



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Otimização das Características Funcionais de Produtos Saneantes através de Planejamento de Experimentos

Douglas Herlemann Ochoa

Orientador

Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

Coorientador

Prof. Jez William Batista Braga, DSc.

Brasília, julho de 2014



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Otimização das Características Funcionais de Produtos Saneantes através de Planejamento de Experimentos

Douglas Herlemann Ochoa

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do Título de Mestre em
Química Analítica.*

Orientador

Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

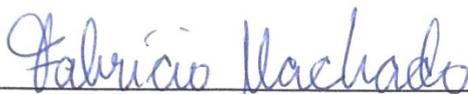
Coorientador

Prof. Dr. Jez William Batista Braga, DSc.

Brasília, julho de 2014

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Douglas Herlemann Ochoa**, matrícula nº **12/0081458**, intitulada ***“Otimização das Características Funcionais de Produtos Saneantes através de Planejamento de Experimentos”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de agosto de 2014.



Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Presidente de Banca (IQ/UnB)



Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre
Membro Titular (IQ/UnB)



Prof. Dr. José Vicente Elias Bernardi
Membro Titular (FUP / UnB)

Prof. Dr. Alexandre Fonseca
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de agosto de 2014.

Dedicatória

Dedico esse trabalho à minha família, pais, irmãs, avós que tanto contribuíram com a minha formação e me deram todo apoio e carinho para eu continuar minha jornada. Dedico ainda à minha eterna companheira Gabriela Gennari de Souza, que me incentivou a dar o primeiro passo e a prosseguir com este trabalho e ao meu avô Antão Antônio Olívio Ochoa, por ser uma pessoa absolutamente admirável do qual sempre tive muito orgulho por sua força de vontade, perseverança e bondade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Universidade de Brasília, ao Instituto de Química e o Programa de Pós Graduação em Química, por propiciarem a oportunidade da realização deste trabalho. Agradeço também à equipe do laboratório de tecnologia química, Professor Floriano Pastore Jr, Pedro Henrique Galvão e João Peres, por disponibilizar sua estrutura física e disponibilizar seus alunos para colaborarem com este projeto, ao IBAMA, por tornar possível as análises de viscosidade, à Fábrica Escola de Química, por colaborar com alguns materiais necessários para a execução do trabalho, à Oxiteno, por disponibilizar matérias-primas necessárias para a execução dos experimentos. Por último, e não menos importante, agradeço ao meu orientador, Fabrício Machado, e ao meu coorientador, Jez Braga, pela excelente orientação, pela motivação constante, pela compreensão e paciência, sem os quais não seria possível concluir este trabalho.

Resumo

OCHOA, D. H. **Otimização das características funcionais de produtos saneantes através de planejamento de experimentos.**

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

A pesquisa e o desenvolvimento das indústrias do setor de higiene e limpeza pessoal e cosméticos não atende plenamente à necessidades do mercado. Normalmente, em realidades de pequenas e médias empresas, os departamentos de pesquisa e desenvolvimento costumam copiar formulações da concorrência ou adotar formulações disponibilizadas por fornecedores. Desta forma o trabalho desenvolvido por estes departamentos acaba se tornando uma atividade sem inovações e sem preocupações com a relação custo / benefício dos produtos desenvolvidos. Buscando otimizar a formulação referencial de lava-louças comercial, empregou-se o planejamento fatorial fracionário, aliado ao planejamento de misturas com o objetivo de obter melhores propriedades do produto final e relações de custo / benefício para a formulação referencial, bem como, gerar informações que possam ser úteis aos setores de limpeza pessoal, doméstica, institucional e industrial. Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial fracionário para determinar quais foram os efeitos significativos para cada variável de resposta: viscosidade, desempenho, espumação e temperatura de névoa. Em seguida, utilizou-se o planejamento de misturas para determinar quais seriam as composições que apresentam os melhores resultados de cada propriedade de interesse. Foi possível determinar composições que atendem ao requisito com confiança de resultados na ordem de 90 %, mostrando que melhorias de composição podem ser adotadas. Com base nas formulações de mercado foi possível estimar composições que atendam ao mesmo custo por quilograma de produto porém com ganhos de detergência, volume de espumação e viscosidade.

Palavras chaves: Planejamento fatorial, Planejamento de misturas Surfactantes, Viscosidade, Espumação, Temperatura de névoa.

Abstract

OCHOA, D.H. **Optimization of the functional characteristics of sanitizing products through an experimental design.**

Dissertation (Master of Science in Chemistry – MSc) - University of Brasilia, Brasilia, 2014.

The research and development of the cosmetics and personal hygiene and cleaning sector industries not fully meet the needs of the market. Normally, in situations of small and medium companies, research and development departments often copy the market formulations or adopt formulations provided by suppliers. Thus the work of these departments eventually becomes an activity without innovation and without worrying about the cost / benefit ratio of developed products. To optimize the benchmark commercial dishwasher formulation, we used the fractional factorial design, coupled with the planning of mixtures in order to obtain better final product properties and relations of cost / benefit to the reference formulation, as well as generate information that may be useful to personal, domestic, institutional and industrial cleaning sectors. Initially, we performed a fractional factorial design to determine which were the significant effects for each response variable: viscosity, performance, foaming and fog temperature. Then, we used planning of mixtures to determine what are the compositions that feature the best results for each property of interest. We have determined compositions that meet the requirement with confidence results in the order of 90%, showing that improvements composition can be adopted. Based on the market formulations, it was possible to estimate compositions that meet the same cost per kilogram of product but with gains in detergency, foaming and viscosity volume.

