estabilidade de espuma da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada			
fosfatada em solução aquosa a 10,0 g/l61			
Tabela 16: Viscosidade em função da temperatura da glicerina etoxilada e da glicerina			
etoxilada fosfatada 62			
Tabela 17: Relações de área e quantificação de monoéster e ácido fosfórico através de			
RMN e espectroscopia de emissão atômica67			
Tabela 18: Teor de compostos fosfatados80			

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de ésteres fosfatados3
Figura 2: Curva de titulação potenciométrica expressa em pH x volume22
Figura 3: Esquema de ionização por ElectroSpray26
Figura 4: Aparelhagem para análise em coluna com resina de troca iônica de leito
misto
Figura 5: Esquema de formação de micelas na região da CMC
Figura 6: Esquema da medida de tensão superficial utilizando o método do anel de du
Nouy
Figura 7: Equipamento para avaliar espuma Ross Miles
Figura 8: Fórmulas do monoéster fosfórico e do diéster fosfórico45
Figura 9: Curva de titulação da glicerina etoxilada expressa em pH x volume de solução
de NaOH 0,1 mol/L (mL)46
Figura 10: Espectro de álcool laurílico etoxilado com 4 moles de óxido de
etileno49
Figura 11: Espectro de polietilenoglicol de peso molecular 400
Figura 12: Espectro de glicerina50
Figura 13 : Espectro de fosfato de octila etoxilado com 12 moles de óxido de
etileno50
Figura 14: Espectro de glicerina etoxilada com 26 moles de óxido de
etileno51
Figura 15: Espectro de glicerina etoxilada com 26 moles de óxido de etileno fosfatada,
batelada 969/0651
Figura 16: Espectro de massas (LC/MS) da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada
fosfatada na região de alta massa molar
Figura 17: Presença de bis monoéster e tri monoéster nas amostras55
Figura 18: Viscosidade em função da temperatura
Figura 19: Espectro de RMN de nonilfenoletoxilado com 5 moles de óxido de
etileno64
Figura 20: Deslocamentos químicos de compostos de fósforo

Figura 21: Espectro de RMN de mono e diéster na forma acoplada e na forma desacoplada65 Figura 22: Fórmula molecular do monoéster fosfato com um grupo fosfato......68 Figura 23: Fórmula molecular do monoéster fosfato com dois grupos fosfatos......69 Fórmula molecular do monoéster fosfato com três grupos Figura 24: Figura 25: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada 26 EO......71 Figura 26: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06......72 Figura 27: Espectro de ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06 obtido na forma acoplada73 Figura 28: Espectro de ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06 obtido na forma desacoplada74 Figura 29: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06......75 Figura 30: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06 obtido na forma Figura 31: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06 obtido na forma Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada Figura 32: 969/06......76 Figura 33: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 969/06 obtido na forma acoplada77 Figura 34: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 969/06 obtido na forma desacoplada77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Ésteres fosfatados	2
1.1.1	Ácido polifosfórico	4
1.1.2	Produtos da fosfatação	6
1.1.2.1	O uso de oxicloreto de fósforo	6
1.1.2.2	O uso de ácido polifosfórico	7
1.1.2.3	O uso de pentóxido de fósforo	10
1.2	Propriedades dos ésteres fosfatados	11
1.2.1	Propriedades físico-químicas	11
1.2.2	Aplicação dos ésteres fosfatados	15
2	OBJETIVO DO PROJETO DE DISSERTAÇÃO	18
3	METODOLOGIA	18
3.1	Materiais e Métodos	18
3.1.1	Processo de fosfatação	20
3.1.1.1	Fosfatação via pentóxido de fósforo	20
3.1.1.2	Fosfatação via ácido polifosfórico	20
3.1.2	Titulação potenciométrica	20
3.1.3	Espectrometria no infravermelho	23
3.1.4	Determinação da composição por espectrometria de massas	25
3.1.5	Análise em coluna com resina de troca iônica de leito misto	27
3.1.6	Espectrometria de emissão atômica	30
3.1.7	Determinação da tensão superficial	32
3.1.8	Determinação da altura de espuma pelo método Ross Miles	38
3.1.9	Determinação da viscosidade	40
3.1.10	Análise de ressonância magnética nuclear	42
4	RESULTADOS	45
4.1	Análise dos ésteres presentes por titulação potenciométrica	45
4.2	Análise de infravermelho	47
4.3	Análise de LC/MS-Q-tof	53
4.4	Análise em coluna iônica de leito misto	56
4.5	Análise de fósforo por espectrometria de emissão atômica	57
4.6	Determinação da tensão superficial,	58
4.7	Determinação da altura de espuma	59
4.8	Viscosidade	62
4.9	Análises de RMN de ¹ H e de ³¹ P	63
5	DISCUSSAO	78
6	CONCLUSÕES	83
7	BIBLIOGRAFIA	84

CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA ETOXILADA FOSFATADA 1 INTRODUÇÃO

As emulsões são largamente empregadas em produtos para cuidados com a pele¹. O uso de alquil fosfatos é bastante conhecido como emulsionantes em cosméticos. Assim como os alquil fosfatos, os compostos fosfatados derivados de surfactantes não iônicos também são bastante utilizados².

Especialmente no setor cosmético, os alquil fosfatados são largamente utilizados devido à sua característica de conferirem suavidade à pele e aos cabelos³.

Xampus contendo mono e diésteres de ácido fosfórico e álcool laurílico etoxilado fosfatado tornam os cabelos mais fáceis de pentear, brilhantes e diminuem o efeito conhecido como *fly-away*, ou seja, tornam os cabelos menos carregados de eletricidade estática, funcionando como antiestáticos⁴.

Uma variação dos alquil fosfatos que tem sido empregada, quando a aplicação requer o uso de um surfactante aniônico com algumas propriedades de surfactantes não iônicos, é o grupo de surfactantes obtidos por fosfatação de álcoois etoxilados. Estes produtos apresentam melhor solubilidade em soluções aquosas de eletrólitos que os álcoois fosfatados não etoxilados⁵.

A glicerina, por sua vez, é atualmente uma matéria-prima abundante, pois aparece como subproduto da indústria oleoquímica e também como subproduto na obtenção do biodiesel. Por esta razão tem um custo atraente para ser utilizada como matéria-prima.

Há muito tempo esta molécula é empregada na área cosmética, pois tem alta capacidade de retenção de água na superfície da pele, através de pontes de hidrogênio, baixa irritabilidade dérmica e, é facilmente processada na obtenção de derivados.

As pesquisas realizadas nos bancos de dados *Scifinder⁶*, *Scholar google⁷*, *uspto⁸*, com os termos *glycereth-26 phosphate*, *phosphate glycereth e phosphate ethoxylated glycerin*, não indicaram a existência de patente de obtenção da glicerina etoxilada fosfatada. A grande maioria dos dados encontrados refere-se à glicerina etoxilada com diversos graus de etoxilação, sendo que o mais citado é o produto com vinte e seis moles de óxido de etileno. Porém, o fabricante de matérias-primas para diversos segmentos de mercado, inclusive o segmento cosmético, Croda Chemicals Europe, indica sua utilização em cosméticos capilares⁹.

A molécula de glicerina etoxilada fosfatada, indicada para uso cosmético pela Croda, tem, na média, vinte e seis moles de óxido de eteno e é fosfatada, gerando um composto aniônico. Porém, a glicerina etoxilada fosfatada não possui uma parte lipofílica na sua estrutura. Desta maneira, não é esperado que este composto tenha propriedades surfactantes, já que uma das características dos surfactantes é possuir uma parte hidrofílica (afinidade por água) e uma parte lipofílica na mesma molécula.

O fabricante da glicerina etoxilada fosfatada afirma que a mesma possui as seguintes propriedades: hidratante capilar, promotora de brilho do cabelo, redutora de "build-up" devido à complexação de cálcio e magnésio (*build-up* é um termo usado para indicar aspecto pesado do cabelo devido à presença de depósitos de materiais não desejáveis), promotora de efeitos antiestáticos no cabelo e substantiva ao cabelo⁹. O termo substantividade refere-se à tendência que determinado material tem em ligar-se a outro, dificultando sua remoção, o que pode ser relacionado ao fenômeno de adsorção na superfície.

1.1 Ésteres fosfatados

Os ésteres fosfatados que contenham um grupo hidrofóbico com vários átomos de carbono são surfactantes aniônicos, e os surfactantes aniônicos representam a maior classe de surfactantes em uso atualmente, tanto em volume como em valor. Os ésteres fosfatados representam de 2 a 3% do mercado de surfactantes aniônicos^{10,11}.

Dependendo da escolha da porção hidrofóbica e do reagente fosfatante, a variedade de aplicações é enorme. Alguns exemplos destas aplicações são: limpadores de metais, detergentes limpadores em presença de solventes, anticorrosivos, cosméticos, antiestáticos, agentes molhantes, emulsionantes, dentre outras que serão abordadas durante o trabalho.

A variedade de estruturas moleculares, presentes nesta classe de ésteres, possibilita uma grande diversidade de aplicações¹⁰.



Figura 1: Exemplos de ésteres fosfatados⁴

O ácido fosfórico, ou ácido ortofosfórico, contendo três hidrogênios ionizáveis na sua estrutura, oferece muitas possibilidades para a obtenção de surfactantes, quando combinado com álcoois e éter-álcoois. Além deste fator, a capacidade que o ácido fosfórico tem de formar poliácidos, como ácidos pirofosfórico e trifosfórico, também permite a obtenção de polifosfatos de alquila, de polietoxialquila e outros tensoativos¹⁰.

No processo de fosfatação, os dois agentes fosfatantes mais empregados atualmente são o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o ácido polifosfórico (PPA, do inglês, polyphosphoric acid). O oxicloreto de fósforo pode também ser usado como agente fosfatante, porém, esta é a rota menos empregada porque gera cloreto de hidrogênio gasoso durante a reação¹¹.

Os ésteres fosfatados podem ser comercializados na forma ácida, neutra ou parcialmente neutralizada. Alguns nomes comerciais existentes para estes ésteres no mercado são: GAFAC, Emphos, Crodafos, Innophos, entre outros.

1.1.1 Ácido polifosfórico

A mistura de orto, piro, meta e outros ácidos polifosfóricos (PPA) é comercialmente disponível, em concentrações que variam de 105 a 115 %, expressas como a concentração de ácido ortofosfórico, supondo-se que esta seja a única espécie existente.

Segundo Behler^{4,} o ácido polifosfórico pode ser obtido através de uma mistura de ácido ortofosfórico, água e pentóxido de fósforo.

Composição do Ácido Polifosfórico (PPA)			
	105 %	115%	
Ácido ortofosfórico	49-54	3-5	
Ácido pirofosfórico	41-42	9-16	
Ácido trifosfórico	5-8	10-17	
Ácido tetrafosfórico	0-1	11-16	
Ácidos de cadeia maior	-	46-67	
Total P ₂ O ₅ , %	76	83,5-84,5	
Densidade, g/cm ³	1,92	2,06	
Viscosidade a 25° C Pa s	0,8	30-60	
Viscosidade a 100 °C Pa s	0,035	0,5-1,7	

Tabela 1: Composição de ácido polifosfórico¹¹.

O ácido polifosfórico a 115 % é a forma mais comumente usada, em fosfatação.

Duas rotas podem ser empregadas na produção do ácido fosfórico: a rota úmida e a rota seca. Na rota úmida, o minério de fósforo, quase sempre uma apatita, é dissolvido em ácido sulfúrico e filtrado, gerando um ácido fosfórico de baixa concentração. Este ácido fosfórico é concentrado até a concentração desejada. No método a seco, o minério de fósforo é reduzido em um forno elétrico gerando o fósforo amarelo, que é queimado para gerar o anidrido fosfórico, que é então hidratado tendo como produto final o ácido fosfórico. Em geral, o método a úmido não requer redução ou combustão e é considerado vantajoso do ponto de vista de custo de produção. Por outro lado, o método a seco é considerado vantajoso do ponto de vista de qualidade, isto porque neste método, a etapa de queima realizada para gerar anidrido fosfórico reduz consideravelmente o nível de impurezas provenientes do minério de fósforo. Em qualquer método de produção, entretanto, o ácido fosfórico obtido contém arsênio proveniente do minério de fósforo, que é perigoso para a saúde humana mesmo em concentrações abaixo de 10 ppm. O arsênio pode ser removido do ácido fosfórico através de um processo de precipitação com sulfeto de hidrogênio, gerando sulfeto de arsênio, que é eliminado por filtração. Porém este procedimento só é aplicável para ácido fosfórico que tem, no máximo, 60% de P_2O_5 de concentração.

Ácidos fosfóricos de alta concentração, particularmente ácido polifosfórico, que tem no mínimo 72,4% de P₂O₅, também podem ser produzidos através das rotas acima mencionadas, mas contém contaminações de metais pesados.

Hotta & Kubota¹² descreveram um método para a purificação de ácido polifosfórico, tendo em vista o alto de teor de metais pesados que este pode apresentar.

O ácido polifosfórico obtido através da rota de queima do minério de fósforo apresenta teores de arsênio, que podem variar de 5 a 100 ppm; já o ácido polifosfórico obtido através da rota úmida apresenta valores menores do que 1 ppm, pois o tratamento de eliminação do arsênio, por precipitação com sulfeto de hidrogênio, pode ser aplicado convenientemente na primeira etapa de obtenção de ácido, quando sua concentração ainda é baixa.

Apesar de ser possível obter ácido polifosfórico de alta qualidade e reduzido teor de metais pesados, muitos produtos disponíveis comercialmente não tem esta característica e apresentam elevados teores de contaminantes. Este fato se deve ao alto custo envolvido nas etapas de purificação, principalmente se a rota de obtenção escolhida para produzir o ácido fosfórico foi a rota via seca, já que para eliminar o arsênio seria necessária uma etapa de obtenção do ácido em baixa concentração para aplicar o tratamento com sulfeto de hidrogênio, o que aumentaria o ciclo de obtenção e conseqüentemente o custo do produto final.

5

Para aplicação em: cosméticos, alimentos, produtos farmacêuticos e equipamentos eletrônicos, o uso de ácido fosfórico contendo arsênio é indesejável, o que faz com que aumente a procura por ácido fosfórico de maior grau de pureza.

Outros métodos de purificação também podem ser utilizados, tais como extração com solventes e uso de coluna de troca iônica, porém estes apresentam etapas ainda mais complexas e custos maiores do que o método de precipitação com sulfeto de hidrogênio.

1.1.2 Produtos da fosfatação

1.1.2.1 O uso de oxicloreto de fósforo

Como já foram citados, anteriormente, os dois agentes fosfatantes mais empregados atualmente são: o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o ácido polifosfórico.

Em trabalhos realizados em escala de laboratório, onde o objetivo principal é a obtenção de triésteres, o oxicloreto de fósforo é utilizado⁴. A fim de evitar a formação de cloretos de alquila, o gás clorídrico formado deve ser removido do meio de reação imediatamente. Aminas terciárias são usadas como absorventes do gás formado e os sais de alquilamônio resultantes são removidos do produto final por meio de filtração.

Equação 1: Reação de obtenção de triéster com POCl₃⁴

$$3 \operatorname{R}(\operatorname{OC}_2\operatorname{H}_4)_x\operatorname{OH} + \operatorname{POCI}_3 \rightarrow (\operatorname{R}(\operatorname{OC}_2\operatorname{H}_4)_x\operatorname{O}_3)\operatorname{P}=\operatorname{O} + 3 \operatorname{HCI}$$

Apesar da inconveniente formação de gás cloreto de hidrogênio com a utilização de oxicloreto de fósforo como agente fosfatante, é importante ressaltar que este reagente também possibilita a obtenção de mono e diésteres fosfatados em condições controladas de reação.

Para obtenção de monoésteres, com o POCI₃ como agente fosfatante, é preciso que a reação se processe em presença de solventes apolares e em baixas temperaturas.

A produção de diéster é descrita por Kurosaki e Nishikawa¹³ em uma patente da Kao Corporation onde as quantidades utilizadas de reagentes devem seguir rigorosamente as relações estequiométricas indicadas na equação de reação. Para destruir os monoésteres e triésteres presentes, a mistura resultante é tratada com hidróxido alcalino, já que o diéster permanece estável frente a este reagente.

Kurosaki & Nishikawa, afirmam que, em geral, a reação entre um composto orgânico contendo grupos hidroxila e oxicloreto de fósforo, para obtenção de diésteres fosfóricos, é complicada, pois a mistura resultante poderá conter monoésteres, diésteres, triésteres e ácido fosfórico livre. Desta forma, o teor de diéster fosfórico resultante da fosfatação, mesmo por esta rota, não ultrapassa 80%.

A quantidade de hidróxido alcalino a ser adicionado deve ser suficiente para hidrolisar as espécies indesejáveis, monoéster e triéster, e também neutralizar o ácido fosfórico livre e o cloreto de hidrogênio presentes na mistura. A quantidade recomendada de hidróxido alcalino para realizar a hidrólise dos ésteres indesejáveis é 0,5 a 1,3 equivalentes de base por equivalente de ésteres, e a hidrólise deve ser realizada em temperaturas entre 140º e 160°C durante 6 a 8 horas.