Keywords: Factorial design, Mixture designs, Surfactants, Viscosity, Foaming, Cloudy point temperature.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	O cenário econômico	17
1.2	O meio regulatório e a pesquisa e desenvolvimento no Brasil	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Tensão superficial e polaridade	21
2.2	Surfactantes.....	22
2.3	Espumação	24
2.4	Detergência	26
2.5	Reometria e reologia	27
2.6	Temperatura de névoa e temperatura de Krafft	29
2.7	A influência do pH no tecido epitelial	30
2.8	Métodos univariados e métodos multivariados.....	31
2.9	Planejamento fatorial.....	32
2.10	Planejamento fatorial fracionário	34
2.11	Planejamento de misturas.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Metodologia e considerações para execução dos ensaios experimentais	37
3.2	Preparação das amostras.....	39
3.3	Método de análise de matéria ativa aniônica em linear aquilbenzeno sulfonado e Lauril éter sulfato de sódio	39
3.3.1	Procedimento	39

3.4	Análise de temperatura de névoa (temperatura de turvação)	41
3.5	Análise de formação de espumas	42
3.6	Mensuração de viscosidade em viscosímetro Copo Ford	43
3.6.1	Materiais e métodos	43
3.6.2	Procedimento	43
3.7	Mensuração de viscosidade em viscosímetro rotacional Brookfield	44
3.7.1	Materiais e métodos	44
3.7.2	Procedimento	44
3.8	Análise de desempenho (potencial de detergência)	44
3.8.1	Materiais necessários	44
3.8.2	Preparação da sujeira padrão	45
3.8.3	Método de aplicação	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Planejamento fatorial fracionário	46
4.1.1	Desempenho	46
4.1.2	Temperatura de névoa	51
4.1.3	Viscosidade absoluta e viscosidade dinâmica	56
4.1.4	Formação de espuma ou volume de espumação	65
4.2	Otimização de resultados por planejamento de misturas	69
4.2.1	Desempenho	70
4.2.2	Temperatura de névoa	74
4.2.3	Viscosidade	77
4.2.4	Espumação	81
4.2.5	Resultados obtidos e o custo por quilograma de produto	84
5	CONCLUSÃO	87
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABIPLA – Associação Brasileira das Indústrias de Limpeza e Afins

ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

CMC – Concentração Micelar Crítica

DBSS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

EDTA - Ácido etilenodiamino tetra acético

GLIC - Glicerina

LESS – Lauril éter sulfato de sódio

PMM – Peso molecular médio

R² – Coeficiente de determinação

TRT – Trietanolamina

UM – Unidades Monetárias

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo de surfactantes por categoria em nível mundial.	18
Figura 2.1. Formação de gota devido à tensão superficial da água.	21
Figura 2.2. Posicionamento prioritário das moléculas de tensoativos de acordo com o aumento da concentração.	23
Figura 2.3. Ilustração simplificada de uma micela em meio aquoso.	23
Figura 2.4. Curva de variação de viscosidade em função da concentração de sal.	24
Figura 2.5. a: Formação estrutural de bolhas. b: Ilustração da composição estrutural em espumas.	25
Figura 2.6. Conjunto de bolhas em conformação de menor energia.	26
Figura 2.7. Diagrama esquemático do cisalhamento de uma amostra quando esta está sobre uma tensão de cisalhamento.	28
Figura 2.8. Variação da taxa de cisalhamento com variação apenas da espessura do líquido cisalhado.	28
Figura 2.9. Exemplo de formulação turva pela redução da temperatura. ...	30
Figura 2.10. Gráfico de absorção de água em couro bovino.	30
Figura 2.11. a: Experimento sem interação entre seus fatores. b: Exemplo de resultado equivocado provocado pelo uso de metodologia inadequada.	31
Figura 3.1: Ilustração das cores observados na proveta de titulação nos meios polar e apolar.	40
Figura 3.2. Esquema de montagem do sistema de resfriamento.	41
Figura 3.3. Esquema de montagem do sistema de formação de espuma.	42
Figura 3.4. Posicionamento do menisco do fluido em relação ao <i>splindle</i> RV de número 1.	44
Figura 4.1. Valores previstos e observados para o teste de desempenho.	49
Figura 4.2. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: desempenho.	50
Figura 4.3. Valores previstos versus observados para o teste de temperatura de névoa.	54

Figura 4.4. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: temperatura de névoa.....	55
Figura 4.5. Valores previstos versus observados para o teste de viscosidade absoluta.....	59
Figura 4.6. Valores previstos versus observados para o teste de viscosidade dinâmica.....	62
Figura 4.7. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: viscosidade absoluta.....	62
Figura 4.8. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: viscosidade dinâmica.....	63
Figura 4.9. Valores estimados versus observados.....	68
Figura 4.10. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados em espumação.....	68
Figura 4.11. Gráfico de resultados previstos versus observados para desempenho (u).....	71
Figura 4.12. Pareto de efeitos para a variável desempenho com intervalo de confiança de 90 % (p=0,1) e 95 % (p=0,05).....	72
Figura 4.13. Curva de isovalores para a resposta de desempenho.....	73
Figura 4.14. Área correspondente às composições estimadas para a variável desempenho.....	73
Figura 4.15. Gráfico de resultados previstos versus observados para temperatura de névoa.....	75
Figura 4.16. Gráfico de Pareto para efeitos de temperatura de névoa com intervalo de confiança de 90 % (p=0,1) e 95 % (p=0,05).....	75
Figura 4.17. Curva de isovalores para a variável temperatura de névoa...	76
Figura 4.18. Área correspondente aos valores de temperatura de névoa.	77
Figura 4.19. Gráfico de resultados previstos versus observados para viscosidade (cSt).....	78
Figura 4.20. Pareto de efeitos para viscosidade com intervalo de confiança de 90 % (p=0,1) e 95 % (p=0,05).....	79
Figura 4.21. Curva de isovalores para viscosidade.....	80
Figura 4.22. Área correspondente aos valores de viscosidade.....	80
Figura 4.23. Gráfico de valores estimados e observados para espumação.....	82

Figura 4.24. Gráfico de Pareto para os efeitos de espumação com intervalo de confiança de 90 % ($p=0,1$) e 95 % ($p=0,05$).	83
Figura 4.25. Curva de isovalores para espumação.	83
Figura 4.26. Área correspondente aos valores de espumação.	84
Figura 4.27. Definição da área de interesse do estudo pela sobreposição das curvas de isovalores obtidas com a variável custo.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Faturamento do setor de limpeza brasileiro segundo ABIPLA.	17
Tabela 1.2. Representatividade do mercado brasileiro de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos na composição mundial. ²	18
Tabela 2.1. Matriz planejamento fatorial completo com quatro fatores	33
Tabela 2.2. Definições para criação do planejamento fatorial fracionário.....	34
Tabela 2.3. Matriz experimental de fração quarta para 7 fatores ($2^{(7-2)}$).	35
Tabela 3.1. Tabela de composições (m/m).	37
Tabela 3.2. Composições estudadas no planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$	38
Tabela 4.1. Dados obtidos referentes ao teste de desempenho.	47
Tabela 4.2. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (u).	48
Tabela 4.3. Resultados obtidos no teste de temperatura de névoa (°C).....	52
Tabela 4.4. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (°C).	53
Tabela 4.5. Valores obtidos para o teste de viscosidade absoluta em viscosímetro copo Ford nº4.	57
Tabela 4.6. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cSt).	58
Tabela 4.7. Valores obtidos para o teste de viscosidade dinâmica.....	60
Tabela 4.8. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cPs).	61
Tabela 4.9. Valores obtidos pelo teste de espumação.	65
Tabela 4.10. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (mL).	67
Tabela 4.11. Variações propostas no planejamento de misturas.....	69
Tabela 4.12. Variações empregadas para a realização do planejamento de misturas.	69
Tabela 4.13. Dados experimentais referentes ao teste de desempenho.	70
Tabela 4.14. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados.	71