Este processo de purificação é indicado em aplicação industrial, pois os compostos resultantes da hidrólise podem ser separados facilmente, uma vez que o produto resultante apresenta separação de fases. A fase superior, onde está presente o diéster fosfórico, é separada da fase inferior, neutralizada e lavada com porções de água deionizada. Este procedimento pode gerar diéster fosfórico com pureza acima de 99,2%.

Outra vantagem para aplicação industrial deste processo é que o cloreto de hidrogênio é rapidamente neutralizado reduzindo assim riscos de corrosão dos equipamentos.

1.1.2.2 O uso de ácido polifosfórico

Paul¹¹ afirma que, quando o ácido polifosfórico é usado na fosfatação, são produzidos predominantemente monoésteres. O ácido ortofosfórico em excesso fica presente no meio, como mostra a reação abaixo.

Equação 2: Reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico segundo Paul¹¹.

0	0	
II	II	
HO (P – O)n H + RC	$H \rightarrow HO - P - O - R + H_3PO_4$	
Ι	Ι	
OH	ОН	
	Monoéster	

Davidsohn & Milwidsky¹⁴ afirmam que uma mistura, de mono e diéster fosfóricos é gerada quando, o agente fosfatante utilizado é o ácido polifosfórico. A composição dos ésteres presentes nesta mistura pode ser alterada de acordo com as condições de processo; porém, como regra geral esta fosfatação produz uma relação de 2/3 de monoéster para 1/3 de diéster.

Equação 3: Reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico, segundo Davidsohn e Milwidsky¹¹.

4 H₃PO₄ + P₂O₅ \rightarrow 3 H₄P₂O₇ Ácido pirofosfórico, presente no PPA 0 Ο Ο Ш Ш Ш $HO - P - O - P - OH + R - OH \rightarrow HO - P - O - R + H_3PO_4$ Е Т OH OH OH Monoéster Ο Ο Ο Ο Ш Ш Ш Ш $HO - P - O - P - O - P - OH + 2R - OH \rightarrow R - O - P - O - R + 2H_3PO_4$ Т Т L OH OH OH OH Diéster

O ácido polifosfórico reage com 3 moles de álcool gerando preferencialmente monoésteres fosfóricos⁴. Esta reação é relativamente lenta e requer temperaturas entre 80-100 °C. Este processo, porém, pode levar à formação de olefinas que são responsáveis por atribuir ao produto final cor e odor.

Tsuyutani e colaboradores¹⁵ descrevem em patente da Kao Corporation, um processo de purificação de ésteres fosfóricos através de eliminação de olefinas. Este processo consiste em colocar o éster fosfórico em contato com um gás inerte e vapor a temperaturas entre 100-160 °C e pressão de 20 kPa. Através de destilação por arraste é possível eliminar as impurezas presentes e assim obter um éster fosfórico de baixo odor.

Equação 4: Etapas de reação de fosfatação utilizando ácido polifosfórico como agente fosfatante⁴



1.1.2.3 O uso de pentóxido de fósforo

O uso de pentóxido de fósforo como agente fosfatante produz uma mistura equimolar de mono e diésteres, resultando também em uma pequena quantidade de ácido ortofosfórico no meio^{11,13}.

Pereira e colaboradores¹⁶ descrevem, em patente da Croda, um método de obtenção de mistura emulsionante baseada em álcool graxo fosfatado.

A rota escolhida para fosfatar o álcool graxo foi através do uso de pentóxido de fósforo com o objetivo de obter uma mistura de mono e diéster fosfórico.

Pereira afirma que a relação entre mono e diéster obtidos através desta rota é dependente das quantidades de álcool e pentóxido de fósforo empregados. Para obter maiores quantidades de diéster, a relação entre os reagentes deve ser de 1:3 (P_2O_5 : álcool), sendo que uma maior quantidade de agente fosfatante potencializa a obtenção de diéster. Durante o procedimento de fosfatação, o álcool deverá ser aquecido a 80 °C e o P_2O_5 adicionado sobre o álcool, mantendo a temperatura em 80 °C durante quatro horas para permitir a fosfatação e a menor quantidade possível de álcool livre.

Kurosaki e colaboradores¹⁷ descrevem em patente da Kao Corporation um processo para purificação de monoésteres fosfóricos obtidos utilizando ácido polifosfórico.

Segundo Kurosaki, esta rota gera uma mistura equimolar de mono e diésteres fosfóricos. A quantidade de monoéster obtida usando ácido polifosfórico pode ter seu rendimento aumentado com o aumento do teor de água no ácido.

Girardeau & Segaud¹⁸ descrevem, em patente da Rhone-Poulenc, um processo de obtenção de ésteres fosfóricos utilizando P_2O_5 como agente fosfatante e sugerem uma condição de reação mais branda, onde o agente fosfatante é adicionado ao álcool sob agitação em temperatura de 35-45 °C e a mistura é aquecida até no máximo 60 °C para completar a fosfatação. Também é recomendado que o teor de água presente no álcool não ultrapasse 0,5 mol de água por mol de álcool a ser utilizado.

Equação 5: Reações do pentóxido de fósforo com álcoois graxos¹¹.



1.2 Propriedades dos ésteres fosfatados

1.2.1 Propriedades físico-químicas

Surfactantes fosfatados são moléculas anfifílicas e exibem as mesmas propriedades de superfície que os demais surfactantes aniônicos, o que significa que estes surfactantes reduzem a tensão superficial da água e de soluções aquosas, são adsorvidos nas interfaces, geram espuma e são capazes de formar micelas.

Como a fosfatação possibilita a obtenção de diversas estruturas moleculares, é de se esperar que haja diferenças nas propriedades dos produtos obtidos por diferentes processos.

As propriedades dos ésteres fosfatados são, portanto, dependentes da cadeia hidrófoba, da rota de síntese e da neutralização.

A cadeia pode ser um álcool aromático ou alifático, mas geralmente é um álcool etoxilado, sendo que o grau de etoxilação pode variar para fornecer a solubilidade desejada. Como regra geral, cadeias carbônicas mais longas geram ésteres fosfatados mais solúveis em óleo e maior grau de etoxilação aumenta a solubilidade em água.

Alguns ésteres fosfóricos que possuem em sua estrutura um balanço adequado na porção hidrofílica e na porção lipofílica podem apresentar solubilidade tanto em fase aquosa, assim como em fase oleosa, onde se incluem óleos minerais, solventes orgânicos e óleos vegetais.

Quando em solução de eletrólito, dependendo do tipo, da carga do eletrólito, da sua concentração e da temperatura da solução, existe um limite de solubilidade para todos surfactantes. Porém, os surfactantes fosfatados têm solubilidade maior do que os demais surfactantes comumente utilizados.

Os surfactantes fosfatados são líquidos viscosos ou pastosos, dependendo do tipo de cadeia orgânica, e do tipo de cátion utilizado na sua neutralização.

Normalmente estes surfactantes apresentam pontos de fusão e solidificação entre 30-60 $^{\circ}$ C e são estáveis até 150 $^{\circ}$ C.

Ésteres fosfóricos ácidos com cadeias carbônicas maiores do que seis carbonos têm baixa solubilidade em água quando comparados com seus sais de sódio ou potássio.

Em etanol e em isopropanol a maioria dos ésteres fosfóricos e seus sais são solúveis. Se o éster fosfórico é derivado de um álcool etoxilado, sua solubilidade em água aumenta com o aumento do grau de etoxilação.

Além de apresentarem baixa solubilidade em água, os monoésteres e os diésteres fosfóricos também apresentam sensibilidade à presença de cálcio e magnésio, ou seja, podem gerar precipitados em água dura.

Átomos de carbono Cadeia carbônica		CMC . 10 ⁻³ (mol/L)		
		ROP(O)(ONa) ₂	(RO) ₂ P(O)ONa	
8	n-octil	30	2	
8	2-etilhexil	-	10	
8	dimetilhexil	30	6	
10	n-decil	30	-	
10	dimetiloctil	-	2	
10	trimetilheptil	30	2	
12	trimetilnonil	30	2	
13	tridecil	30	-	
16	hexadecil	8	-	
20	eicosil	3	-	

Tabela 2 : Concentração micelar crítica de alquifosfatos de sódio¹⁰

Para efeito de comparação, a CMC do dodecil sulfato de sódio é 2,4. 10⁻³ mol/L.

A molhabilidade também é uma característica importante dos surfactantes, pois permite avaliar a taxa de penetração da água nas fibras de tecido. Dentre os alquilfosfatos, o 2-etilhexilfosfato de sódio e o isononilfosfato de sódio apresentam molhabilidade muito próximas a do alquilbenzenosulfonato de sódio. Ramificações na cadeia carbônica aumentam o poder de molhabilidade dos alquilfosfatos¹⁰.

Éster fosfatado	Tempo (s)
Na-2-etilhexil	10-12
Na-2-etihexil (EO) ₁	12-15
Na-2-etilhexil (EO) ₃	20-25
Na-isononil	8-10
Na-isononil (EO)1	8-10
Na-isononil (EO)3	10-12

Tabela 3: Molhabilidade de alquilfosfatos de sódio (concentração de 1g/L)¹⁰

Para efeito de comparação, alquilbenzenosulfonato de sódio tem um valor de 8-10 segundos.

O poder espumante dos ésteres fosfóricos ácidos em soluções aquosas é em geral apenas moderado, sendo que as espécies ácidas apresentam melhor estabilidade frente à água dura do que as espécies neutralizadas com metais alcalinos ou aminas.

A redução da tensão superficial da água pelos ésteres fosfóricos é muito afetada pelo tamanho da cadeia carbônica presente no éster fosfórico. Da mesma forma o poder espumante é afetado pela cadeia carbônica.

Kajihara e colaboradores¹⁹ descrevem em patente da Kao Corporation, que o uso de ésteres fosfóricos de álcoois laurílico e miristílico em presença de ésteres fosfóricos de álcoois de cadeias carbônicas C₁₆ e C₁₈ potencializam a produção e a estabilidade de espumas em formulações de espumas de barbear. A tabela abaixo evidencia uma formação de espuma para a cadeia dodecil fosfatada semelhante ao oleilsulfato de sódio em solução aquosa.

Tabela 4: Altura de espuma relativa dos alquilfosfatos de sódio frente à oleilsulfato de sódio em água destilada¹⁰.

R-P(O)(ONa) ₂	Altura de espuma relativa (%)		
R=	5g/L	2g/L	
C ₈ H ₁₇	0	0	
$C_{10}H_{21}$	0	0	
$C_{11}H_{23}$	57	16	
$C_{12}H_{25}$	92	10	
C ₁₄ H ₂₉	0	0	

A aplicação dos etoxilados fosfatados difere grandemente dos fosfatados nãoetoxilados. A estabilidade em presença de água com alto grau de dureza cresce sensivelmente com o grau de etoxilação, bem como a solubilidade em meio alcalino. O efeito antiestático e a compatibilidade com o meio hidrofílico também são funções do comprimento da cadeia etoxilada. Como é de se esperar, os etoxilados fosfatados são menos compatíveis com meios hidrofóbicos do que os fosfatados não-etoxilados. A estabilidade destes etoxilados fosfatados em largas faixas de pH é comparável com a dos alquilfosfatos, ou seja, a ligação éster só sofre clivagem em condições extremas de pH.

R-PO(O)(ONa) ₂		Conc. 1g/L	Conc. 0,1	Conc.
R =	Moles		g/L	0,01 g/L
	de EO	mN/m	mN/m	mN/m
n-octil	14	33,7	38,0	52,6
n-decil	14	33,1	35,3	48,9
n-dodecil	16	35,9	36,1	49,8
n-tetradecil	16	38,8	42,2	49,1
n-hexadecil	17	39,9	41,7	52,1

Tabela 5: Tensão superficial de ésteres etoxilados fosfatados¹⁰

O grau de etoxilação também tem influência nas propriedades de inibição de corrosão e de lubricidade. Ésteres fosfóricos ácidos do nonilfenol e do álcool tridecílico com 45% de óxido de etileno têm excelentes propriedades lubrificantes¹¹.

Os diésteres fosfóricos ácidos são mais solúveis em óleo do que os respectivos monoésteres.

Os sais sódicos dos monoésteres fosfóricos apresentam menor irritabilidade dérmica do que os alquil sulfatos de sódio comumente utilizados.

Os diésteres fosfóricos têm sido estudados em formulações para uso dérmico e se apresentam como não irritantes à pele e aos olhos.

Ésteres fosfatados, derivados de cadeias graxas alifáticas, tendem a ser biodegradáveis.

Os sais de metais alcalinos são mais hidrofílicos e geram mais espuma do que os ésteres fosfatados na forma ácida, além de apresentarem menor irritabilidade dérmica¹¹.

Outra característica positiva dos ésteres fosfatados deve-se à sua estabilidade a altas temperaturas, além da biodegradação ser acelerada devido à solubilidade do produto em água¹¹.

Existe uma diferença significativa entre ésteres fosfóricos de álcoois e de álcoois etoxilados quando comparados com compostos fosfatados contendo ligações C-P. Os ésteres são facilmente biodegradados, o que significa que ésteres fosfóricos são rapidamente degradados em outros compostos com menor atividade de superfície ou até mesmo sem atividade de superfície. Desta forma após esta etapa inicial de degradação o produto gerado é o álcool de partida, que pode ser ou não etoxilado e segue mecanismo característico dos álcoois para ser degradado¹⁰.

1.2.2 Aplicação dos ésteres fosfatados

Diversas aplicações foram encontradas para os ésteres fosfatados tanto derivados de álcoois graxos, quanto de álcoois graxos etoxilados, quer na forma ácida, quer na forma parcialmente neutralizada como também na forma neutra. A seguir serão apresentadas algumas das aplicações encontradas.

Segundo Kurosaki¹⁷, as aplicações dos monoésteres e dos diésteres fosfóricos podem diferir significativamente, pois as propriedades físicas destas duas espécies são muito diferentes. Por exemplo, enquanto os monoésteres fosfatados de álcoois de cadeia longa, neutralizados com metais alcalinos, são bons detergentes, apresentam boa formação de espuma, apresentam baixa irritação cutânea e baixa irritação dos olhos, os diésteres correspondentes ao mesmo álcool têm baixa solubilidade em água e não apresentam formação de espuma satisfatória. Porém estes mesmos diésteres são excelentes solubilizantes de fase oleosa e apresentam menor potencial de irritação da pele.

Os diésteres e os triésteres fosfatados derivados de ácidos graxos são muito empregados como emulsificantes, e os monoésteres têm sua aplicação mais voltada para produtos de higiene pessoal com formação de espuma. Como a obtenção dos ésteres fosfatados sempre leva a uma mistura de mono e diésteres, muitos processos de produção têm sido descritos em patentes, para aumentar a produção de monoésteres. Estes ésteres fosfatados, assim como os ésteres fosfatados derivados de álcoois etoxilados são muito empregados em formulações de xampus suaves no Japão, e são descritos na lista positiva de ingredientes cosméticos liberados para uso no Japão (*Japanese Comprehensive Licensing Standards of Cosmetics*)²⁰.

Conforme já foi citado anteriormente, o aumento no teor de água no ácido polifosfórico pode aumentar o rendimento da reação relativo ao teor de monoésteres, porém isto também acarreta aumento no teor de ácido fosfórico livre no produto final, o que pode ser indesejável para aplicação em formulações de detergentes já que este ácido pode precipitar em presença de sais de metais alcalinos terrosos.

A molhabilidade é conhecida como a espalhabilidade de um líquido em uma superfície num sistema trifásico (gás, líquido, sólido). Um exemplo típico é o processo que ocorre quando é colocada uma solução aquosa sobre a superfície de um vidro. Se o molhamento da superfície acontecerá ou não, depende das propriedades da superfície assim como da tensão superficial do líquido. A influência da fase gasosa pode ser ignorada na maioria dos casos. O processo de molhar é condição absoluta para detergência²¹. Mono e diésteres fosfatados neutralizados com aminas são estáveis em presença de água dura e tem alto poder de molhabilidade¹⁰.

Hirota e colaboradores²² descrevem em patente da Kao Corporation a utilização de ésteres fosfatados em associação a um surfactante anfótero, a hidroxisulfobetaína, por exemplo, que tem excelente capacidade de formação de espuma, gerando grande volume de espuma rapidamente. Desta forma, esta mistura é indicada nas formulações de xampus e produtos de higiene para crianças, os quais requerem não apenas bom poder espumante, mas também baixa irritação cutânea, a qual pode ser alcançada com o uso de surfactantes fosfatados.

Brady & Langer²³ citam, em patente da Dow Chemical Company, o uso de ésteres fosfatados obtidos através da rota com ácido polifosfórico, como agente retardante de chama em produtos de origem celulósica tais como madeira, papel e tecidos.

Carnali e colaboradores^{24,25} citam o uso de ésteres fosfatados em presença de um ácido fraco, por exemplo um álcool com capacidade de liberar hidrogênio no meio. A formulação sugerida apresenta boa espumação e significante redução de índice de irritação dérmica quando comparada com formulações que não fazem uso do ácido fraco.

Asmus²⁶ descreve em patente da 3M Innovative Properties Company, o uso de uma composição com aplicação em higiene pessoal com propriedades bacteriostáticas, evitando assim o crescimento microbiano. Nesta patente é citado o uso de fosfatos de silicone e de polióis como agente surfactante.

Singh e colaboradores²⁷ citam a aplicação de hidrogenofosfato de di-2-etilhexila para purificação de urânio.

As pesquisas realizadas nos bancos de dados *Scifinder⁶*, *Scholar google⁷*, *uspto⁸*, com os termos *glycereth-26 phosphate*, *phosphate glycereth e phosphate ethoxylated glycerin*, não indicaram a existência de patente ou artigo que descrevam a obtenção da glicerina etoxilada fosfatada. A grande maioria dos dados encontrados refere-se à glicerina etoxilada com diversos graus de etoxilação, sendo que o mais citado é o produto com vinte e seis moles de óxido de etileno.

Três patentes de aplicação citam o uso da glicerina etoxilada (26 EO) fosfatada.

A patente requerida por Cincotta & Coppola²⁸ indica o uso da glicerina etoxilada com vinte e seis moles de óxido de etileno, fosfatada em formulações para produtos

capilares utilizados para modelar (*hair styling*). Nesta patente, a glicerina etoxilada fosfatada é classificada como emoliente, ou seja, tem a propriedade de manter a hidratação capilar e facilitar o ato de pentear.

Duas patentes requeridas por Harrison^{29,30} indicam o uso de glicerina etoxilada fosfatada em produtos cosméticos para uso capilar. Nestas duas patentes, a glicerina etoxilada com vinte e seis moles de óxido de etileno e fosfatada é classificada como surfactante.

2. OBJETIVO DO PROJETO DE DISSERTAÇÃO

O objetivo deste trabalho é caracterizar as três bateladas de glicerina etoxilada (26 moles de óxido de etileno) fosfatada que foram obtidas através dos agentes fosfatantes pentóxido de fósforo e ácido polifosfórico. Não foram encontradas citações referentes aos processos de obtenção de glicerina etoxilada fosfatada nas bases de dados consultadas. Porém, encontrou-se três patentes de aplicação e uma indicação de substância uso de um produtor desta em um site europeu (http://www.croda.com/home)9, em consulta realizada em 26/01/2007. Este site faz referência à glicerina etoxilada, com 26 moles de óxido de etileno e fosfatada, como um aditivo importante nas formulações de condicionadores capilares.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Métodos

A fosfatação da glicerina etoxilada foi realizada no laboratório piloto do Centro de Pesquisas da Oxiteno na unidade de Mauá. Nestas sínteses foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

 Glicerina etoxilada com 26 moles de óxido de etileno (CAS 31694-55-0), fornecida pela empresa Canamex Químicos, atualmente Oxiteno México.

Análises de especificação	Faixa de especificação	
Índice de acidez, mg de KOH / g	0,5 máximo	
Índice de Hidroxila, mg de KOH / g	128,0 - 138,0	
Teor de água por Karl Fischer, % p/p	0,6 máximo	
Óxido de etileno livre, ppm	2,0 máximo	
1,4 Dioxano, ppm	10,0 máximo	
pH da solução aquosa a 5% p/p	5,5 - 7,0	
Cinzas sulfatadas, % p/p	0,2 máximo	
Aparência a 25 ℃	Líquido claro a ligeiramente turvo	

Tabela 6: Especificação da glicerina etoxilada (26 moles de óxido de etileno)

Fonte: Canamex Químicos, S.A. Os métodos utilizados seguem referência ASTM⁴⁴.

- Pentóxido de fósforo com pureza de 98 % em peso, fornecida pela Thermphos;
- Ácido polifosfórico com pureza de 115,7 %, tendo 83,6% de P₂O₅ em peso do fornecedor Aquaquim.

Os ensaios de caracterização da glicerina etoxilada fosfatada foram realizados nos laboratórios da Oxiteno e nos laboratórios da UNICAMP, e para tal foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas:

- Titulação potenciométrica;
- Espectrometria no infravermelho;
- Espectrometria de massas de alta resolução;
- Cromatografia líquida em coluna iônica de leito misto;
- Espectrometria de emissão atômica;
- Determinação da tensão superficial;
- Determinação da altura de espuma;
- Determinação da viscosidade da glicerina etoxilada fosfatada em função da variação da temperatura;
- Espectrometria de ressonância magnética nuclear de ¹H e de ³¹P.

3.1.1 Processo de fosfatação

3.1.1.1 Fosfatação via pentóxido de fósforo

As amostras das bateladas 308/06 e 358/06 foram obtidas utilizando pentóxido de fósforo como agente fosfatante.

A massa de glicerina etoxilada foi carregada em um reator de vidro com agitação de 600 \pm 20 RPM e aquecida a 60 \pm 3 °C.

As mesmas condições de temperatura e tempo de reação foram seguidas para estes dois experimentos e estão listadas abaixo:

Temperatura de adição do pentóxido de fósforo: 60 + 3 °C

Massa de P_2O_5 a cada adição: 10 \pm 0,5 gramas

Tempo de homogeneização após cada adição de P₂O₅: 20 minutos

Temperatura de reação após completa adição de P2O5: 100 ± 3 °C

Tempo de reação: 4 horas

Relação molar utilizada na batelada 308/06: (2 de glicerina etoxilada : 1 de P_2O_5)

Relação molar utilizada na batelada 358/06: (3 de glicerina etoxilada : 1 de P_2O_5)

3.1.1.2 Fosfatação via ácido polifosfórico

A amostra da batelada 969/06 foi obtida utilizando ácido polifosfórico como agente fosfatante.

A massa de glicerina etoxilada foi carregada em reator de vidro com agitação de 600 \pm 20 RPM e aquecida a 60 \pm 3 °C.

As condições de temperatura e tempo de reação seguidas neste experimento estão listadas abaixo:

Temperatura de adição do ácido polifosfórico: 60 ± 3 °C

Temperatura de reação após completa adição de PPA: 100 ± 3 °C

Tempo de reação: 4 horas

Relação molar utilizada na batelada 969/06: (1 de glicerina etoxilada: 1 de PPA)

3.1.2 Titulação potenciométrica

É importante o conhecimento da composição de misturas de ésteres fosfatados no que se refere aos monoésteres, diésteres e triésteres presentes, pois diferentes respostas podem ser obtidas na aplicação do produto, de acordo com a sua composição⁴.

Para este experimento foi utilizado um titulador automático com eletrodo de vidro combinado, de marca DL 50 Mettler Toledo.

O procedimento consiste em dissolver 2-3 gramas de amostra, pesadas com precisão de 0,001 grama, em 90 mL de uma mistura de etanol: água (1:2), à qual se adiciona 5,0 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. A solução resultante é titulada potenciometricamente com solução de NaOH 0,1 mol/L, usando um eletrodo de vidro combinado.

Ao detectar o segundo ponto de inflexão, a titulação é interrompida a fim de que sejam adicionados ao meio 2,0 mL de solução de cloreto de cálcio mol/L. Após esta adição observa-se uma queda no pH, e a titulação é retomada até a detecção do terceiro ponto de inflexão.

Abaixo é apresentado um quadro resumo das espécies que são tituladas em cada ponto de inflexão.

Equação 6: Quadro resumo das espécies tituladas



Até o primeiro ponto de inflexão são titulados os primeiros grupos ácidos do ácido fosfórico, do monoéster e do diéster fosfóricos. No segundo ponto de inflexão são titulados o segundo grupo ácido do ácido fosfórico e do monoéster fosfórico. Todas as

espécies iônicas são precipitadas com cloreto de cálcio e o terceiro próton do ácido fosfórico é liberado e titulado com base forte⁵¹.



Figura 2: Curva de titulação potenciométrica expressa em pH x volume

3.1.3 Espectrometria no infravermelho

A grande maioria dos compostos, que apresentam ligações covalentes tanto orgânicos como inorgânicos, absorvem energia em várias freqüências da radiação eletromagnética na região infravermelha do espectro eletromagnético. Esta região cobre comprimentos de onda maiores do que aqueles associados com a luz visível, e menores do que aqueles associados às microondas: é a região responsável por movimentos vibracionais. Isto inclui radiações de comprimentos de onda entre $2,5\mu$ m e $25 \ \mu$ m. Muitos autores referem-se à radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético em termos de uma unidade chamada de número de onda e esta é expressa em cm⁻¹, a razão para utilização desta nomenclatura se deve ao fato dela ser diretamente proporcional à energia, ou seja, um maior número de onda corresponde a uma maior energia⁴⁹.

A espectroscopia de infravermelho é um dos métodos analíticos instrumentais mais versáteis e com boa relação custo-benefício disponível para o químico analista. Esta técnica pode fornecer informações da estrutura química das espécies químicas, na indústria é principalmente utilizada no recebimento de matérias-primas que são avaliadas através de um espectro anteriormente obtido do material e serve como padrão de aprovação da mesma. Além disso, possibilita análise de grupos funcionais de amostras desconhecidas, sem apresentar dificuldade operacional⁵¹.

A radiação infravermelha de freqüência na faixa de 10000-100 cm⁻¹ quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro costuma aparecer como uma série de bandas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4000-666 cm⁻¹, que são de grande utilidade nas interpretações dos espectros de infravermelho. As intensidades das bandas são expressas em transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, A=log₁₀ (1/T). Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma que a distância
interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante⁵⁰

Para determinar o espectro de infravermelho de um composto, o mesmo deve ser colocado em um suporte ou cela, a qual não deve absorver na região do infravermelho. Desta forma as celas não devem ser construídas de materiais tais como plásticos e vidros que absorvem fortemente nesta região. As celas mais comumente utilizadas são de substâncias iônicas, tipicamente cloreto de sódio ou brometo de potássio. As celas de brometo de potássio são mais caras do que as celas de cloreto de sódio e podem ser utilizadas na região entre 4000 a 400 cm⁻¹ sem apresentar absorção. Já as celas de cloreto de sódio são largamente utilizadas, pois têm custo mais acessíveis e podem ser utilizadas na região entre 4000 a 650 cm⁻¹.⁴⁹

Tanto a glicerina etoxilada que serviu como matéria-prima, quanto a glicerina etoxilada fosfatada foram analisadas pela técnica de espectrometria de infravermelho no equipamento Nicolet Magma mod 550 n° série ADI 9503219, com o objetivo de obtermos dados referentes aos grupos funcionais presentes antes e após a síntese.

As amostras foram analisadas sem diluição entre janelas de NaCI e os espectros obtidos foram comparados com espectros de literatura de compostos etoxilados e fosfatados.

3.1.4 Determinação da composição por espectrometria de massas

Um espectrômetro de massas é um equipamento que tem por princípio básico gerar íons de compostos orgânicos ou inorgânicos, de forma a separar estes íons por sua razão massa/carga (m/z) e detectá-los quantitativamente e qualitativamente por sua abundância relativa de m/z. Um espectrômetro de massas por impacto de elétrons bombardeia um composto com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos. Um registro obtido desta forma é um espectro de massas.

O evento mais simples que pode ocorrer na fase gasosa é a remoção de um único elétron da molécula pelo feixe de elétrons para formar um íon molecular, esta espécie é um radical-cátion. Muitos destes íons moleculares desintegram-se em 10⁻¹⁰ a 10⁻³ segundos para fornecer, no caso mais simples, um fragmento carregado positivamente e um radical. Certo número de fragmentos iônicos é então formado. Se alguns dos íons moleculares (principais) permanecerem intactos durante um tempo suficientemente longo para alcançar o detector, um pico principal é registrado. É importante identificar o pico principal já que ele nos dá diretamente o peso molecular do composto⁵⁰.

A formação de íons na fase gasosa é a primeira etapa fundamental para posterior separação e detecção dos íons no espectrômetro de massas. Nos primeiros espectrômetros de massas fabricados, as amostras, necessariamente, deveriam estar no estado gasoso, mas com o desenvolvimento de novas tecnologias, atualmente as amostras podem ser introduzidas em solução ou em forma de um cristal em fase sólida.

A amostra em estado sólido, líquido ou gasoso, entra na câmara de vácuo através de uma técnica ou aparato de introdução. Dependendo da introdução da amostra, é aplicada uma determinada técnica de ionização onde os íons podem estar em solução, ou podem ser ionizados em conjunto à sua volatilização, ou por outros métodos proporcionados pela fonte de íons.

Para analisar a glicerina etoxilada fosfatada utilizou-se a técnica de introdução direta da amostra no espectrômetro de massas. Para tanto, a amostra (~10 mg) foi solubilizada em 10 mL de solução de água: metanol na relação 1:1, com 0,2% de hidróxido de amônio. Empregou-se a técnica de ionização por *Electrospray* (ESI) no

modo negativo, que consiste de um processo de transferência de íons em solução para a fase gasosa.

Um *Electrospray* é produzido aplicando um forte potencial elétrico sob pressão atmosférica a um líquido passando através de um tubo capilar com um baixo fluxo (normalmente 1-10 *u*l/min)³¹. Um fino spray se forma na presença de um alto potencial elétrico (2-4 kV). Gotas com excesso de carga (positiva ou negativa) são formadas. Com a evaporação do solvente, o volume das gotas é reduzido, e as gotas se subdividem. Eventualmente, ou gotas contendo apenas um íon são formadas ou íons são expelidos das gotas para a fase gasosa devido à alta repulsão entre íons de mesma carga.

À medida que, o solvente evapora os íons, presentes nas gotas carregadas, são ejetados e guiados por interações eletrostáticas para o orifício de entrada do analisador de massa.





ESI, ou lonização por Electrospray, é uma técnica bastante sensível e aplica-se a moléculas e macromoléculas ácidas ou básicas de ampla faixa de massas. Em média, é adicionado (ou retirado) um próton a cada 1.000 unidades de massa molar. Deste modo, moléculas de baixa massa molar formam, por exemplo, $[M+H]^+$ enquanto macromoléculas formam aglomerados (clusters) de íons de composição $[M+nH]^{+n}$ centrados em *m/z* 1000. Em geral, o número de cargas em uma molécula quando

submetida à técnica ESI depende de sua massa molar e do número de sítios disponíveis para localização de carga. Isto significa sítios que possam ser protonados, cationizados (termo usado quando há formação de um íon através do acoplamento de um cátion na molécula) ou deprotonados³². Espectros ESI-MS de macromoléculas podem então ser obtidos com vários analisadores que varrem em faixas de massas típicas (até 2000-4000 u).

Surfactantes catiônicos e aniônicos são rapidamente detectados através da técnica ESI, mas esta técnica também é útil para detecção de surfactantes não-iônicos, os quais tendem a formar íons [M+álcali]⁺ ou [M-H]⁻ respectivamente³².

Nas análises da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada utilizou-se o espectrômetro de massas ESI-Qtof (Micromass), e as condições de análise do equipamento foram as seguintes: voltagem do capilar 4000V, voltagem do cone de amostra 60V, fluxo de injeção 20*u*L/min e ionização no modo negativo.

3.1.5 Análise em coluna com resina de troca iônica de leito misto

As análises de troca iônica têm sido usadas para separar surfactantes em suas classes principais por pelo menos quarenta anos, e permanece o processo mais efetivo para este propósito, pelo menos em larga escala. Esta é uma das ferramentas mais poderosas em análise de surfactantes, porém ainda não tem sido dada muita ênfase a esta técnica nos textos científicos⁵¹.

O termo troca iônica tem, geralmente, a significação de permuta de íons de mesmo sinal, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve, naturalmente, conter íons próprios, e, para que possa efetuar a troca com rapidez suficiente, e em extensão que lhe dê um valor prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam mover-se livremente para dentro e para fora. Muitas substâncias, tanto naturais (por exemplo, certas argilas) como artificiais, têm propriedades de trocadores de íons, mas para fins analíticos, têm interesse principalmente os trocadores iônicos orgânicos sintéticos. Os trocadores de íons usados em análise têm diversas propriedades em comum: são quase insolúveis em água e em solventes orgânicos e contém íons ativos ou contrários que serão permutados

reversivelmente com outros íons na solução, sem que ocorra uma mudança física apreciável do material. O trocador de íons tem uma natureza complexa, é de fato, polimérico. O polímero tem uma carga que é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Os íons ativos são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico. Assim, o trocador catiônico consiste em um ânion polimérico com cátions ativos, enquanto que o trocador aniônico é um cátion polimérico com ânions ativos³³.

A capacidade de troca de uma resina trocadora de íons é o número de íons que uma dada quantidade de resina é capaz de retirar da solução. Esta capacidade depende da quantidade de grupos iônicos ativos na resina. A capacidade de troca é expressa em miliequivalente por mililitros da resina completamente hidratada e as resinas apresentam uma faixa de capacidade de troca entre 0,5 a 2,0 meq/ml. Para a maioria dos surfactantes o peso equivalente é igual ao peso molecular (massa molar), ou seja, para o dodecil sulfato de sódio, por exemplo, o peso equivalente é 288,4g.