Tabela 4.15. Dados experimentais referentes ao teste de temperatura de névoa.....	74
Tabela 4.16. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (°C).....	74
Tabela 4.17. Dados experimentais referentes ao teste de viscosidade.	77
Tabela 4.18. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cSt).....	78
Tabela 4.20. Dados experimentais referentes ao teste de espumação.	81
Tabela 4.21. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados.	81
Tabela 4.21. Valores de referência no mercado brasileiro de matérias primas para o ano de 2013 em unidades relativas.....	84
Tabela 4.23. Dados referentes aos líderes de mercado em detergentes lava-louças.	85
Tabela 4.24. Composições otimizadas com base nos custos por Kg de fórmula obtidos.....	86
Tabela 4.25. Composições obtidas pelo planejamento de misturas.	86

1 Introdução

O desenvolvimento de produtos de higiene e limpeza e cosméticos na maioria das vezes é conduzido pela experimentação de combinações diversas, baseado na experiência e conhecimento do formulador. Este profissional pode obter excelentes resultados que podem derivar do conhecimento referente ao produto em questão à pura sorte da experimentação, tornando a atividade de desenvolvimento questionável do ponto de vista técnico e financeiro, pois não há evidências de que o produto desenvolvido é realmente a melhor escolha de custo e benefício possível.

O foco deste estudo são produtos com a finalidade de limpeza por detergência (Ex. sabonetes, lava-louças, xampus, removedores e lava carros) onde em sua maior parte são compostos por uma classe restrita de tensoativos, de natureza aniônica. Por este motivo, com base no consumo predominante desta classe, o estudo baseia-se em uma formulação referencial de modo a identificar as interações entre os materiais comumente empregados nestas formulações com foco no custo de mercado doméstico, porém sem inviabilizar suas aplicações e derivações aos mercados institucionais e profissionais. Para que as informações obtidas neste estudo sejam de benefício dos setores de limpeza e de higiene pessoal, escolheu-se a formulação de detergente lava louças como ponto de partida. Este produto pode ser considerado um intermediário entre os dois setores, com a ressalva de que a legislação brasileira não permite o uso de ácido dodecilbenzeno sulfônico em sabonetes. Porém o objetivo desta pesquisa é obter formulações que satisfaçam a atual realidade financeira das empresas e que sejam potencialmente aceitas pelo consumidor final, por meio de uma abordagem científica confiável.

Com base na realidade apresentada, estudou-se uma maneira de desenvolver produtos que seguramente atendam às expectativas das suas idealizações com o menor custo por unidade de massa possível, baseado nos padrões de mercado atuais. Empregou-se a metodologia do planejamento experimental para resultados referentes a uma formulação referencial em que são observados efeitos sinérgicos e antagônicos entre os materiais empregados nesta pesquisa.

1.1 O cenário econômico

O consumo de produtos de higiene, limpeza e cosméticos no Brasil é crescente e está mudando suas características. Segundo o anuário da Associação Brasileira da Indústria de Limpeza e Afins, ABIPLA, no ano de 2013 o uso de lava roupas em pó está em queda enquanto o consumo da versão líquida cresce fortemente e do mesmo modo que o mercado se modifica nesta característica, também ocorrem modificações com relação a outros produtos, seja por exigência legal, econômica ou mercadológica. Também é observado neste estudo que o volume produzido no âmbito de consumo doméstico é crescente, porém o faturamento das empresas do setor cresce de maneira ainda mais acentuada, o que nos leva a concluir que o mercado tem permitido um novo posicionamento de preços de produtos de forma a fortalecer a economia do setor e aumentar a sua competitividade.¹ A Tabela 1.1 mostra o crescimento do faturamento do setor de limpeza no período do ano de 2003 a 2012.

Tabela 1.1. Faturamento do setor de limpeza brasileiro segundo ABIPLA.

Produtos de limpeza – Faturamento		
Ano	Faturamento (R\$, bilhões)	Crescimento (%)
2012	14,90	0,04
2011	14,40	0,07
2010	13,50	0,11
2009	12,20	0,07
2008	11,40	0,07
2007	10,70	0,07
2006	10,00	0,04
2005	9,60	0,03
2004	9,30	0,03
2003	9,00	-----

Com base nos dados do Instituto Brasileiro de Geografia e estatística, a população brasileira cresceu aproximadamente 10,3 % no período de 2003 a 2012. O faturamento do setor produtos de limpeza cresceu 65,6 % no mesmo período, o que evidencia o crescimento do setor em relação ao quantitativo populacional.

O mesmo fenômeno acontece no setor de cosméticos, higiene pessoal e perfumaria. Nos anos de 1996 a 2010 o crescimento foi constante segundo as informações divulgadas pela Associação Brasileira das Indústrias de Higiene

pessoal, Perfumaria e Cosméticos, ABIHPEC. Hoje o mercado brasileiro é o terceiro maior do mundo. Segundo a Tabela 1.2 o Brasil apresenta faturamento menor apenas que os Estados Unidos e Japão.²

Tabela 1.2. Representatividade do mercado brasileiro de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos na composição mundial.²

Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos	Preço ao consumidor em bilhões de dólares para 2011	Preço ao consumidor em bilhões de dólares para 2012	Participação (%)	Crescimento (%)
1 Estados Unidos	67	69	15,9	3,3
2 Japão	47	47	10,9	0,3
3 Brasil	42	42	6,6	0,1
4 China	28	32	7,4	12,4
5 Alemanha	19	18	4,1	-5,8
6 Reino Unido	16	17	3,9	1,5
7 França	17	16	3,7	-6,5
8 Rússia	14	14	3,2	-0,3
9 Itália	13	12	2,7	-8,0
10 México	10	10	2,3	1,5

A Figura 1.1 mostra o consumo relativo de tensoativos no mercado mundial e deixa clara a tendência de redução do consumo de sabões.