Uma resina de troca iônica de leito misto é uma mistura de quantidades quimicamente equivalentes de uma resina trocadora de cátions fortemente ácida, na forma de ácido livre, e uma resina trocadora de ânions fortemente básica, na forma de hidróxido. Ao colocar em contato, sob agitação, esta resina trocadora de íons de leito misto com uma solução contendo o eletrólito Cat⁺An⁻, as seguintes trocas se processarão:

Equação 7 : Trocas de íons na coluna de listo misto⁵¹

Resina – SO3⁻H⁺ + Cat⁺ ← Resina – SO3⁻Cat⁺ + H⁺ → Resina – N⁺(CH₃)₃OH⁻ + An⁻ ← Resina – N⁺(CH₃)₃An⁻ + OH⁺ H⁺ + OH⁻ → H₂O

Durante o processo de troca iônica a água gerada é removida do sistema logo após sua formação, e o equilíbrio da reação é deslocado da esquerda para direita, permitindo assim a troca de todos os íons presentes em solução por H⁺ e OH⁻ até que todos os íons sejam removidos da solução. Este processo é a base do método geral para deionização de soluções e permite isolar substâncias não-iônicas. A análise pode ser realizada colocando-se a solução da amostra em contato com a resina e depois filtrando a solução resultante onde será quantificado o material não-iônico, ou através do uso de colunas, permitindo a coleta da fase móvel com o não-iônico a ser quantificado.

Uma das técnicas utilizadas para determinar o rendimento da fosfatação foi a determinação da massa não retida por uma resina de leito misto de uma solução de glicerina etoxilada fosfatada de concentração conhecida.

A glicerina etoxilada não possui caráter iônico, por esta razão não fica retida na coluna de leito misto, que é capaz de reter ânions e cátions simultaneamente.

Inicialmente foi preparada uma solução de concentração conhecida da glicerina etoxilada e passada pela coluna de leito misto, para confirmar que não haveria retenção da glicerina etoxilada. Feito este primeiro teste, foram submetidas ao mesmo procedimento as soluções da glicerina etoxilada fosfatada e foi calculado o rendimento da fosfatação, em função da massa de glicerina etoxilada que não ficou retida na coluna.

A preparação da coluna seguiu o seguinte procedimento: Foram pesadas 20,0 gramas de resina Amberlite MB 20 em béquer e a mesma foi lavada com três porções de 200 ml de água destilada, as quais foram descartadas. Após esta lavagem a resina foi transferida para coluna com auxílio de água destilada, e a água presente foi drenada mantendo apenas uma coluna de 2 cm de altura de água acima do nível da resina. A seguir a resina foi lavada com 200 ml de solução de isopropanol: água (9:1), sempre mantendo ao final da lavagem a coluna de isopropanol: água de 2cm de altura acima do nível da resina.

Para análise das amostras, foram pesadas $0,20 \pm 0,01g$ de cada amostra e as mesmas foram solubilizadas em 50 mL de solução de isopropanol: água (9:1). A solução foi transferida para coluna contendo a resina trocadora de íons e três lavagens, com porções de 60 mL de solução de isopropanol, foram realizadas. A fase móvel foi coletada em béquer tarado e evaporada com aquecimento e fluxo de nitrogênio. Após secagem da fase móvel, o resíduo foi seco em estufa a 105 ± 5 °C por 30 minutos. As amostras foram mantidas em dessecador até atingirem temperatura ambiente e o

29

conjunto béquer mais resíduo foi pesado quantitativamente para determinar a massa de material não-iônico que eluiu da coluna.

Figura 4: Aparelhagem para análise em coluna com resina de troca iônica de leito misto³⁴



3.1.6 Espectrometria de emissão atômica

Na espectrometria de emissão atômica óptica (em inglês, *atomic emission spectrometry AES*), os atomizadores não somente convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares, mas também, nesse processo, excitam uma fração dessas espécies a altos estados eletrônicos. A rápida relaxação dessas espécies excitadas é acompanhada pela produção de linhas espectrais ultravioleta e visível que são úteis na análise elementar qualitativa e quantitativa. Historicamente, a espectroscopia de emissão atômica baseou-se na atomização e excitação por chama, arco elétrico e centelha elétrica, e todos esses métodos continuam tendo aplicações importantes na análise de elementos metálicos. Atualmente, entretanto, fontes de

plasma têm se tornado o método mais importante e largamente utilizado para a espectroscopia de emissão atômica.

As espectrometrias de emissão por plasma, arco e centelha oferecem muitas vantagens quando comparadas com as de chama e métodos de absorção eletrotérmica. Uma dessas vantagens é a baixa interferência entre elementos, que é uma conseqüência direta de suas altas temperaturas. Em segundo lugar, bons espectros de emissão são obtidos para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação; como conseqüência, os espectros para dúzias de elementos podem ser registrados simultaneamente. Outra vantagem das fontes de plasma mais energéticas é que elas permitem a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos como óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio que são altamente resistentes à decomposição térmica). Além disso, as fontes de plasma permitem a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre.

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (as concentrações dos dois são tais que a carga total aproxima-se de zero). Em um plasma de argônio, frequentemente empregado para análises por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora cátions da amostra também estejam presentes em menor quantidade. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, indefinidamente e temperaturas maiores que 10000 K são encontradas. Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados: o plasma indutivamente acoplado (em inglês, *inductively coupled plasma* - ICP), o plasma de corrente contínua (em inglês, *direct current plasma* – DCP), e o plasma induzido por microondas (em inglês, *microwave induced plasma* – MIP)⁴⁶.

As três bateladas de glicerina etoxilada fosfatada foram analisadas por espectroscopia de emissão atômica (ICP) antes de serem passadas pela coluna de troca iônica. Esta análise teve por objetivo quantificar o total de fósforo presente em cada uma das amostras, pois este valor será usado posteriormente na quantificação das espécies identificadas por ³¹P RMN.

31

O material não-iônico que eluiu da coluna, na análise das amostras de glicerina etoxilada fosfatada, também foi analisado por espectroscopia de emissão atômica de plasma de argônio acoplado indutivamente - ICP.

Esta análise foi realizada com o objetivo de confirmar que o material eluído da coluna de troca iônica tratava-se de glicerina etoxilada sem contaminação de espécies fosfatadas.

Foram seguidas as condições abaixo durante a análise de fósforo por ICP:

Potência do equipamento: 1,0 kw;

Fluxo de argônio na tocha: 15,0 L/min;

Fluxo de argônio auxiliar: 1,5 L/min;

Pressão do nebulizador: 200 kPa;

Altura da tocha: 10 mm;

Intervalo entre leituras de replicatas: 5 segundos;

Estabilização do equipamento: 15 segundos;

Tempo de introdução da amostra: 30 segundos;

Tempo de lavagem (enxágüe): 10 segundos.

As amostras de glicerina etoxilada fosfatada foram analisadas mediante solubilização em água na concentração de 0,50 ± 0,02g / 100 mL e foram lidas em 213,621 nm.

Os extratos das amostras fosfatadas que eluíram da coluna de troca iônica foram solubilizados em água na concentração de 0,30 ± 0,02g / 50 mL e foram analisados a 213,621 nm.

3.1.7 Determinação da tensão superficial

Surfactante é uma abreviação de agente ativo na superfície, em outras palavras, surfactante é caracterizado por sua tendência a adsorver nas superfícies e interfaces. O termo interface se refere à fronteira entre duas fases imiscíveis, já o termo superfície indica que uma das fases é um gás, geralmente ar. A razão para um surfactante adsorver em uma interface é diminuir a energia livre naquela região entre duas fases. A energia livre interfacial por unidade de área representa a quantidade de trabalho requerido para expandir a interface. O termo tensão interfacial é freqüentemente

utilizado, ao invés de energia livre interfacial por unidade de área. A tensão superficial é expressa em unidades de dinas por centímetro (dyn/cm) ou, preferencialmente no Sistema Internacional de Unidades, em mN/m. Então, a tensão superficial da água é equivalente à energia livre por unidade de área na fronteira entre a água e o ar e apresenta um valor de 72 mN/m a 25 °C. Quando esta fronteira é coberta por moléculas de surfactante, a tensão superficial (ou a quantidade de trabalho requerido para expandir a interface) é reduzida. Uma maior quantidade de surfactante presente na interface leva a uma maior redução na tensão superficial, e a tendência a acumular na interface é uma propriedade fundamental do surfactante. A concentração do surfactante na interface depende da estrutura do surfactante e também da natureza das duas fases que se encontram na interface. Existe, naturalmente, um limite para a quantidade de surfactante na superfície e para o efeito da redução da tensão superficial devido à adição do surfactante. Em casos normais este limite é alcançado quando micelas começam a se formar no interior da solução. As micelas são agregados de unímeros, ou seja, das moléculas dos surfactantes. A formação das micelas pode ser visto como um mecanismo alternativo à adsorção na interface por remover grupos hidrofóbicos do contato com a água reduzindo assim a energia livre do sistema. As micelas podem ser vistas como um reservatório de moléculas ou unímeros de surfactantes, e são formadas em baixas concentrações de surfactantes em água. A concentração na qual as micelas começam a se formar é chamada de concentração micelar crítica, ou CMC, e é uma importante característica do surfactante³⁵.



Figura 5: Esquema de formação de micelas na região da CMC³⁶

Uma variedade de métodos é conhecida para determinar o valor da CMC, já que quase todas as propriedades físicas da solução mudam quando as micelas se formam, porém, o método da medida da tensão superficial é um dos mais comumente empregados³⁷.

Um método simples para medir a tensão superficial é conhecido com o nome de método do anel du Noüy. Neste método, um anel de platina, de diâmetro e espessura conhecidos, ligado a uma balança, é submergido na amostra líquida sob controle de temperatura, e a força requerida para a retirada deste anel através da superfície é medida^{35,38}.

Figura 6: Esquema da medida de tensão superficial utilizando o método do anel de du Nouy³⁹



Esta força pode ser determinada usando um tensiômetro de du Nouy e baseia-se no seguinte (admitindo-se uma interface líquido-gás):

Seja *f* a força de adesão de um anel de raio *R* à superfície de um líquido. Se no momento em que o anel é arrancado da superfície, esta força for equilibrada pelo peso, *mg*, de uma coluna de líquido estritamente cilíndrica (sendo *m* a massa da coluna líquida e *g* a aceleração da gravidade) então:

Equação 8: Força envolvida na medida de tensão superficial

$$F=mg=4\pi R\gamma$$

Em que γ é a tensão superficial do líquido. Porém, dado que a forma da coluna não é perfeitamente cilíndrica, aquilo que na prática se determina é uma tensão superficial aparente γ_{ap} , tal que :

Equação 9: Tensão superficial aparente

$\gamma_{ap} = \underline{mg}$	
$4\pi R$	

Em que *m* é obtido através de uma balança de torção com o anel suspenso num dos braços. O valor real da tensão superficial γ está relacionado com o de γ_{ap} através de :

Equação 10: Tensão superficial real

$$\gamma = \gamma_{ap} F$$

Onde F é um fator de correção que depende do raio R do anel, do raio r do fio de que é feito o anel e da densidade do líquido D.

Para realizar as leituras de tensão superficial no tensiômetro manual através do método do anel, é preciso seguir o seguinte procedimento:

Na plataforma coloca-se um recipiente de vidro de boca larga contendo o líquido cuja tensão superficial se pretende medir. As dimensões deste recipiente devem ser tais que a superfície do líquido seja bastante maior que a área do anel, de forma a garantir a planaridade da superfície e evitar interferências das paredes. O anel calibrado é suspenso no braço da balança e imerso no líquido. O braço da balança é mantido horizontal através de uma torção aplicada a um fio de aço esticado,que está ligado ao braço. A força necessária para manter a horizontalidade aplica-se rodando um botão que apresenta um mostrador, calibrado em dyn/cm, onde se faz a leitura. O movimento descendente da plataforma arrasta consigo o anel e o braço da balança, sendo necessário aplicar forças progressivamente maiores para manter a horizontalidade do braço. No instante em que o anel se separa da superfície do líquido o mostrador apresenta o valor da tensão superficial aparente, a qual terá de ser corrigida para obter a tensão superficial real³⁹.

Na indústria, para fins de classificação fiscal, conforme teste de caracterização de tensoativos exigido na NESH (Notas Explicativas do Sistema Harmonizado)⁴⁰, um composto se classifica como tensoativo de acordo com o seguinte critério : "Agentes orgânicos de superfície (preparações tensoativas) são produtos que quando misturados com água numa concentração de 0,5% (p/p) a 20 °C, e deixados em repouso durante uma hora à mesma temperatura, apresentam as seguintes características : originam um líquido transparente ou translúcido ou uma emulsão estável sem separação da matéria insolúvel, e reduzem a tensão superficial da água a 45 mN/m ou menos⁴⁰.

O equipamento utilizado para determinação da tensão superficial através da contagem do número de gotas é conhecido pelo nome de estalagmômetro e consiste de uma pipeta cuja ponteira é formada por um capilar estreito terminando em forma de um disco com superfície polida para facilitar a formação da gota. A resistência encontrada pelo líquido ao passar pelo capilar e sua viscosidade determinam a velocidade de formação da gota, que deve ser de três a quatro segundos para formação de uma gota. Duas marcas são feitas na pipeta e definem certo volume de líquido, o número de gotas existente neste volume pré-determinado é utilizado para calcular a tensão superficial. A temperatura da solução é mantida estável através de um

sistema de encamisamento da pipeta, semelhante ao utilizado em condensadores a água^{40,41,42}.

Este último método é indicado na NBR 13241 de dezembro de 1994, publicada pela ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, com o título "Agrotóxico – Determinação da tensão superficial" no qual, a determinação é realizada utilizando-se a seguinte equação:

Equação 11: Determinação da tensão superficial⁴³

C = A x 71,97
B
C = Tensão superficial, em mN/m
A = número de gotas de água destilada
71,97 = tensão superficial da água a 25 °C (mN/m)
B = número de gotas da solução/suspensão
Para datorminação do topoão suporficial os soluções forem proporados o partir

Para determinação da tensão superficial as soluções foram preparadas a partir das amostras de glicerina etoxilada e glicerina etoxilada fosfatada. As amostras foram pesadas em béquer e diluídas em cerca de 50 ml de água para realizar leitura e ajuste de pH com solução aquosa de hidróxido de potássio 1% mássico. Foram obtidas soluções de pH 4, 7 e 10 para realização das leituras de tensão superficial. Após leitura e acerto do pH as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 ml e diluídas com água deionizada até o volume de aferição. As soluções foram mantidas a 20 ℃ por uma hora antes da leitura da tensão superficial.

Para determinação da tensão superficial da solução a 20 ℃, utilizaram-se dois métodos: o método do anel du Noüy e o método da gota. Para realização das medidas através do método do anel utilizou-se o tensiômetro da marca Lauda TE2 acoplado ao banho Ultratermostático Ecoline RE 204, quando as medidas foram realizadas na Oxiteno, e o tensiômetro KSV modelo Sigma 701, quando as medidas foram realizadas na Unicamp. As leituras da tensão superficial realizadas no laboratório da Unicamp foram repetidas em diversos intervalos de tempo até perfazer um tempo total de 1000 segundos de leitura, com o objetivo de encontrar um patamar onde os valores das leituras pudessem estabilizar. Para utilização do método baseado no número de gotas

utilizou-se um equipamento confeccionado na Oxiteno com as características descritas anteriormente, segundo Erdmann⁴¹.

3.1.8 Determinação da altura de espuma pelo método Ross Miles

No processo de geração de espuma, um gás (geralmente ar) é introduzido abaixo da superfície de um líquido, o que produz a dispersão de um gás em um líquido. As bolhas de gás na espuma são rodeadas por um filme líquido. Este filme líquido torna-se menos espesso devido à ação da gravidade e uma menor pressão interna na região do Plateau da maior curvatura (região de contato entre as bolhas), causando o retorno do filme líquido para a solução original. Se não existir um mecanismo de estabilização, o filme líquido ficará tão fino a ponto de romper-se e permitir a coalescência das bolhas e escape do gás³⁷.

Para apontar e interpretar os fatores que contribuem para a estabilidade de uma espuma existem algumas teorias, como por exemplo: a teoria de Plateau admite que a persistência das espumas depende da tendência que as películas líquidas apresentam para drenar tornando-se cada vez mais delgadas até a ruptura. A drenagem ocorre em virtude da ação da gravidade e da tensão superficial. Nas regiões onde a película líquida apresenta curvatura negativa, a pressão é menor do que nas regiões planas da película. Em conseqüência dessa diferença de pressões, ocorre o escoamento do líquido. Quanto mais lenta for a drenagem, mais estável será a película e, portanto, a espuma. De acordo com esta teoria os tensoativos que devem ser empregados para a estabilização são aqueles que aumentam a viscosidade da solução⁴².

Idéias diferentes foram desenvolvidas por Gibbs com base na apreciável resistência que as películas estáveis apresentam com relação a perturbações mecânicas. Se uma região da película é esticada, a sua área aumenta, a espessura diminui e a concentração interfacial do agente tensoativo também diminui, pois uma mesma quantidade é distribuída sobre uma superfície maior. Conseqüentemente haverá um aumento da tensão superficial na região considerada. Em virtude das tensões interfaciais diferentes em duas regiões adjacentes, surge uma força que tende a comprimir a parte esticada da película e restabelecer a espessura uniforme da

película. Essa força relacionada ao aumento unitário de área foi, por Gibbs, denominada elasticidade ³⁸.

Desta forma, o processo de geração da espuma depende da presença na solução de um surfactante na superfície que possa produzir diferenças na tensão superficial da interface ar/solução assim que a interface expandir para encapsular o gás nas bolhas.

Como um grande aumento ocorre na área da interface gás/líquido durante a formação da espuma, a redução na tensão superficial da água torna mais fácil o processo de espumação de ocorrer.

O teste de espuma Ross-Miles é um método padrão da Sociedade Americana para Teste de Materiais, (American Society for Testing Materials - ASTM) e alguns dados de soluções aquosas de surfactantes comerciais seguem este método que é apresentado no livro de métodos padrões ASTM⁴⁴.

Como o processo de geração de espuma depende da presença de um surfactante, esta medida foi realizada nas soluções de glicerina etoxilada fosfatada com o objetivo de verificar se a glicerina etoxilada fosfatada apresenta esta característica surfactante.

Para a avaliação da altura de espuma das soluções de glicerina etoxilada e fosfatada foi utilizado um método Oxiteno que tem como referência o método ASTM D 1173-53.



Figura 7: Equipamento para avaliar espuma Ross Miles ³⁵

O método consiste de preparar uma solução aquosa de concentração conhecida do produto em estudo, e acondicionar parte da solução em uma coluna de vidro com temperatura controlada através de sistema de encamisamento com banho de água. Uma alíquota de 200 mL desta mesma solução é deixada cair por queda livre, de uma pipeta, sobre a solução que está dentro da coluna. Com esta perturbação mecânica haverá formação de espuma que será avaliada através de medidas realizadas com régua na parede da coluna. Esta primeira leitura é utilizada para avaliar a capacidade de formação de espuma no instante inicial. Outras leituras são realizadas em intervalos de tempo pré-determinado e têm como objetivo avaliar a estabilidade da espuma formada.

Para avaliar a espuma formada pelas soluções de glicerina etoxilada e glicerina etoxilada fosfatada utilizou-se água deionizada para o preparo das soluções. As concentrações utilizadas para leitura de espuma foram 3,0 g/L e 10,0 g/L em solução aquosa e a temperatura do teste foi mantida a 25 °C por meio de acondicionamento da solução e do equipamento de Ross-Miles.

As alturas de espuma das soluções das amostras de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada foram lidas no tempo inicial, ou seja, logo após a formação da coluna de espuma e em intervalos de tempo de 15, 30, 60 e 180 segundos até perfazer um tempo total de trezentos (300) segundos para avaliação da retenção da espuma formada ao longo do tempo.

Também foram realizadas, para efeito de comparação, leituras de altura e estabilidade de espuma de soluções aquosas de um tensoativo aniônico (lauril sulfato de sódio) e um tensoativo não-iônico (nonilfenol etoxilado 9,5 EO).

3.1.9 Determinação da viscosidade

Líquidos e gases são muito facilmente deformáveis e a sua resistência à deformação é dada apenas pela sua viscosidade. Isto é, escoam sob ação de tensões (ou pressões), dissipando a energia que provoca seu escoamento. Normalmente,

omitimos sua elasticidade, que é a capacidade de recuperarem a forma anterior, uma vez cessada a tensão deformante.

A viscosidade pode ser entendida de duas maneiras:

 i) É a relação entre a tensão de cisalhamento a que está sujeito um líquido, e a taxa de cisalhamento. A viscosidade é constante nos líquidos newtonianos e o seu valor pode ser de 10⁻³ Pa.s (em água, metais fundidos) até valores nove ordens de grandeza superiores.

Equação 12: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento $\overline{\tau = \eta \ d\gamma/dt}$

ii) É uma medida da potência dissipada no escoamento do líquido.

Equação 13: Viscosidade como uma medida da potência dissipada no escoamento de um líquido.

$$W_{d} = \tau \ d\gamma \ /dt = \eta \ (d\gamma \ /dt)^{2}$$

O modelo de comportamento viscoso é um pistão, ou êmbolo, em um cilindro cheio de óleo. Neste caso, a viscosidade é a relação entre a força aplicada sobre o êmbolo e a sua velocidade de deslocamento linear⁴⁵.

Para as amostras de glicerina etoxilada e glicerina etoxilada fosfatada, foram realizadas leituras de viscosidade dos produtos sem diluição em diferentes temperaturas, com o objetivo de verificar o comportamento destas amostras quando submetidas a aquecimento, e também com o objetivo de avaliar se há diferença na leitura de viscosidade antes e após o processo de fosfatação da glicerina etoxilada.

Na realização das leituras de viscosidade foi utilizado um equipamento modelo Viscosímetro Digital Programável Brookfield Modelo DVII+PROG, com velocidade de 12 RPM, agulha 2, acoplado a um banho termostático para manter estável a temperatura da amostra durante as leituras.

3.1.10 Análise de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN, ou em inglês, NMR) está baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofreqüência de cerca de 4 a 900 MHz. Diferentemente das absorções no ultravioleta, visível e infravermelho, núcleos dos átomos, em vez de elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. As transições entre os estados quânticos de núcleos com momentos magnéticos (spins) ocorrem na região de rádio-frequências.

A amostra é posicionada em um forte campo magnético, que tem intensidade de vários teslas (tesla é a unidade de intensidade de campo, T, que é definido como 1T= 1kg s⁻² A⁻¹).

Dois tipos de espectrômetros de RMN estão atualmente em uso: ondas contínuas (CW) e ondas pulsadas, ou com transformada de Fourier (FT NMR). Em espectrômetros de onda contínua, o campo magnético ou a rádio-frequência são varridos. Nos instrumentos pulsados, a amostra é irradiada com pulsos periódicos de rádio-frequência com uma componente magnética perpendicular ao campo magnético. Esses pulsos de excitação originam um sinal no domínio do tempo que decai durante o intervalo entre pulsos, chamado de decaimento de indução livre (FID, em inglês). O FID é então convertido para um sinal no domínio de freqüência, usando-se uma transformação de Fourier, para fornecer um espectro semelhante ao obtido quando se usa um instrumento de onda contínua. Os núcleos que têm sido mais usados pelos químicos são ¹H, ¹³C, ¹⁹F e ³¹P ⁴⁶.

O que torna o fenômeno de RMN relevante é o fato de núcleos da mesma espécie, mas em sítios diferentes na molécula absorverem e re-emitirem energias de radio freqüência diferentes e isto se deve à contribuição dos elétrons da molécula para o campo magnético total sentido pelo núcleo magnético. Por isso, sendo o ambiente eletrônico em torno dos núcleos H do grupo CH₃ da molécula de etanol diferente dos núcleos de H do grupo CH₂ e do núcleo H do grupo OH, os núcleos ¹H em cada um

destes grupos experimentam um campo magnético total ligeiramente diferente. Em conseqüência disso, absorvem radiações de radio freqüência ligeiramente diferentes. Por outro lado, havendo três vezes mais núcleos ¹H em CH₃ do que em OH contra duas vezes em CH₂, as intensidades das radiações absorvidas surgem na relação 1:2: 3 respectivamente para OH, CH₂ e CH₃.

Como é tradicional em outras formas de espectroscopia, a freqüência nos espectros de RMN aumenta da direita para a esquerda. As posições dos sinais podem ser medidas em Hz em relação a um sinal de referência (tetrametilsilano, Si (CH3)4, TMS, por exemplo, adicionado à amostra) em partes por milhão, ppm.

A intensidade de um sinal de absorção em RMN é dada pela respectiva área e é proporcional ao número de núcleo que está em sua origem. Esta integração é feita eletronicamente e registra-se por uma linha em degrau cuja altura é proporcional à área do sinal de absorção⁴⁷.

As bandas de absorção dos prótons metílicos e metilênicos do etanol consistem de vários picos finos, que ao serem analisados mostram que o espaçamento para os três componentes da banda do grupo metila é idêntico ao dos quatro picos da banda do metileno. Esse espaçamento em hertz é chamado de constante de acoplamento spin-spin e recebe o símbolo de *J*.

O desacoplamento de banda larga é um tipo de desacoplamento heteronuclear no qual o desdobramento de linhas de ³¹P por núcleos de ¹H é evitado irradiando-se a amostra com um sinal de radio freqüência de banda larga que engloba toda a região espectral do próton, enquanto o espectro de ³¹P é obtido no modo usual. Em condições de desacoplamento de banda larga, descobriu-se que as áreas de pico de ³¹P são intensificadas por um fator significativamente maior do que seria esperado do colapso de estruturas múltiplas para uma linha única. Esse fenômeno é uma manifestação do efeito *Overhauser nuclear (NOE,* do inglês, *nuclear Overhauser enhancement)* que é um efeito geral encontrado em experimentos de desacoplamento. Esse efeito surge do acoplamento magnético direto entre um próton desacoplado e um núcleo de ³¹P vizinho, que resulta em um aumento na população do estado de energia inferior do núcleo de ³¹P maior que o previsto pela relação de Boltzmann. Em conseqüência o sinal de ³¹P é intensificado por um fator de até um e meio. Enquanto o NOE aumenta a sensibilidade

de medidas de ³¹P, ele apresenta a desvantagem de que a proporcionalidade entre áreas de picos e número de núcleos é perdida⁴⁶.

As amostras de glicerina etoxilada e glicerina etoxilada fosfatada foram solubilizadas da seguinte maneira para serem analisadas por RMN: Primeiramente preparou-se uma solução com concentração de 2 mg/ml de DSS (2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio) em D₂O. A seguir, as amostras de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada foram solubilizadas na solução de DSS em D₂O, gerando uma solução de concentração final de amostra de 50 mg/ml. Foi utilizado um espectrômetro de RMN com transformada de Fourier, modelo Bruker Avance DPX operando a 101,25 MHz nas análises de ³¹P, com tempo de aquisição de 0,81 segundos e tempo de relaxação de 10 segundos tanto nos experimentos obtidos na forma acoplada como na forma desacoplada. Nas análises de ¹H foram utilizados dois equipamentos: Bruker Avance DPX operando a 250,13 MHz, com tempo de aquisição de 3 segundos e tempo de relaxação de 1 segundo, e o equipamento Bruker Avance II operando a 300,25 MHz, com tempo de aquisição de 2,65 segundos e tempo de relaxação de 1 segundo.

Os espectros de ¹H foram obtidos na forma acoplada. Já nas análises de ³¹P obteve-se primeiro o espectro com o desacoplador desligado com o objetivo de obter informações sobre acoplamentos de ¹H e ³¹P presentes nas espécies de monoéster fosfatados e diéster fosfatados.

Segundo Frazier e colaboradores⁵⁷, as espécies monoéster fornecem um triplete devido ao acoplamento do fósforo com os dois prótons do grupo CH₂, já as espécies diéster têm um plano de simetria com o fósforo, e os quatro prótons dos dois grupos CH₂ acoplam com o fósforo fornecendo um quinteto.

Também foi obtido o espectro de ³¹P na forma desacoplada sem NOE e integrada para ser utilizado nas quantificações das espécies anteriormente identificadas. Para realizar este experimento o desacoplador foi ligado somente durante a aquisição dos sinais e mantido desligado entre os pulsos.

44

4 RESULTADOS

4.1 Análise dos ésteres presentes por titulação potenciométrica

Para realização dos cálculos do teor de monoéster e diéster presentes nas amostras fosfatadas utilizaram-se as seguintes massas molares: 1316 g/mol para o monoéster e 2534 g/mol para o diéster, segundo as fórmulas apresentadas abaixo:

Figura 8: Fórmulas do monoéste	r fosfórico e do diéster fosfórico
--------------------------------	------------------------------------

НО	
I II	
$H - C - O - (CH_2 - CH_2 - O -)_x - P - (CH_2 - O$	OH)₂
I	
$H - C - O - (CH_2 - CH_2 - O -)_y - H$	
I	
$H - C - O - (CH_2 - CH_2 - O -)_z - H$	
н	
X + Y + Z = 26	
Monoéster fosfórico PM = 1316 g/mol	
но	н
1 11	1
H – C –O –(CH ₂ – CH ₂ – O -) _x – P(OH	$II = (-O - CH_2 - CH_2 -)_a - O - C - H$
	, , , <u> </u>
$H - C - O - (CH_2 - CH_2 - O -)_y - H$	H –(- O- CH ₂ – CH ₂ –) _b -O - C - H
$H - C - O - (CH_2 - CH_2 - O -)_z - H$	H –(- O- CH ₂ – CH ₂ –) _c -O - C - H
н	н
X + Y + Z = 26	a + b + c = 26
Diéster fosfórico PM = 2534 g/mol	

A curva de titulação a seguir apresenta a titulação da amostra de glicerina etoxilada fosfatada com a solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L em titulador automático. O primeiro ponto de inflexão compreende um próton do monoéster, um próton do ácido fosfórico livre e um próton do diéster. O segundo ponto de inflexão compreende o segundo próton titulável do ácido fosfórico e do diéster. Após o 2º ponto de inflexão, é adicionada à solução resultante, uma determinada quantidade de solução de cloreto de cálcio, e esta adição pode ser observada na curva através da queda de pH. O terceiro ponto de inflexão é referente ao terceiro próton do ácido fosfórico livre, já que todas as espécies iônicas são precipitadas com cloreto de cálcio e o último próton do ácido fosfórico é liberado e titulado com a solução de hidróxido de sódio.

Figura 9: Curva de titulação da glicerina etoxilada expressa em pH x volume de solução de NaOH 0,1 mol/L (mL).



Os resultados médios e desvios padrões encontrados para estas determinações realizadas em triplicatas, expressos em porcentagem peso/peso foram:

Tab	ela	7:	Resultados	da	titulação	potenciométrica,	expressos	em
porcentag	em	em	peso da glice	rina e	etoxilada fo	sfatada		

Médias e desvios	Bat. 308, via P ₂ O _{5,}	Bat 358, via P ₂ O ₅	Bat 969, via PPA
padrões de triplicatas	% p/p	% p/p	%p/p
H ₃ PO ₄	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	5,0 ± 0,2
Monoéster, PM 1316	40,7 ± 0,7	37,0 ± 0,6	93,2 ± 0,9
Diéster, PM 2551	3,0 ± 0,3	0,0	0,0
Glicerina Etoxilada	55,0 ± 0,6	61,3 ±0,5	1,8 ± 0,1

Estes resultados indicam uma maior conversão da glicerina etoxilada à glicerina etoxilada à glicerina etoxilada fosfatada quando utilizado o ácido polifosfórico como agente fosfatante.

A presença de diéster através destas análises é muito pequena, só sendo possível sua titulação em uma das amostras fosfatada através da rota P₂O_{5.}

4.2 Análise de infravermelho

Para analisar os espectros de glicerina etoxilada fosfatada, foi preciso buscar informações sobre regiões do infravermelho que apresentem sinais característicos de compostos fosfatados, assim como regiões com sinais característicos de glicerina e álcoois etoxilados.

Vibrações características dos compostos fosfatados:

Os ácidos fosfóricos apresentam deformação axial de P-O-H na região de 909-1070 cm⁻¹ e as ligações P-O-C apresentam sinal intenso na região de 1000 cm⁻¹.⁴⁸

Para ésteres fosfóricos (RO)₃ P=O, os sinais mais intensos no espectro de infravermelho são os seguintes:

1. P=O, deformação axial com banda intensa entre 1300-1240 cm⁻¹.

2. R-O, deformação axial com a presença de uma ou duas bandas intensas entre 1088-920 cm⁻¹.

3. P-O, deformação axial com intensidade média entre 845-725 cm⁻¹.⁴⁹ Absorções de PO no infravermelho:

Deformação axial de P=O em ésteres de fosfato 1299-1250 cm⁻¹.

Deformação axial forte de P-O-H entre 1040-910 cm⁻¹.

Deformação axial forte de P-O-C (alifático), podendo ser um dublete, entre 1050-970 cm⁻¹.

Deformação axial forte, de P-O-C (alifático), entre 830-740 cm⁻¹.⁵⁰

Vibrações características de glicerina e álcoois etoxilados:

Quando analisamos o espectro de infravermelho de álcoois, as principais características destes espectros são as bandas de O-H e de C-O. A banda de deformação axial do O-H é geralmente larga devido às ligações de hidrogênio, porém, menos larga do que a banda característica dos ácidos graxos e o centro da banda está em maior freqüência do que nos ácidos graxos (aproximadamente 3300 cm⁻¹).

A deformação axial do O-H no plano pode ser detectada na região de 1400-1260 cm⁻¹, e fora do plano em 700-600 cm⁻¹.

A deformação axial C-O é um diagnóstico da natureza do álcool, sendo que os álcoois primários aparecem na região entre 1085-1030 cm⁻¹, álcoois secundários entre 1125-1085 cm⁻¹ e os terciários entre 1205-1125 cm⁻¹.

A glicerina tem um espectro característico com importantes picos em 1110, 1040, 990, 920 e 850 cm⁻¹.