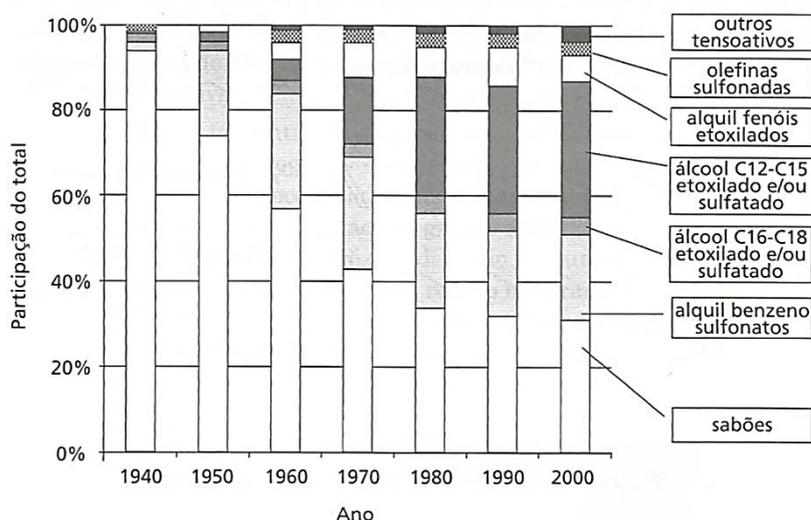


Figura 1.1. Consumo de surfactantes por categoria em nível mundial.³

Com base nos dados observados, destaca-se a importância do uso do ácido dodecilbenzeno sulfônico linear na economia mundial e mais especificamente na brasileira. A produção do ácido dodecilbenzeno sulfônico

linear, precursor do dodecilbenzeno sulfonato de sódio, DBSS, é crescente no Brasil representando cerca de 10% da produção mundial, o que coloca o país entre os principais produtores mundiais. A ABIPLA aponta que o Brasil é responsável por 50% das vendas de produtos contendo este ativo de limpeza na América Latina.⁴

Embora a Figura 1.1 apresente dados defasados em pouco mais de década, uma pequena variação deste comportamento de consumo é esperada que atualmente. A despeito disto, de acordo com a Figura 1.1, o consumo de álcoois etoxilados sulfatados com cadeia carbônica variando entre 12 e 15 carbonos representa mais de 20% do total. Este consumo inclui o consumo de dodecil éter sulfato de sódio (lauril éter sulfato de sódio) em sua composição, importante matéria prima empregada na fabricação de xampus, sabonetes e lava louças devido à sua boa detergência e alto poder de espumação aliados ao ganho de viscosidade e baixo custo. Estas características de demanda e de desempenho fizeram com que esta matéria prima fosse escolhida para compor o trabalho. Encontram-se no mercado produtos de uso popular com a dosagem deste ativo diluído a 27 % entre 5 % e 30 %, o que resulta em aproximadamente 1,35 % a 8,1 % de ativo puro.

1.2 O meio regulatório e a pesquisa e desenvolvimento no Brasil

Por questão de esclarecimento, apresentam-se a seguir as definições de saneantes e cosméticos segundo a Lei Nº 6.360, de 23 de setembro de 1976 que dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências.

Saneantes: “Substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção ou desinfestação domiciliar, em ambientes coletivos e/ou públicos, em lugares de uso comum e no tratamento de água”.⁵

Cosméticos: “O de uso externo, destinado à proteção ou ao embelezamento das diferentes partes do corpo, tais como pós faciais, talcos, cremes de beleza, creme para as mãos e similares, máscaras faciais, loções de beleza, soluções leitosas, cremosas e adstringentes, loções para as mãos, bases de maquiagem e óleos cosméticos, rouges, blushes, batons, lápis

labiais, preparados anti-solares, bronzeadores e simulatórios, rímeis, sombras, delineadores, tinturas capilares, agentes clareadores de cabelos, fixadores, laquês, brilhantinas e similares, tônicos capilares, depilatórios ou epilatórios, preparados para unhas e outros.”.⁵

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Anvisa, autarquia especial vinculada ao Ministério da Saúde criada pela Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999 e regulamentada pelo Decreto nº 3.029, de 16 de abril de 1999, possui atribuições da vigilância sanitária onde estão descritas dentre as competências do Sistema Único de Saúde (SUS) - art. 200 da Constituição Federal: "*Executar as ações de vigilância sanitária e epidemiológica, bem como as de saúde do trabalhador*". Porém o mercado brasileiro esbarra nas barreiras regulatórias internas dificultando a produção e incorporação de novas tecnologias, mais especificamente no âmbito sanitário devido à dificuldade de regulamentação de novos materiais no que diz respeito à segurança do operador produtivo, no âmbito de suas atividades de fabricação e do usuário no âmbito de sua utilização, principalmente com relação às reações adversas que os novos materiais podem causar. Entende-se que são necessárias medidas rígidas de controle sobre os riscos sanitários aos quais a população é exposta. Contudo, a inserção de novos materiais nas composições dos produtos cosméticos e saneantes torna-se onerosa, tornando a estrutura produtiva inflexível.

Por este motivo empregou-se materiais de uso bastante difundido e trabalhou-se com uma faixa de pH voltada à compatibilidade epitelial.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Tensão superficial e polaridade

A polaridade é uma característica que rege, no contexto desse trabalho, basicamente a miscibilidade entre substâncias (em geral para líquidos). As substâncias são classificadas como polares (por exemplo, água) e apolares (por exemplo, óleos). Apesar de existirem muitas exceções, a polaridade se dá pela diferença de eletronegatividade entre os átomos da molécula em questão ou, em menor grau, pelo descolamento eletrônico em suas ligações (cargas em movimento gerando campo elétrico).⁶

Devido à formação de polos moleculares, existe uma força de atração intensa entre as moléculas polares. A mais forte é conhecida como ligação de hidrogênio e ocorre normalmente em moléculas cuja composição possui átomos de hidrogênio ligados a átomos de flúor, nitrogênio e oxigênio. Também existem interações intermoleculares de menor intensidade como a interação iônica e as forças de Van der Waals^{3,6} onde a força iônica é a atração magnética entre polos opostos entre átomos ionicamente carregados e a interação de Van der Waals são forças de atração fracas que ocorrem devido à natureza atômica e suas ligações onde, devido ao deslocamento de elétrons, formam breves polarizações em algumas regiões das moléculas.

Devido à grande atração entre as substâncias polares, estas possuem forças de agregação realmente significativas. As interações intermoleculares, responsáveis pela tensão superficial da água são mostradas na forma de uma gota na Figura 2.1.