Polietoxilados de baixo peso molecular têm deformação axial do O-H entre 3000-3500 cm⁻¹, e uma forte vibração do éter na região de 1110cm⁻¹. Uma série característica de bandas é observada em compostos etoxilados, tais como 1450, 1345, 1290 e 1245 cm⁻¹, além de 940, 890, 740 cm⁻¹. ⁵¹



Figura 10: Espectro de álcool laurílico etoxilado com 4 moles de óxido de etileno⁵²

Figura 11: Espectro de polietilenoglicol de peso molecular 400⁵²





Figura 13 : Espectro de fosfato de octila etoxilado com 12 moles de óxido de etileno⁵²





Figura 14: Espectro de glicerina etoxilada com 26 moles de óxido de etileno

Figura 15: Espectro de glicerina etoxilada com 26 moles de óxido de etileno fosfatada, batelada 969/06



Nos espectros de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada, é possível identificar as seguintes vibrações:

- A: Deformação axial de O-H 3486 cm⁻¹
- B: Deformação axial de C-H 2849 cm⁻¹
- C: Deformação angular simétrica de C-H 1457,1351 cm⁻¹
- D: Deformação axial de C-O 1100 cm⁻¹

Dessa forma, as vibrações de deformação axial P-O-H na região de 1040 –910 cm⁻¹ e as vibrações P-O-C (alifático) na região de 1050-970 cm⁻¹ mostram-se muito discretas devido ao alto grau de etoxilação evidenciado pela deformação axial C-O em 1100 cm^{-1.}

Uma possível indicação da presença de éster fosfatado nas amostras fosfatadas pode ser observada na região de 1250 cm⁻¹. Existe um pico presente nas amostras de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada em 1250 cm⁻¹. Nesta última, porém, a intensidade se mostra aumentada, e a relação de intensidade com o pico anterior (1294 cm⁻¹) é maior na espécie fosfatada do que na glicerina etoxilada, o que pode ser atribuído a uma contribuição da absorção de deformação axial de P=O para o pico em 1250 cm⁻¹.

Outra indicação da presença de ésteres fosfatados deve-se ao alargamento da banda na região de 1050-970 cm⁻¹ que pode ser atribuída à presença de vibrações P-O-C (alifático). Este alargamento só é observado nas espécies fosfatadas, porém, como já foi mencionado anteriormente, estas bandas se mostram muito discretas devido ao alto grau de etoxilação evidenciado pela deformação axial C-O em 1100 cm⁻¹.

4.3 Análise de LC/MS-Q-tof

Figura 16: Espectro de massas(LC/MS-Q-tof) da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada na região de alta massa molar.



Os surfactantes não-iônicos tendem a formar íons [M-H]⁻, ou seja, formam o íon molecular mediante a perda de um próton. Desta forma analisando os picos presentes nos espectros de massas da glicerina etoxilada 26 EO podemos identificar os íons de massa:

1015.78 – que é referente à glicerina com 21EO, pois a massa molar da glicerina é 92 u. Se acrescentarmos 21 moles de óxido de etileno (massa molar 44 u) teremos que somar mais 924, que vai nos dar 1016, após a perda de um próton, teremos o peso de 1015 que aparece como primeiro pico identificado no espectro de massas. Os algarismos depois da vírgula são significativos, pois este espectrômetro de massas é de alta resolução.

1103.85 – glicerina 23 EO, após perda de um próton.

1147 – este pico aparece entre o pico da glicerina 23 EO e o pico da glicerina 25EO, porém sem identificação numérica.

1191.93 – glicerina 25 EO, após perda de um próton.

A detecção e identificação seguem este raciocínio até o último pico identificado com massa de 1720, que indica um grau de etoxilação de 37 moles de EO para cada mol de glicerina.

Desta forma, os picos presentes neste espectro têm suas massas molares calculadas segundo a fórmula:

Equação 14: Cálculo da massa molar do íon molecular no espectro da glicerina etoxilada

Íon molecular no espectro da glicerina etoxilada = $92 + (n \text{ de EO} \times 44) - 1$

Nos espectros da glicerina etoxilada e fosfatada, para cálculo do íon molecular precisamos somar à fórmula anterior a massa molar do fosfato, desta forma passamos a usar a seguinte fórmula:

Equação 15: Cálculo da massa molar do íon molecular do monoéster no espectro da glicerina etoxilada fosfatada

Íon molecular no espectro da glic. etoxilada fosfatada = 91 + (n de EO x 44) + 81-1

Ao calcularmos a massa molar da glicerina 26 EO fosfatada, chegamos ao valor de: 1316 (91 da glicerina menos um hidrogênio, 1144 da etoxilação e 81 do fosfato), se subtrairmos o próton que é perdido no momento da ionização, vamos obter o valor de 1315. Este íon aparece bem no meio do espectro e difere em 44 unidades de massa dos demais picos presentes. Neste cálculo utilizamos 91 para a massa da glicerina, pois temos que considerar a perda de água no momento da fosfatação, então foi descontado o próton da massa da glicerina e descontado o OH da massa do fosfato.

Não foi possível identificar a presença de diéster ou triéster presentes nos espectros de massas obtidos. Também é possível observar que, nos espectros da

glicerina etoxilada fosfatada a intensidade dos sinais dos íons moleculares da glicerina etoxilada é muito baixa quando comparada com o produto fosfatado.

Foi possível identificar a presença de bis-monoéster e tri-monoéster utilizandose o recurso de ampliação do espectro e avaliação dos íons de menor abundância que aparecem muito próximos à linha de base.

Fazendo o cálculo através da fórmula molecular, a massa molar do bis monoéster é 1396 g/mol, e o tri monoéster tem massa molar de 1476 g/mol.

Estas fórmulas moleculares foram informadas ao *software* do espectrômetro de massas e foi realizada a pesquisa buscando evidências de seu íon molecular e/ou isótopos presentes.

Em todas as bateladas foi possível identificar a presença de bis monoéster e triéster com espectro similar ao apresentado abaixo para batelada 308/06.



Figura 17: Presença de bis monoéster e tri monoéster nas amostras

A análise de espectrometria de massas também possibilita o cálculo da massa molar médio através das informações de abundância do m/z que são obtidas nos espectros de massas. O Mw é a massa média ponderal, o Mn é a massa molar média Mw/Mn é a dispersividade, que dá informação da distribuição da massa molar em torno do valor médio⁵³.

Este cálculo foi utilizado e as massas molares das bateladas obtidas são as seguintes, segundo os íons moleculares detectados:

Pesos moleculares	esos moleculares Batelada 308/06		Batelada 969/06
	via P_2O_5	via P_2O_5	Via PPA
Mw	1313,8	1308,4	1328,2
Mn	1294,6	1288,7	1309,7
Mw/Mn	1,0149	1,0153	1,0142
Dispersividade			

 Tabela 8: Massas molares obtidas pela espectrometria de massas

É possível observar que as três bateladas têm valores de massas molares muito próximos umas das outras, e próximas também da massa molar teórica do monoéster, que é 1316 g/mol.

As espécies bis monoéster e tri monoéster não fazem parte deste cálculo, pois suas abundâncias são muito baixas e muito próximas da linha de base.

4.4 Análise em coluna iônica de leito misto

As amostras de glicerina etoxilada e glicerina etoxilada fosfatada foram submetidas à análise em coluna de troca iônica, e os resultados médios com os desvios padrões de triplicatas obtidos são apresentados na tabela abaixo.

A glicerina etoxilada praticamente não apresenta retenção na resina de troca iônica utilizada. Esta análise da glicerina etoxilada teve por objetivo determinar qual seria a perda de material não-iônico durante a análise das espécies fosfatadas.

É possível observar que existe um maior rendimento da fosfatação quando utilizamos o ácido polifosfórico como agente fosfatante, uma vez que o teor de nãoiônico na análise da batelada 969/06 é significativamente menor do que nas bateladas onde se utilizou o pentóxido de fósforo como agente fosfatante.

Para cálculo das espécies fosfatadas foi subtraído de 100% o teor de não-iônico encontrado para cada batelada.

 Tabela 9: Resultados da análise em coluna iônica de leito misto para

 determinação do teor de não-iônico residual após fosfatação

	Amostras				
Espécies	Glicerina	Bat. 308/06	Bat. 358/06	Bat. 969/06	
quantificadas	etoxilada	via P ₂ O ₅	via P ₂ O ₅	via PPA	
Teor de não-iônico					
(% p/p)	99,0 ± 0,1	64,6 ± 0,1	67,8 ± 0,1	31,7 ± 0,1	
Teor de espécies	Não se				
fosfatadas (% p/p)	aplica	35,4 ± 0,1	32,2 ± 0,1	68,3 ± 0,1	

Resultados médios com os desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

4.5 Análise de fósforo por espectrometria de emissão atômica

As amostras de glicerina etoxilada fosfatada apresentaram os seguintes valores de fósforo quando analisadas por espectroscopia de emissão atômica:

Tabela 10: Resultados da análise de fósforo por espectroscopia de emissão atômica nas amostras fosfatadas.

Amostras	Teor de fósforo em % p/p
Batelada 308/06	1,69 <u>+</u> 0,03
Batelada 358/06	1,59 <u>+</u> 0,04
Batelada 969/06	4,08 <u>+</u> 0,03

Resultados médios e desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

Os extratos de material não-iônico que eluíram da coluna de troca iônica de cada uma das amostras analisadas apresentaram os seguintes valores de fósforo determinado por espectroscopia de emissão atômica: Tabela 11: Resultados da análise de fósforo por espectroscopia de emissão atômica nos efluentes da coluna de troca-iônica.

Amostras	Teor de fósforo em mg.kg ⁻¹
Batelada 308/06	291 <u>+</u> 5
Batelada 358/06	Não detectado
Batelada 969/06	417 <u>+</u> 5

Resultados médios e desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

Estes resultados de fósforo evidenciam que a quantidade de material fosfatado que não foi retido pela resina de leito misto é muito baixa, e desta forma, podemos considerar toda massa de material eluído como sendo de glicerina etoxilada.

4.6 Determinação da tensão superficial

É possível notar as soluções de glicerina etoxilada e etoxilada fosfatada têm tensão superficial menor que a da água. Porém praticamente não há diferença entre os valores medidos para glicerina etoxilada antes e após a fosfatação. Os valores das tensões superficiais apresentados na tabela 13 foram obtidos através dos valores médios medidos num intervalo de tempo de 1000 segundos, pois a tensão superficial da glicerina etoxilada não estabiliza dentro deste intervalo de tempo, apresentando uma queda constante.

Tabela 12: Tensão superficial da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada

Identificação	Método de anel	Método da gota
Glicerina etoxilada 26 EO	66,7 ± 0,4	67,1 ± 0,6
Glic.Fosf. Bat.:308/06, via P ₂ O ₅	63,2 ± 0,2	63,9 ± 0,9
Glic.Fosf. Bat.:358/06, via P ₂ O ₅	63,2 ± 0,3	63,2 ± 0,9
Glic.Fosf. Bat.: 969/06, via PPA	66,4 ± 0,4	68,9 ± 0,6
Água deionizada	73,2 ± 0,2	72,75 ³⁸
Nonilfenol etoxilado 9,5 EO	33,4 ± 0,3	30,4 ± 0,2
Lauril sulfato de sódio	29,8 ± 0,1	36,4 ± 0,3

Resultados médios com os desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

As soluções utilizadas para determinação de tensão superficial apresentaram pH entre 3,1 e 3,5. Para avaliar se haveria diferença nas leituras em pH 7 e pH 10 novas soluções foram preparadas e o pH foi ajustado com NaOH 1% mássico, porém os valores encontrados não diferem dos valores obtidos nas soluções sem correção de pH.

Tabela 13: Tensão superficial da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada alterando o pH do meio.

pH / Amostra	Glic 26 EO	Bat. 308/06, P ₂ O ₅	Bat. 358/06, P ₂ O ₅	Bat. 969/06, PPA
pH 4	nd	53,2 <u>+</u> 0,4	52,8 <u>+</u> 0,5	59,7 <u>+</u> 0,6
рН 7	62,2 <u>+</u> 0,2	53,3 <u>+</u> 0,8	57,1 <u>+</u> 0,5	58,7 <u>+</u> 0,5
pH 10	58,7 <u>+</u> 0,3	54,5 <u>+</u> 0,5	58,8 <u>+</u> 0,3	59,7 <u>+</u> 0,4

Resultados médios com os desvios padrões de análises realizadas em triplicata. Não é possível classificar a glicerina etoxilada nem a glicerina etoxilada fosfatada como tensoativo, pois nenhum destes compostos conseguiu reduzir a tensão superficial da solução aguosa, a 0,5% de concentração, para valores abaixo de 45 mN/m.

4.7 Determinação da altura de espuma

A glicerina etoxilada e as amostras de glicerina etoxilada fosfatada se mostraram solúveis em água em qualquer proporção na temperatura de 25 °C.

As colunas de espuma formadas pelas soluções das amostras fosfatadas se mostraram muito pequenas quando comparadas com tensoativo aniônico e com tensoativo não-iônico.

As tabelas 14 e 15 permitem observar que existe um discreto aumento na altura de espuma formada nas soluções de maior concentração (exceto para a batelada 308/06), porém estes valores são muito menores do que os valores encontrados para os tensoativos analisados em paralelo.

Praticamente não há retenção da espuma formada para nenhuma das espécies fosfatadas avaliadas.
Tabela 14: Estabilidade de espuma da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada em solução aquosa a 3,0 g/l

Identificação	Alturas em mm					
	0 (s)	15 (s)	30 (s)	60 (s)	120 (s)	300 (s)
Glicerina 26 EO	12 + 2	1 + 0	3 + 0	3 + 0	2 + 0	2 + 0
Glicerina Fost Bat	15 ± 5	4 ± 0	5 <u>-</u> 0	5±0	2 ± 0	2 ± 0
$308/06, via P_2O_5$	20 ± 0	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 1
Glicerina Fosf. Bat.						
358/06, via P ₂ O ₅	7 ± 1	3 ± 1	2 ± 0	2 ± 0	2 ± 0	1 ± 0
Glicerina Fosf. Bat.						
969/06, via PPA	10 ± 0	2 ± 0	2 ± 0	2 ± 0	1 ± 1	0 ± 0
Nonilfenol 9,5 EO						
	163 ± 4	157 ± 6	157 ± 6	153 ± 4	152 ± 6	142 ± 6
Lauril sulfato de sódio	203 ± 11	185 ± 9	183 ± 11	178± 11	178 ± 13	172 ± 13

Resultados médios e desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

Tabela 15: Estabilidade de espuma da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada em solução aquosa a 10,0 g/l

Identificação	Alturas e	Alturas em mm					
	0 (s)	15 (s)	30 (s)	60 (s)	120 (s)	300 (s)	
Glicerina 26 EO							
	15 ± 1	5 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	3 ± 0	3 ± 0	
Glicerina Fosf. Bat							
308/06, via P ₂ O ₅	13 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	4 ± 2	4 ± 1	
Glicerina Fosf. Bat							
358/06, via P ₂ O ₅	15 ± 1	10 ± 2	7 ± 1	6 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	
Glicerina Fosf. Bat							
358/06, via PPA	15 ± 0	5 ± 1	4 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	2 ± 0	
Nonifenol 9,5EO							
	181 ± 1	174 ± 1	170 ± 0	166 ± 2	164 ± 1	155 ± 0	
Lauril sulfato de	•						
sódio	207 ± 6	191 ± 5	184± 3	178 ± 3	177 ± 6	175 ± 0	

Resultados médios e desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

Os valores de altura de espuma não evidenciam uma diferença no comportamento da glicerina etoxilada em relação à glicerina etoxilada e fosfatada e nenhuma das duas substâncias forma ou estabiliza espuma.

4.8 Viscosidade

Tabela 16: Viscosidade em função da temperatura da glicerina etoxilada e da glicerina etoxilada fosfatada.

Tabela de Resultados de Viscosidade (cP) X Temperatura (ºC) – Triplicatas.						
Draduta	10ºC	15ºC	25ºC	30ºC	40ºC	
Produto	Média	Média	Média	Média	Média	Τ
Glicerina 26 EO	646,9 ± 6	542,9 ± 13	330,6 ± 8	257,6 ± 3	169,0 ± 3	-
Batelada 308/06	1703,3 ± 30	1464,0 ± 33	846,8 ± 36	663,9 ± 11	423,6 ± 9	-
Batelada 358/06	1714,0 ± 18	1421,7 ± 25	812,2 ± 21	635,2 ± 10	406,2 ± 14	
Batelada 969/06	5292,3 ±231	4515,7 ± 80	2502,3 ± 79	1884,0 ± 26	1169,0 ± 13	T

Resultados médios com os desvios padrões de análises realizadas em triplicata.

Figura 18: Viscosidade em função da temperatura



As amostras de glicerina etoxilada fosfatada apresentam valores de viscosidade maiores do que a glicerina etoxilada. A glicerina etoxilada fosfatada, via ácido polifosfórico, apresentou valores de viscosidade superiores aos valores da glicerina etoxilada fosfatada, via pentóxido de fósforo.

As amostras se mantiveram límpidas durante todo o ensaio, mesmo nas temperaturas mais baixas.

4.9 Análises de RMN de ¹H e de ³¹P

Para analisar os espectros de RMN de próton e de fósforo das amostras de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada, alguns exemplos da literatura foram utilizados como referência. A seguir é descrito o procedimento de interpretação de espectro de nonilfenol etoxilado com 5 moles de óxido de etileno. O espectro de ¹H de nonilfenol etoxilado com 5 moles de óxido de etileno, mostrado na figura 19, apresenta três grupos de sinais bem distintos. Os sinais relativos aos hidrogênios do anel aromático formam multipletos na região de 7 ppm. Os prótons metilênicos adjacentes ao átomo de oxigênio -CH₂O-CH₂- e CH₂OH geram um grupo de sinais ao redor de 3,5 ppm e, os sinais devidos a prótons da cadeia carbônica ligada ao fenol aparecem na região próxima a 1ppm. A integração das áreas dos três grupos de sinais permite então o cálculo do número de prótons na cadeia de polioxietileno e na cadeia carbônica. Através destes cálculos é possível calcular o número de grupos oxietileno na molécula e o tamanho da cadeia carbônica. Neste caso, a altura da área de integração para o grupo com sinal em 3,5 ppm e para o grupo com sinal em 1 ppm, quando comparado ao grupo de sinal em 7 ppm (o gual é equivalente a guatro prótons do anel aromático), indica que 21 prótons são pertencentes ao grupo oxietileno e ao grupo hidroxila terminal, e 19 prótons são pertencentes à cadeia carbônica. Esta análise indica que a estrutura da substância é: $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_5OH^{54}$, como esperado.

Este tipo de análise é muito importante para identificação do grau de etoxilação de surfactantes etoxilados, desde que seja possível identificar um grupo característico e quantos prótons este grupo possui. Feita esta identificação dos grupos e as correlações com os demais grupos identificados, é possível conhecer o número de prótons na molécula.

Outra referência consultada, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão e clorofórmio deuterado como solvente, indica os seguintes deslocamentos químicos para produtos etoxilados:

2,58 ppm para o próton da ligação OH;

3,63 ppm para os dois prótons ligados ao carbono no grupo CH₂OH;

3,65-3,75 ppm para os quatro prótons ligados aos carbonos no grupo CH₂OCH₂⁵⁵

Figura 19: Espectro de RMN de nonilfenoletoxilado com 5 moles de óxido de etileno⁵⁴.



A amostra de glicerina etoxilada fosfatada obtida com ácido polifosfórico (batelada 969/06), apresenta os mesmos sinais entre 3,4 e 3,8 ppm.

Comparando os espectros de ³¹P das bateladas 308/06, 358/06 e 969/06 com os valores encontrados por Sannigrahi⁵⁶, é possível afirmar que não temos evidência da presença de diéster nestas amostras uma vez que os deslocamentos presentes estão todos na região positiva da escala, e os deslocamentos de diéster se apresentam na região de 0 a –5 ppm, segundo esta referência.



Figura 20: Deslocamentos químicos de compostos de fósforo⁵⁶

Frazier e colaboradores⁵⁷ caracterizaram quatro diferentes nonilfenóis etoxilados fosfatados e, uma das técnicas empregadas neste trabalho, foi ressonância magnética nuclear que possibilitou identificar a presença de monoéster e diéster através dos acoplamentos de fósforo e hidrogênio do grupo CH₂ dos ésteres formados. Segundo Frazier o monoéster é identificado através do tripleto e o diéster é identificado através do quinteto formado pelo acoplamento do fósforo com os prótons dos grupos CH₂ dos diésteres presentes. Avaliando a figura abaixo podemos observar que a espécie diéster aparece em campo mais alto do que a espécie monoéster, da mesma forma que é citado no trabalho de Sannigrahi⁵⁶. Portanto, não existe diéster nas amostras de glicerina etoxilada fosfatada obtidas no presente trabalho, pois nos espectros obtidos o tripleto que indica a presença de monoéster aparece logo após o pico do ácido fosfórico, mas não temos a presença do quinteto que identificaria a presença de diéster.

Figura 21: Espectro de RMN de mono e diéster na forma acoplada e na forma desacoplada⁵⁷.



Outra informação que é possível obter através do espectro de ³¹P, é que existem pelo menos três tipos diferentes de compostos derivados de fósforo presentes, já que temos a presença de três deslocamentos químicos de maior intensidade nos espectros de fósforo⁵⁸. Porém, o pico que tem deslocamento químico em campo mais baixo, presente nos espectros obtidos na forma desacoplada, não foi identificado.

Através da integração das áreas dos picos presentes nos espectros de RMN de fósforo e do teor de fósforo presente nas amostras, foi quantificado o teor de ácido fosfórico e de monoéster de cada uma das amostras.

A tabela a seguir, apresenta os teores de fósforo de cada uma das amostras, obtidos por espectroscopia de emissão de plasma, as relações de áreas de fósforo obtidas por RMN e a quantificação do monoéster e do ácido fosfórico. Tabela 17: Relações de área e quantificação de monoéster e ácido fosfóricoatravés de RMN e espectroscopia de emissão atômica.

	Relações de				
Amostra	Não	Monoéster	HaPOa	Área total	
	identificado NI				
308/06	0,12	1,0	0,33	1,45	
358/06	0,10	1,0	0,38	1,48	
969/06	0,06	1,0	0,62	1,68	

Distribuição de fósforo em área %

Amostro	% D om NI	%P em	%P em	Ároa total
Amostra		Monoéster	H ₃ PO ₄	Area lotar
308/06	8,27	68,96	22,76	100,00
358/06	6,75	67,56	25,67	100,00
969/06	3,57	59,52	36,90	100,00

Distribuição de fósforo em % m/m

Amostra	%P em NI na amostra	%(m/m) de P em Monoéster na amostra	%(m/m) de P em H₃PO₄ na amostra	Teor de fósforo na amostra (%, m/m) por ICP
308/06	0,14 ± 0,03	1,17 ± 0,03	0,38 ± 0,03	1,69 ± 0,03
358/06	0,11 ± 0,04	1,08 ± 0,04	0,40 ± 0,04	1,59 ± 0,04
969/06	0,15 ± 0,03	$2,43 \pm 0,03$	1,50 ± 0,03	4,08 ± 0,03
	Toor do mon	oáctor o áoido	foofórioo	
			IOSIOFICO	
	% NI na	% Monoéster	%P H2PO4	Teor de fósforo
Amostra	% NI na	% Monoéster na amostra	%P H ₃ PO ₄	Teor de fósforo na amostra (%)
Amostra	% NI na amostra	% Monoéster na amostra PM 1316	%P H ₃ PO ₄ na amostra	Teor de fósforo na amostra (%) obtido por ICP
Amostra 308/06	% NI na amostra Não calculado	% Monoéster na amostra PM 1316 49,7	%P H ₃ PO ₄ na amostra 1,2	Teor de fósforo na amostra (%) obtido por ICP 1,69 ± 0,03
Amostra 308/06 358/06	% NI na amostra Não calculado Não calculado	% Monoéster na amostra PM 1316 49,7 45,9	%P H ₃ PO ₄ na amostra 1,2 1,3	Teor de fósforo na amostra (%) obtido por ICP 1,69 ± 0,03 1,59 ± 0,04

De acordo com os cálculos apresentados acima, é possível observar que os valores de monoéster obtidos na titulação potenciométrica e através das relações de área de RMN não são concordantes. Uma justificativa para esta discordância é a glicerina etoxilada ter sido fosfatada em dois ou três grupos OH, já que existem três hidroxilas presentes na molécula. Estes monoésteres teriam as seguintes massas molares:

Fosfatação de um grupo OH:	massa molar 1316 g/mol
Fosfatação de dois grupos OH:	massa molar 1396 g/mol
Fosfatação de três grupos OH:	massa molar 1476 g/mol

Figura 22: Fórmula molecular do monoéster fosfato com um grupo fosfato

Н	0
I	II
H – C –O –(CH ₂	– CH ₂ – O -) _x - P – (OH) ₂
I	
H – C –O –(CH ₂	– CH ₂ – O -) _y – H
I	
H - C - O - (CH ₂ -	– CH ₂ – O -) _z – H
I	
Н	
X + Y + Z = 26	
Monoéster fosfór	ico PM = 1316 g/mol

Figura 23: Fórmula molecular do monoéster fosfato com dois grupos fosfatos

H O
I II

$$H - C -O - (CH_2 - CH_2 - O -)_x - P - (OH)_2$$

I
 $H - C -O - (CH_2 - CH_2 - O -)_y - P(O) - (OH)_2$
I
 $H - C -O - (CH_2 - CH_2 - O -)_z - H$
I
 H
 $X + Y + Z = 26$
Monoéster fosfórico PM = 1396 g/mol

Figura 24: Fórmula molecular do monoéster fosfato com três grupos fosfatos

$$\begin{array}{cccc} H & O \\ I & II \\ H - C & -O & -(CH_2 - CH_2 - O & -)_x & -P & -(OH)_2 \\ I \\ H - C & -O & -(CH_2 - CH_2 - O & -)_y & -P(O) & -(OH)_2 \\ I \\ H - C & -O & -(CH_2 - CH_2 - O & -)_z & -P(O) & -(OH)_2 \\ I \\ H \end{array}$$

$$X + Y + Z = 26$$
Monoéster fosfórico PM = 1476 g/mol

Apesar das diferenças em peso molecular não ultrapassarem 10% entre as espécies acima apresentadas, a presença de mais de um átomo de fósforo em uma mesma molécula pode levar a um erro grande na quantificação através do uso das relações de área de RMN.

Desta maneira a quantificação do ácido fosfórico através da relação de áreas obtidas por RMN em associação ao teor de fósforo obtido por ICP fornece praticamente os mesmos valores encontrados na titulação potenciométrica, pois estamos usando a massa molar 98 do ácido fosfórico com um átomo de fósforo por molécula. Porém, o uso das relações de áreas obtidas por RMN associado aos valores de fósforo obtidos por ICP para quantificar o teor de monoéster presente nas amostras não é concordante com os valores de monoéster encontrado na titulação potenciométrica.

Uma hipótese que pode justificar esta discordância é a glicerina etoxilada ter sido fosfatada em dois ou três grupos OH, já que existem três hidroxilas presentes na molécula. Esta fosfatação em mais de um grupo hidroxila na mesma molécula dobraria ou triplicaria o teor de fósforo na molécula, o que levaria a um erro grande na quantificação se considerarmos apenas a massa molar 1316 contendo único fósforo por molécula.

Este desvio no uso da técnica não foi evidenciado em nenhum trabalho dentro da literatura pesquisada, pois só foram encontrados trabalhos de monoálcoois etoxilados e fosfatados.



Figura 25: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada 26 EO

O espectro de ¹H de glicerina etoxilada apresenta sinais na região de 3,5 ppm, que são característicos de prótons do grupo oxietileno. Estes sinais aparecem na forma de multipletes e cobrem a faixa de 3,4 a 3,8 ppm.

Sinais presentes no espectro:

- 3,63 ppm para os dois prótons ligados ao carbono no grupo CH₂OH;
- 3,65-3,75 ppm para os quatro prótons ligados aos carbonos no grupo CH₂OCH₂



Figura 26: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06

O espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada apresenta sinais na região de 3,5 ppm, que são característicos de prótons do grupo oxietileno. Estes sinais aparecem na forma de multipletes, cobrindo uma faixa de 3,4 a 3,8 ppm.

Sinais presentes no espectro da glicerina etoxilada fosfatada:

- 3,63 ppm para os dois prótons ligados ao carbono no grupo CH₂OH;
- 3,65-3,75 ppm para os quatro prótons ligados aos carbonos no grupo CH₂OCH₂

Figura 27: Espectro de ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06 obtido na forma acoplada



No espectro da batelada 308/06 o monoéster é identificado através do tripleto e o ácido fosfórico é identificado através do singleto com deslocamento próximo de zero ppm (0,0840 ppm). A presença do diéster não é identificada, pois não existe a presença do quinteto formado pelo acoplamento do fósforo com os prótons dos dois grupos CH₂ característicos das espécies diésteres.

Figura 28: Espectro de ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 308/06 obtido na forma desacoplada



Outra informação que é possível obter através do espectro de ³¹P, é que existem pelo menos três tipos diferentes de compostos derivados de fósforo presentes, já que temos a presença de três deslocamentos químicos de maior intensidade nos espectros de fósforo obtidos na forma desacoplada.

Destes três deslocamentos, dois foram identificados: o de campo mais alto como ácido fosfórico e o de campo intermediário como monoéster fosfórico. Já o terceiro e menor pico não foi identificado nem mesmo na forma acoplada, pois não há presença de nenhum outro tripleto ou quinteto no espectro obtido na forma acoplada.

As figuras de número 28 a 33, que serão apresentadas a seguir, referem-se às análises de RMN das bateladas 358 e 969/06.

A interpretação deste espectros segue o mesmo raciocínio que foi desenvolvido e discutido para batelada 308/06.



Figura 29: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06

Figura 30: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06 obtido na forma acoplada



Figura 31: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 358/06 obtido na forma desacoplada



Figura 32: Espectro de ¹H de glicerina etoxilada fosfatada batelada 969/06



Figura 33: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 969/06 obtido na forma acoplada



Figura 34: Espectro ³¹P de glicerina etoxilada fosfatada batelada 969/06 obtido na forma desacoplada



5. DISCUSSÃO

Os resultados das análises potenciométricas indicam uma maior conversão da glicerina etoxilada à glicerina etoxilada fosfatada quando utilizado o ácido polifosfórico como agente fosfatante em comparação com o P₂O₅. Este fato pode ser justificado pelo uso de maior quantidade de agente fosfatante, pois quando foi utilizado o ácido polifosfórico na reação de fosfatação, utilizou-se a relação 1:1 de glicerina e agente fosfatante.

A quantidade de diéster observada através destas análises é muito pequena, só tendo sido possível sua titulação em uma das amostras fosfatadas através da rota P₂O_{5.} Este resultado era esperado já que muitos trabalhos pesquisados evidenciavam uma maior produção de monoéster como produto resultante da fosfatação, embora alguns autores afirmem que a rota via pentóxido de fósforo leve a uma mistura equimolar de monoéster e diéster^{11,14,17}.

A espectros de infravermelho não apresentaram picos facilmente identificados que pudessem confirmar a formação de monoéster fosfato, pois as vibrações de deformação axial P-O-H na região de 1040 –910 cm⁻¹ e P-O-C (alifático) na região de 1050-970 cm⁻¹ se mostram muito discretas devido ao grau de etoxilação evidenciado pela deformação axial C-O em 1100 cm^{-1.}

Uma possível indicação da presença de éster fosfatado nas amostras fosfatadas pode ser observada na região de 1250 cm⁻¹. Existe um pico presente nas amostras de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada em 1250 cm⁻¹. Nesta última, porém, a intensidade se mostra aumentada, e a relação de intensidade com o pico anterior (1294 cm⁻¹) é maior na espécie fosfatada do que na glicerina etoxilada, o que pode ser atribuído a uma contribuição da absorção de deformação axial de P=O para o pico em 1250 cm⁻¹.

O espectro de ¹H de glicerina etoxilada e de glicerina etoxilada fosfatada apresentam sinais na região de 3,5 ppm, que são característicos de prótons do grupamento (OCH₂CH₂). Estes sinais aparecem na forma de multipletes e cobrem a faixa de 3,4 a 3,8 ppm.

Frazier e colaboradores⁵⁷ caracterizaram quatro diferentes nonilfenóis etoxilados fosfatados e, uma das técnicas empregadas neste trabalho, foi a ressonância

magnética nuclear que possibilitou identificar a presença de monoéster e diéster através dos acoplamentos de fósforo e hidrogênio do grupo CH₂ dos ésteres formados. Analisando os espectros da glicerina etoxilada fosfatada frente ao trabalho realizado por Frazier, podemos observar que a espécie diéster aparece em campo mais alto do que a espécie monoéster, da mesma forma que é citado no trabalho de Sannigrahi⁵⁶. Não se observa a presença de diéster nas amostras de glicerina etoxilada fosfatada, pois nos espectros obtidos, o tripleto que indica a presença de monoéster aparece logo após o pico do ácido fosfórico e não temos a presença do quinteto que identificaria a presença de diéster.

Outra informação que é possível obter através do espectro de ³¹P, é que existem pelo menos três tipos diferentes de compostos derivados de fósforo presentes, já que temos a presença de três deslocamentos químicos de maior intensidade nos espectros de fósforo⁵⁸.

Destes três deslocamentos, dois foram identificados: o de campo mais alto como ácido fosfórico e o de campo intermediário como monoéster fosfórico. Já o terceiro e menor pico não foi identificado nem mesmo na forma acoplada, pois não há presença de nenhum outro tripleto ou quinteto no espectro obtido na forma acoplada.

A avaliação da viscosidade da glicerina etoxilada fosfatada frente à glicerina etoxilada em diferentes temperaturas mostra que existe uma tendência ao abaixamento da viscosidade com o aumento da temperatura para as amostras, porém as amostras fosfatadas apresentam sempre viscosidades maiores de viscosidade em relação à glicerina etoxilada. A amostra de glicerina etoxilada fosfatada via ácido polifosfórico apresenta maior viscosidade do que a glicerina etoxilada fosfatada via pentóxido de fósforo, o que também é um indicativo de maior conversão.

Através da análise potenciométrica foi possível caracterizar as amostras de glicerina etoxilada fosfatada como sendo uma mistura de monoéster fosfato de glicerina etoxilada, glicerina etoxilada livre e ácido fosfórico residual. Segundo consta na literatura consultada o uso de P₂O₅ leva a uma mistura equimolar de monoéster e de diéster, porém a titulação potenciométrica não evidenciou esta relação equimolar.

As análises de massas confirmaram a formação de monoéster fosfórico em todas as amostras que foram fosfatadas, e este monoéster apresenta massa molar de 1316

79

g/mol. Este massa molar foi utilizada no cálculo do teor de monoéster nas análises potenciométricas e também na quantificação de monoéster através das áreas relativas das espécies fosfatadas obtidas por RMN em associação ao teor de fósforo obtido por ICP.