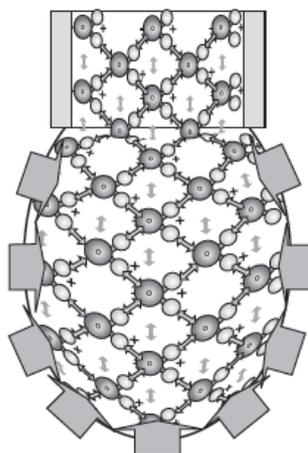


Figura 2.1. Formação de gota devido à tensão superficial da água.^{3,7}

2.2 Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos têm seu nome derivado da tradução da contração da expressão inglesa *surface active agent* (*surfactant*). São substâncias, geralmente sais de ácidos graxos, que apresentam partes de sua estrutura com característica predominante polar e outra porção com característica predominante apolar. Desta forma possuem dupla afinidade tornando-se miscíveis nos meios polares e apolares e sua presença afeta a tensão superficial dos fluidos polares, geralmente reduzindo-a, ou seja, diminui a interação intermolecular e conseqüentemente o efeito de aglomeração entre as moléculas do substrato em questão e permite a miscibilidade dos materiais de maneira intermediada por estas substâncias.⁸ A polaridade nas moléculas de surfactantes é originada pela aglomeração de cargas que geram um efeito eletrostático pela alta eletronegatividade dos átomos relativamente próximos presentes na estrutura ou pela formação de cargas. De acordo com a natureza das moléculas estas são divididas em quatro grandes grupos: não-iônicos, aniônicos, catiônicos e anfotéricos.⁹ Devido à maior participação no mercado ser de surfactantes aniônicos, as seções a seguir serão voltadas a estes compostos.

A estrutura formada pela aglomeração de moléculas de tensoativos é conhecida como micela. Por convenção, a micela possui em seu interior a característica apolar e seu meio externo polar. Quando invertem-se as posições polar e apolar, a micela é dita inversa.¹⁰

A formação da micela ocorre quando o surfactante presente no meio atinge a concentração mínima para ocorrer sua formação de arranjos (aglomerados) de moléculas. Esta concentração mínima de surfactante no meio é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A representação da Figura 2.2 ilustra a acomodação das moléculas de surfactantes ao se atingir a CMC. Os tensoativos possuem sua extremidade polarizada, as quais são compatíveis com líquidos polares e sua cauda não polarizada, que são compatíveis com líquidos apolares. Na situação 1 da figura 2.2 a concentração de ativos é baixa e, normalmente, o posicionamento das moléculas de tensoativos é diretamente na interface líquido-líquido formada pela água e óleo. Na situação 2 a concentração é maior e toda a interface líquido-líquido foi preenchida, portanto

as moléculas começam a ocupar as interfaces líquido-sólido e líquido-gás. Na situação 3 todas as interfaces foram ocupadas e existem moléculas de tensoativos livres para formar micelas. Esta é a concentração micelar crítica (CMC).

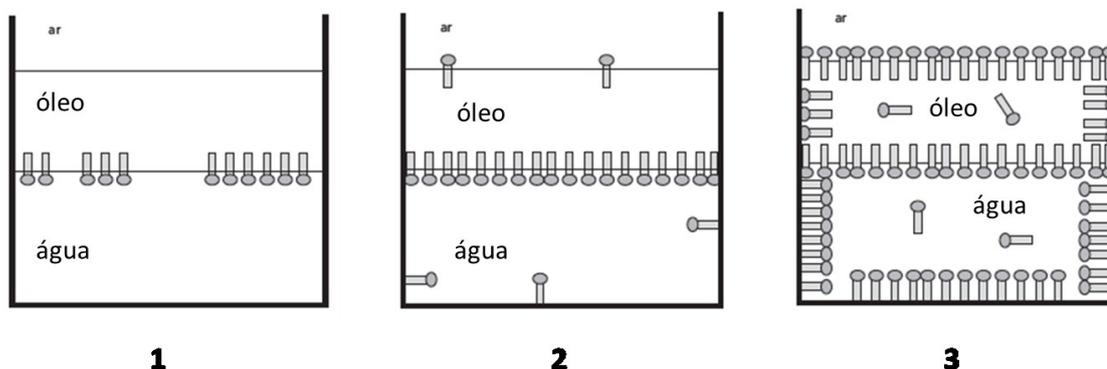


Figura 2.2. Posicionamento prioritário das moléculas de tensoativos de acordo com o aumento da concentração.⁷

A partir da CMC já é possível observar moléculas livres em solução. Estas moléculas se encontram energeticamente desfavorecidas no sistema e são induzidas a aglomerar-se de forma a reduzir o contato com o meio ocultando partes de sua estrutura em estruturas micelares didaticamente ilustradas na Figura 2.3. A partir da capacidade de compor estruturas micelares, os tensoativos apresentam características como a detergência, elevação de viscosidade e formação de espumas de maneira bastante pronunciada.

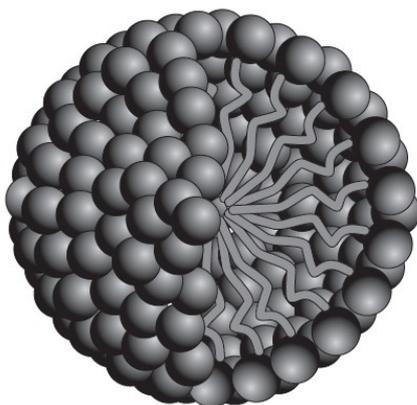


Figura 2.3. Ilustração simplificada de uma micela em meio aquoso.⁷

A elevação da viscosidade pode ser induzida pela adição de sais (eletrólitos) em solução. Conforme é ilustrado na Figura 2.4, a adição de eletrólitos altera a distribuição dos surfactantes em solução provocando

maiores aglomerações moleculares que, por questões de menor fluidez, acabam por aumentar a viscosidade do material até um limite máximo que é onde se observa a queda da viscosidade do produto. Observa-se a fusão de micelas com o aumento de eletrólitos. Este comportamento ocorre devido a melhor acomodação dos tensoativos quando os contra íons dos eletrólitos reduzem a repulsão entre as moléculas por se posicionarem entre suas extremidades polares. Desta forma o efeito de repulsão é reduzido, propiciando a formação de estruturas maiores.¹⁰

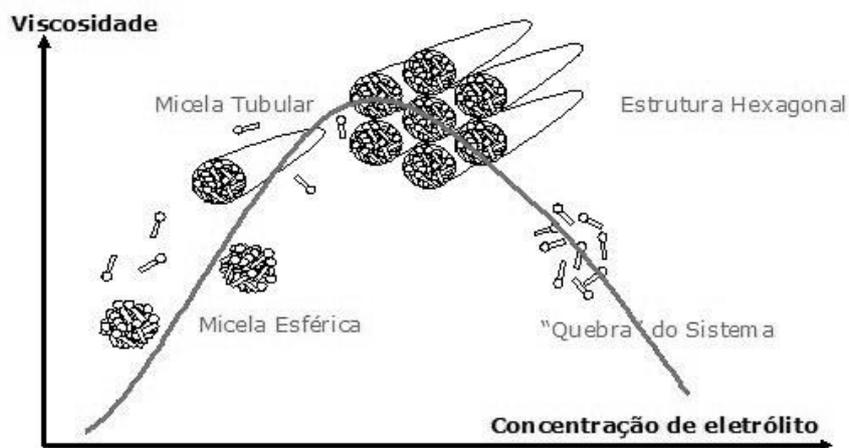


Figura 2.4. Curva de variação de viscosidade em função da concentração de sal.¹¹

2.3 Espumação

Comercialmente, a espumação é um fator bastante valorizado. Tão valorizado quanto viscosidade e perfumação. O fenômeno de espumação se dá quando é inserida uma fase gasosa no meio líquido. Essa inserção pode ocorrer por meio de uma mistura simples ou agitação, por meio de borbulhamento em solução, por alterações de pressão, como o caso da abertura de uma garrafa de cerveja e por ebulição. Estas quatro formas de provocar a formação de espumas resultarão em uma formação lamelar metaestável que por sua vez possuirá uma camada de ar interna, uma camada de surfactantes interna, uma camada de solvente, uma camada de surfactantes externa, e por fim, o ar novamente conforme Figura 2.5 onde em "a" é ilustrado a formação de bolhas tanto no interior do líquido, em sua superfície e na atmosfera gasosa e em "b" é ilustrada a alocação das substâncias envolvidas em uma espuma.

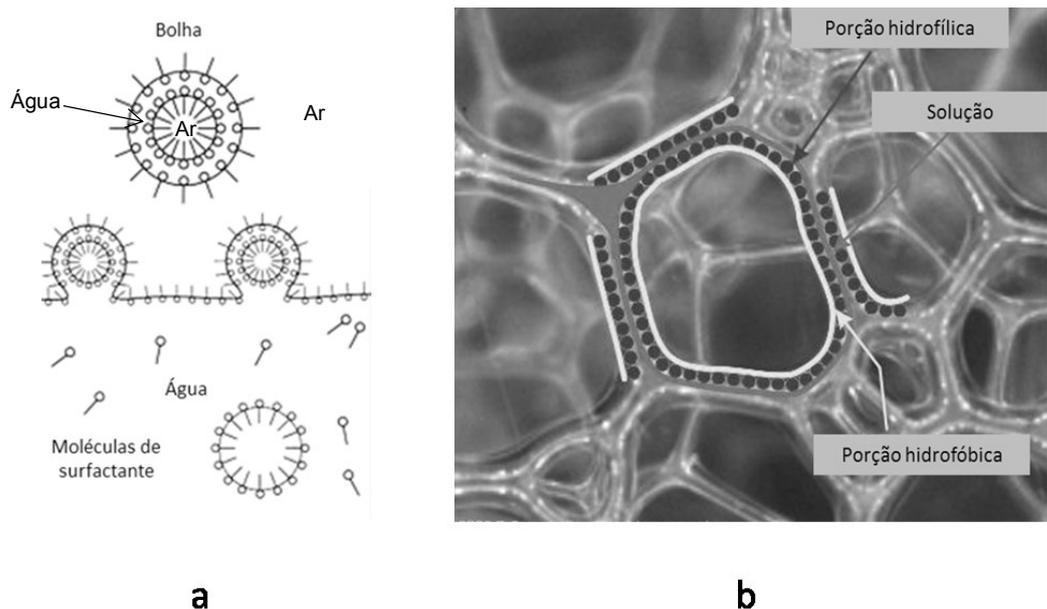


Figura 2.5. a: Formação estrutural de bolhas.¹² b: Ilustração da composição estrutural em espumas.¹³

A facilidade que os tensoativos têm para formar espumas é influenciada por sua natureza e o meio em que se encontram. Podemos observar que dentro da classe dos tensoativos é possível identificar bons agentes de detergência como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio e bons agentes espumantes como o dodecil sulfato de sódio. Porém existem outros fatores que podem afetar o poder de espumação como a quantidade de sais em água, que por sua vez podem ajudar a estabilizar as lamelas devido à amenização da repulsão dos tensoativos iônicos, porém, em grandes quantidades podem interferir negativamente no sistema, podendo reduzir o potencial de formação de espumas.¹⁴

É importante também entender que a estabilidade das espumas é um importante fator dependendo do meio de sua aplicação. Um espumante para banho de hidromassagem, um xampu de uso prolongado e uma mousse de fixação capilar podem ser bons exemplos de uso prolongado de espuma.

Para entender esses fenômenos de estabilização deve-se primeiro compreender o que provoca o rompimento das estruturas. São citados na literatura três fatores básicos, a ruptura das bolhas para a atmosfera, coalescência entre as bolhas e a drenagem do fluido lamelar.¹⁵ A ruptura ocorre pela diferença de pressão entre o interior da bolha e a atmosfera. Porém, quando aglomeradas, conforme Figura 2.6, geram estruturas poliédricas

que, por estarem em grau de menor energia, tendem a persistir por maior período de tempo.¹⁵

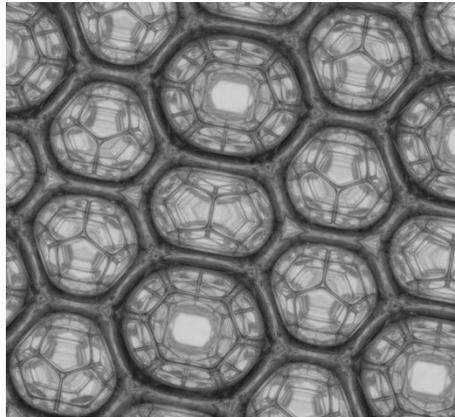


Figura 2.6. Conjunto de bolhas em conformação de menor energia.¹⁶

2.4 Detergência

Em um sistema em que se busca a limpeza, normalmente utiliza-se como solvente a água. Pela polaridade que a água apresenta as sujeiras polares serão solúveis nesta, porém, sabe-se que grande parte do que se denomina como sujeira, são substâncias apolares, geralmente oleosas como a oleosidade da pele, dos cabelos, as diversas gorduras presentes em utensílios domésticos, a poeira presente em automóveis, pisos e outros. Para remover com facilidade todas as sujeiras presentes nos substratos em que se deseja limpar, dosam-se tensoativos (geralmente aniônicos) neste solvente em quantidades acima de suas concentrações micelares críticas (CMC). Este, por sua vez possibilitará, a remoção da maioria das sujeiras juntamente com a água. Um exemplo é a remoção de gordura de um prato (substrato). Esta sujeira (gordura) ao entrar em contato com o surfactante será rapidamente envolvida por suas moléculas, resultando na emulsificação da gotícula. Esta, por sua vez, será totalmente envolvida ao passo que a sujeira vai sendo removida pela tendência à estabilização das moléculas de tensoativos. Este efeito é conhecido como efeito cunha.³