Foi possível identificar a presença de bis-monoéster e tri-monoéster utilizandose o recurso de ampliação do espectro e avaliação dos íons de menor abundância que aparecem muito próximos à linha de base.

A tabela abaixo apresenta os teores de monoéster, ácido fosfórico e teor total de compostos fosfatados.

	Teor of fosfe	de monoéster órico, via RMN	Teor de monoéster e ácido fosfórico, via potenciometria		Teor de compostos fosfatados, via cromatografia de troca iônica	
Amostra	% NI	% Monoéster PM 1316	% H₃PO₄	% Monoéster PM 1316	% H₃PO₄	Teor = (100- teor de não-iônico)
308/06	ND	49,7	1,2	$40,7 \pm 0,7$	1,3 ± 0,1	35,4 ± 0,1
358/06	ND	45,9	1,3	37,0 ± 0,6	1,7 ± 0,1	32,2 ± 0,1
969/06	ND	103,2	4,8	93,2 ± 0,9	5,0 ± 0,2	68,3 ± 0,1

Tabela 18: Teor de compostos fosfatados

De acordo com os cálculos apresentados acima, é possível observar que os valores de monoéster obtidos na titulação potenciométrica e através das relações de área de RMN não são concordantes. Este fato pode indicar que a massa molar de 1316 g/mol atribuída à espécie monoéster só considera uma espécie monoéster presente no produto da fosfatação, quando na prática, o produto da fosfatação é uma mistura de espécies monoéster, já que a glicerina etoxilada pode ser fosfatada nos três grupos OH presentes na molécula, os quais teriam as seguintes massas molares:

Fosfatação de um grupo OH:	massa molar 1316 g/mol
Fosfatação de dois grupos OH:	massa molar 1396 g/mol
Fosfatação de três grupos OH:	massa molar 1476 g/mol

Apesar das diferenças em peso molecular não ultrapassarem 10% entre as espécies acima apresentadas, a presença de mais de um átomo de fósforo em uma mesma molécula pode levar a um erro grande na quantificação através do uso das relações de área de RMN. Isto porque estamos admitindo que todas espécies monoéster respondem como um único pico no espectro de RMN na forma desacoplada.

Desta maneira, a quantificação do ácido fosfórico presente nas amostras através da relação de áreas obtidas por RMN em associação ao teor de fósforo obtido por ICP fornece praticamente os mesmos valores encontrados na titulação potenciométrica. Porém, o uso das relações de áreas obtidas por RMN associado aos valores de fósforo obtidos por ICP para quantificar o teor de monoéster presente nas amostras não é concordante com os valores de monoéster encontrado na titulação potenciométrica.

Este desvio no uso da técnica não foi evidenciado em nenhum trabalho dentro da literatura pesquisada, pois só foram encontrados trabalhos de monoálcoois etoxilados e fosfatados.

Analisando os valores de espécies fosfatadas, através da cromatografia de troca iônica, mais uma vez fica evidente que existe um grande desvio nos resultados encontrados quando se utiliza o peso molecular. Esta análise de teor total de espécies fosfatadas foi confirmada com a quantificação de fósforo por ICP no extrato que eluiu da coluna, e os resultados encontrados confirmam que as espécies fosfatadas foram retidas pela coluna de troca iônica, pois o teor de fósforo detectado nos extratos é mínimo (200-300 ppm) quando comparado com o teor de fósforo das amostras fosfatadas.

Com isto, é possível afirmar que todas as amostras possuem monoéster e que um dos monoésteres presente nas amostras tem massa molar 1316 g/mol. Além disso, todas as amostras possuem ácido fosfórico livre e os teores de ácido fosfórico das amostras podem ser obtido tanto através do cálculo com dados das análises de RMN/ICP quanto por potenciometria, já que os valores encontrados por diferentes técnicas são iguais.

As amostras de glicerina etoxilada fosfatada, assim como a amostra de glicerina etoxilada não podem ser classificadas como tensoativos, pois não houve redução da

tensão superficial quando preparada solução aquosa, com isto, a glicerina etoxilada fosfatada obtida não contribui para formação e estabilização de espuma.

A glicerina etoxilada fosfatada obtida é solúvel em água em qualquer concentração o que demonstra sua grande afinidade por meios hidrofílicos.

Diversas patentes de aplicação que foram consultadas indicam o uso de álcoois fosfatados como tensoativos de baixa irritabilidade e espuma controlada, emolientes e agentes inibidores de corrosão. A glicerina etoxilada fosfatada, porém, não pode ser classificada como tensoativo conforme já foi mencionado anteriormente, apesar de duas patentes apresentarem esta classificação para glicerina etoxilada fosfatada^{29,30}. Porém, nas aplicações que requeiram o uso de agente inibidor de corrosão apresentando alta solubilidade e viscosidade moderada (de 1000 a 5000 cP para temperaturas entre 10 e 40 ℃), a glicerina etoxilada fosfatada poderia ser útil e deveria ter sua eficácia avaliada.

Devido ao seu alto grau de etoxilação e à sua característica aniônica, a glicerina etoxilada fosfatada se mostrou solúvel em água em qualquer concentração, apresentando solução límpida, mesmo quando na forma completamente neutralizada com solução de hidróxido de sódio. Esta característica poderia indicar uma aplicação para glicerina etoxilada fosfatada como agente dispersante e/ou anti-redepositante de partículas. Algumas aplicações que poderiam ser indicadas seriam em formulações de tintas e também em formulações de detergentes lava-roupas nos quais as partículas de sujeira removidas dos tecidos devem ficar suspensas no meio, até o momento do enxágüe, evitando assim a redeposição das mesmas.

6. CONCLUSÕES

É possível fosfatar a glicerina etoxilada com P_2O_5 e ácido polifosfórico em condições brandas de temperatura (100 °C) e tempo relativamente curto de reação (aproximadamente 4 horas), sendo que a rota de fosfatação via ácido polifosfórico mostrou um maior rendimento, quando utilizada a relação de 1:1 de glicerina etoxilada: PPA.

O produto resultante é uma mistura de monoésteres, glicerina etoxilada e ácido fosfórico, que é líquida, ligeiramente amarelada e completamente solúvel em água.

A glicerina etoxilada fosfatada não é um surfactante nem estabiliza espumas.

Por RMN, foi possível identificar a presença de monoéster através da presença de um tripleto formado pelo acoplamento do fósforo com os prótons dos grupos CH₂ dos grupos etiloxi.

Os resultados sugerem a formação de mais de um grupo de monoéster na mesma molécula de glicerina etoxilada.

O rendimento da fosfatação foi de aproximadamente 32% na rota que utiliza pentóxido de fósforo, e 61% na rota de ácido polifosfórico.

As principais aplicações que deveriam ser testadas para esse produto seriam como agente dispersante ou antiredepositante utilizando a presença simultânea de grupos fosfato e polioxietileno.

Para aplicações em cosméticos, a aplicação sugerida é em cremes capilares sem enxágüe, com a finalidade de facilitar o ato de pentear.

7. BIBLIOGRAFIA

¹ MILLER, D. J.; HENNING T.; GRÜNBEIN, W. Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant - a technique for making cosmetic products. **Colloids and Surfaces A:** physicochemical and engineering aspects,v.183-185, p. 681-688, 2001.

² MILLER, D.; WIENER, E. M.; TUROWSKI, A. et al. O/W emulsions for cosmetic products stabilized by alkyl phosphates - rheology and storage tests. **Colloids and Surfaces A:** physicochemical and engineering aspects, v. 152, p. 155-160, 1999.

³ ROSEN, Milton J. **Surfactants and interfacial phenomena.** 3rded. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. p. 15.

⁴ BEHLER, Ansgar. Nonionics as Intermediates for Ionic Surfactants. In: VAN OS, Nico M. **Nonionic surfactants:** organic chemistry. New York: Marcel Dekker, 1998. p.259-265.

⁵ MYERS, Drew. **Surfactant science and technology.** New York: VCH Publishers 1988. p. 61-62.

⁶ SCIFINDER. Disponível em http://my.cas.org. Acesso em: 17 set 2007

⁷ Scholar google; Disponível em http://scholar.google.com. Acesso em: 10 set 2007.

⁸ uspto; Disponível em http://www.uspto.gov. Acesso em: 17 set 2007.

⁹ CRODA. Disponível em: <http://www.croda.com/home.aspx?Page=1&view=dtl&d=content&s=53&r=68&p=846&p rodName=crodafos%20g26a&prodINCI=&prodGeneral=&prodApp=&prodID=101> Acesso em: 26 jan. 2007.

¹⁰ WASOW, Guenther W. Phosphorus-Containing Anionic Surfactants. In: STACHE, Helmut W. **Anionic Surfactants:** organic chemistry. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 552-618.

¹¹ PAUL, S. L. Preparation and industrial applications of phosphate esters. In: KARSA, D. R. **Industrial Applications of Surfactants II.** Manchester: Harcros Chemicals (UK), 1990. p. 114-131.

¹² HOTTA, Kiyoshi; KUBOTA, Fuyuhiko. **Method for purification of phosphoric acid high purity polyphosphoric acid.** US Patent 6,861,039, 2005.

¹³ KUROSAKI, Tomihiro; NISHIKAWA, Norio. **Process for preparation of phosphoric diesters.** US Patent 4,587,063, 1986.

¹⁴ DAVIDSOHN, A.; MILWIDSKY B. M. **Synthetic detergents.** 6thed. Great Britain: George Godwin Limited, 1978. p. 21-22.

¹⁵ TSUYUTANI, Shinji; SHIBATA, Kengo; AIZAWA, Kazunori et al. **Process for preparing phosphoric ester.** US Patent 6,710,199, 2004.

¹⁶ PEREIRA, Abel G; OBUKOWHO, Patrick; GARCIA, Manuel Gamez et al. **Fatty** alcohol phosphate ester emulsifier compositions. US Patent 6,117,915, 2000.

¹⁷ KUROSAKI, Tomihiro; WAKATSUKI, Junya; FURUGAKI, Hisakazu et al. **Process for purification of phosphoric mono esters.** US Patent 4,670,575, 1987.

¹⁸ GIRARDEAU, Yvette; SEGAUD, Christian. **Phophoric acid ester-based compositions, process for the preparation thereof.** US Patent 4,912,245, 1990.

¹⁹ KAJIHARA, Yasushi; FUJISAWA, Noriyoshi; ARISAWA, Masatoshi. **Aerosol preparations containing mixtures of phosphate esters.** US Patent 4,904,405, 1990.

²⁰ SPIESS, E. Raw materials. In: WILLIAMS, D. F.; SCHMITT, W. H. **Chemistry and technology of the cosmetics and toiletries industry.** London: Blackie Academic and Professional, 1996. p. 9-10.

²¹ BLAKE, T. D. Wetting. In: TADROS, Tharwat F. **Surfactants.** London: Academic Press, 1984. p. 221-224.

²² HIROTA, Hajime; OGINO, Hidekazu; ISHIDO, Hideko et al. **Prosphate surfactant based detergent compositons.** US Patent 4,758,376, 1988.

²³ BRADY, Thomas P.; LANGER, Horst G. **Fire-retardant composition containing derivatives of polyphosphoric acid partial esters.** US Patent 4,283,501, 1981.

²⁴ CARNALI, Joseph Oreste; ANANTHAPADMANABHAN, Kavssery Parameswaran. **Personal care compositions comprising alkyl phosphate surfactants and selected weak acid auxiliary agents.** US Patent 20070042921, 2007.

²⁵ CARNALI, Joseph Oreste; ANANTHAPADMANABHAN, Kavssery Parameswaran. **Personal care compositions comprising alkyl phosphate surfactants and selected auxiliary surfactants**. US Patent 20070042922, 2007.

²⁶ ASMUS, Robert A. **Foamable alcohol compositions, systems and methods of use.** US Patent 20060281663, 2006.

²⁷ SINGH, Harvinderpal; MISHRA, Shyamkant Laxmidutt; MALLAVARAPU, Anitha et al. **Process for recovery of high purity uranium from fertilizer grade weak phosphoric acid.** US Patent 7,192,563, 2007.

²⁸ CINCOTTA, Joseph J.; COPPOLA, Linda. **Nonaqueous hair styling composition and method of use.** US Patent 6,706,674, 2004.

²⁹ HARRISON, James Jeffries; SUN, Zimming; PARR, James et al. **Clear conditioning detersive compositions containing polysiloxanes with at least one cyclic side chain**. US Patent 6,605,577, 2003.

³⁰ HARRISON, James Jeffries; SUN, Zimming; PARR, James et al. **Clear conditioning detersive compositions and methods for making the same.** US Patent 6,642,194, 2003.

³¹ HOFFMANN, E. De; CHARETTE, J.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry**, **Principles and Applications.** Paris: John Wiley & Sons, 1996. p.1-37.

³² GROSS, Jürgen H. **Mass spectrometry:** a textbook. Heidelberg: Springer, 2004. p. 452-464.

³³ BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. et al. **Análise Inorgânica Quantitativa.** 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. p.125.

³⁴ NIKITAKIS, Joanne M.; MC EWEN JÚNIOR, Gerald N. **Compendium of Cosmetic Ingredient Composition Methods.** Washington: The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Method D 22-1, 1990.

³⁵ HOLMBERG, Krister; JÖNSSON, Bo; KRONBERG, Bengt . **Surfactants and polymers in aqueous solution.** 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p. 39-43, 347.

³⁶ FRIBERG, Stig E.; EL-NOKALY, Magda A. Surfactant association structures of relevance to cosmetic preparations. In: RIEGER, Martin M. **Surfactants in cosmetics.** New York: Marcel Dekker, 1985. p. 55 – 57.

³⁷ ROSEN, Milton J.; DAHANAYAKE, Manilal. **Industrial utilization of surfactants:** principles and practice. Iliniois: AOCS Press, 2000. p. 46-47, 57.

³⁸ RABOCKAI, Tibor. **Físico-química de superficies.** Washington: The General Secretariat of the Organization of American States, 1979. p. 23.

³⁹ GUIA TÉCNICO DE QUÍMICA-FÍSICA. Disponível em http:// dequim.ist.utl.pt. Acesso em: 07 set 2007.

⁴⁰ NESH - Notas Explicativas do Sistema Harmonizado. 3. ed. [S.I.]: Aduaneiras, 2002. Tomo II, Seções 6 -11, Caps. 30-63, p. 629.

⁴¹ ERDMANN, C.C. A method for determining the surface tension of liquids for biological purposes. **jbc.** Disponível em: <u>www.jbc.org</u>. Acesso em: 06 mar. 2007.

⁴² LUCASSEN, Jacob. Dynamic Properties of free liquid films and foams. In: LUCASSEN-REYNDERS, E. H. **Anionic Surfactants:** physical chemistry of surfactant action. New York: Marcel Dekker, 1981. p. 219-221.

⁴³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13241:** Agrotóxico - determinação da tensão superficial. Rio de Janeiro, 1994.

⁴⁴ ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARS. Philadelphia: Part 30, 1980. p. 184-185; 208-211.

⁴⁵ GALEMBECK, Fernando. **O estado coloidal**. Disponível em: http://www.fgq.iqm.unicamp.br/cursos. Acesso em: 01 out 2005. (Apostila do curso de Físico Química).

⁴⁶ SKOOG, Douglas A.; HOELER, F. James; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5. ed. São Paulo: Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química, 2006. p. 400-475.

⁴⁷ GIL, Victor M. S.; GERALDES, Carlos F. G. C., **Ressonância Magnética Nuclear.** 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. p. 39-43.

⁴⁸ EMSLEY, John; HALL, Denvis. **The chemistry of phosphorus:** environmental, organic, inorganic, biochemical and spectroscopic aspects. London: Harper & Row Publishers, 1976. p. 78-97.

⁴⁹ PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. **Introduction to spectroscopy:** a guide for students of organic chemistry. 2nd ed. Washington: Harcourt Brace College Publishers, 1996. p. 15, 459-476.

⁵⁰ SILVERSTEIN, Robert M.; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terence C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. p. 5-9,134,184-200.

⁵¹ CULLUM, D.C. **Introduction to Surfactant Analysis.** Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994. p. 143-147; 269.

⁵² ESSENTIAL FTIR. Disponível em: http://www.essentialftir.com Acesso em: 10 jul. 2007.

⁵³ ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARS. Philadelphia, ASTMD-3536.36, 1988.

⁵⁴ ROSEN, Milton J., GOLDSMITH, Henry A. **Sistematic analysis of surface-active agents**. 2nd ed. [S.I]: John Wiley & Sons, 1972. p. 226.

⁵⁵ STJERNDAHL, Maria; HOLMBERG, Krister. Synthesis and Chemical Hydrolysis of Surface-Active Esters. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 6. p. 313-318, 2003.

⁵⁶ SANNIGRAHI, Poulomi; INGALL, Ellery D.; BENNER, Ronald. Nature and dynamics of phosphorus: containing components of marine dissolved and particulate organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 5868-5882, 2006.

⁵⁷ FRAZIER, Janice D.; JOHNSON, Robert D.; WADE, Charles G. et al. The composition of a variety of nonylphenol poly(ethylene oxide) phosphate anionic surfactants. **Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.**, v. 22, p. 99-110, 1991.

⁵⁸ PARISH, R. V. **NMR, NQR, EPR, and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry.** Chichester: Ellis Horwood, 1990. p. 61-62.