2.5 Reometria e reologia

No âmbito da reometria as propriedades de reologia, tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento e viscosidade são as mais estudadas. Segundo Bingham (1929), cientista pesquisador do tema, "A reologia é o estudo da deformação e fluxo dos materiais". Os materiais podem ser sólidos líquidos e gasosos. Para definir com maior precisão o conceito de reologia, adota-se dois conceitos: sólidos ideais e fluidos ideais. Os sólidos ideais se deformam elasticamente, ou seja, recuperam a energia de deformação completamente quando a tensão de deformação é retirada. Os fluidos ideais não sofrem deformação, eles fluem ao passo que a energia empregada para causar sua deformação é convertida em energia térmica e não poderá ser recuperada ao se remover a tensão de deformação.

A grande maioria dos materiais comporta-se de maneira intermediária entre os dois conceitos citados. Deformam-se e fluem recuperando parcialmente a energia de deformação e convertendo parcialmente a energia de deformação aplicada em energia térmica. Este comportamento é chamado viscoelástico. Se sujeitarmos um material de altura h a uma tensão de deformação τ , geramos um deslocamento ΔL enquanto este material oferece resistência à deformação γ é denominada viscosidade (Figura 2.7). Portanto, para que o fluido permaneça em movimento, é necessário que seja fornecida energia constantemente.

Considerando-se que os parâmetros envolvidos na reologia são a tensão de formação, a taxa de cisalhamento e a viscosidade, elabora-se mais cuidadosamente o conceito de reologia como sendo o estudo do comportamento de fluxo dos materiais viscoelásticos que estão sujeitos à uma taxa de cisalhamento.¹⁷ Este comportamento pode ser observado na Figura 2.8 onde à medida que a camada de movimento do fluido é mais espessa, diminui-se a taxa de cisalhamento.

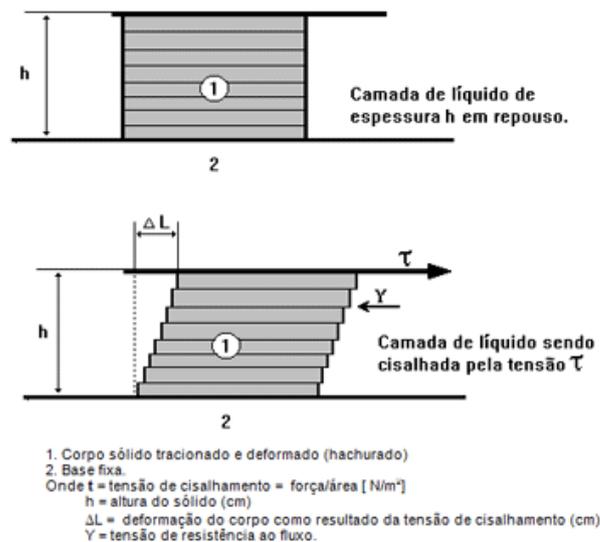


Figura 2.7. Diagrama esquemático do cisalhamento de uma amostra quando esta está sobre uma tensão de cisalhamento.¹⁸

Ao aplicar uma tensão de cisalhamento em um material, gera-se um fluxo. Este fluxo possui velocidade máxima ($V_{m\acute{a}x}$) na camada de contato com a superfície em movimento e esta velocidade decai à medida que a distância da superfície cresce, tendendo a zero ($V_{m\acute{i}n}$). A medida do decaimento da velocidade em relação à altura h é denominada taxa de cisalhamento.

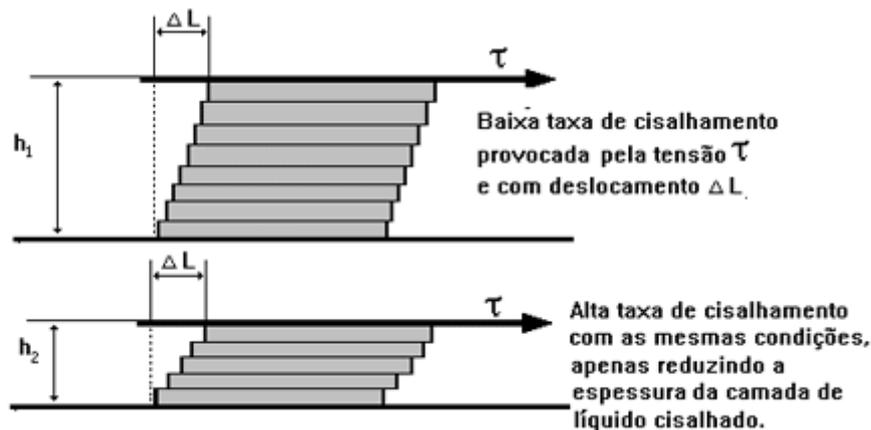


Figura 2.8. Variação da taxa de cisalhamento com variação apenas da espessura do líquido cisalhado.¹⁸

De acordo com a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento, classificam-se os fluidos de acordo com seu comportamento: newtoniano, plásticos, pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham, tixotrópicos e reopéxicos.¹⁷ acima

Os testes para mensuração da viscosidade foram realizados em viscosímetro Copo Ford nº 4 e viscosímetro rotacional RV com objetivo de verificar a existência de grandes divergências relativas entre os sistemas, ou seja, se cada sistema empregado na mensuração de viscosidade, mesmo que em unidades distintas, fornecerão resultados coerentes entre si. O primeiro, em viscosímetro Copo Ford, depende da atuação da força da gravidade e trata da medida de viscosidade cinética (ou absoluta) em, o segundo trata da medida de viscosidade dinâmica, mensurada pela resistência ao movimento da haste (spindle) imersa na amostra de prova.

No viscosímetro Copo Ford a altura da amostra de prova varia durante o teste e por esse motivo a velocidade com que o fluido passa pelo orifício é variável tornando a taxa de cisalhamento inconstante. No viscosímetro rotacional a vantagem é ter a altura do fluido e todas as suas dimensões sempre constantes, ou seja, a leitura torna-se invariável desde que não sejam alteradas as suas dimensões laterais de modo a interferir na taxa de cisalhamento do sistema.

2.6 Temperatura de névoa e temperatura de Krafft

Entende-se por temperatura de névoa a temperatura em que o tensoativo em questão torna-se insolúvel em água. Tensoativos iônicos têm sua solubilidade aumentada com a temperatura enquanto tensoativos não iônicos têm a sua solubilidade reduzida com o aumento de temperatura. De ambas as formas pode-se observar a aparência de nebulosa nas misturas. Estas névoas são provocadas por moléculas insolúveis.

A solubilidade é influenciada pela natureza e dosagem dos tensoativos empregados bem como pela natureza e dosagem dos eletrólitos adicionados às formulações. A Figura 2.9 mostra a formação da fase nebulosa em formulação de detergente lava louças. Esta condição foi gerada a partir da redução da temperatura em banho de gelo.

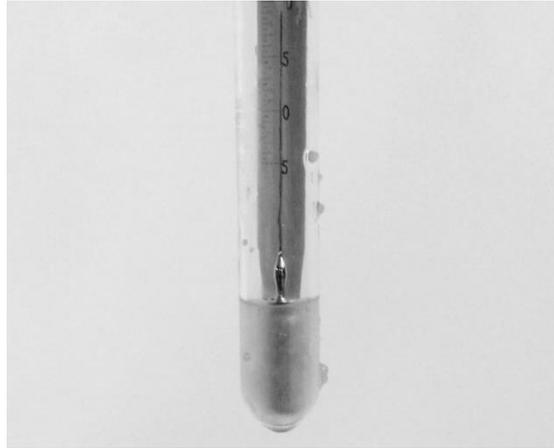


Figura 2.9. Exemplo de formulação turva pela redução da temperatura.

2.7 A influência do pH no tecido epitelial

Com base na literatura, observou-se que o tecido epitelial humano, assim como o da maioria dos mamíferos, inclusive os bovinos, possui menor absorção de líquidos em valores de pH na faixa de 5 à aproximadamente 6,5. Por esta razão optou-se por estudar produtos que estejam dentro ou razoavelmente próximos a esta faixa. A Figura 2.10 mostra a absorção de água de acordo com a faixa de pH e deixa claro porque produtos de elevada acidez podem comprometer o curtimento do couro. Quando o conceito é estendido ao tecido epitelial humano, esta alta absorção de consequência intumescente pode provocar danos severos ao tecido como descamação intensa e até mesmo a ruptura do tecido epitelial.

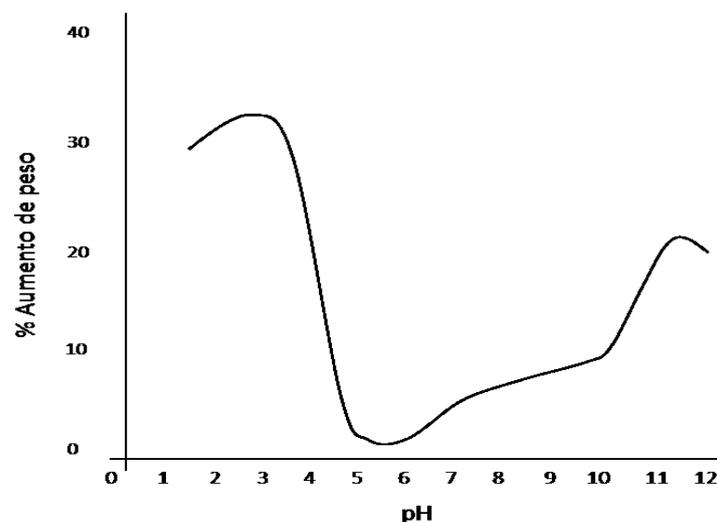


Figura 2.10. Gráfico de absorção de água em couro bovino.¹⁹

2.8 Métodos univariados e métodos multivariados

Ao observar as variações de certa propriedade em um dado experimento, as leituras (respostas) podem depender não só de um fator da amostra, mas sim de vários. Um caso prático é o uso de catalisadores em reação. Para uma reação hipotética,²⁰ os fatores que influenciam o rendimento são temperatura, pressão, composição das espécies reagentes, o tipo de catalisador e a sua concentração, todos influenciam, em maior ou menor grau, o rendimento da reação. Por isso, analisar univariadamente suas respostas poderia gerar interpretações incompletas da situação.

Em situações muito particulares, o método univariado fornece respostas como a da Figura 2.11 (a) onde não há interação entre os fatores e obtêm-se uma curva de isovalores simétrica. Desta forma, fixando um fator em um valor determinado, varia-se o outro fator até obter a maior resposta possível e em seguida ajusta-se o primeiro fator até obter a máxima resposta do sistema.

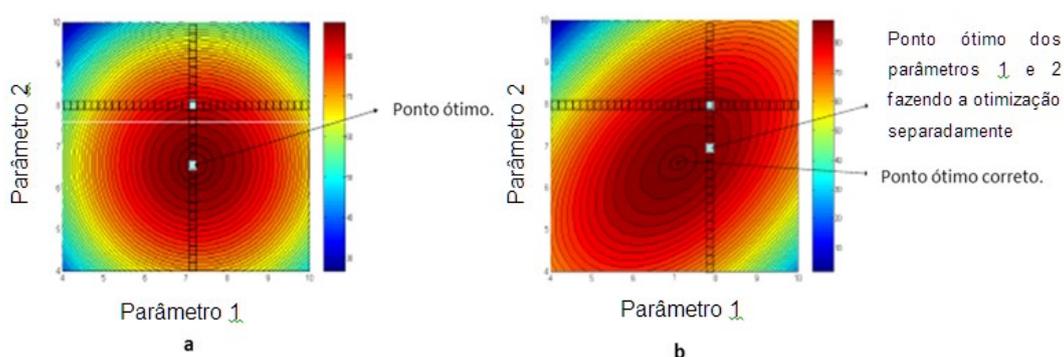


Figura 2.11. a: Experimento sem interação entre seus fatores. b: Exemplo de resultado equivocado provocado pelo uso de metodologia inadequada.²¹

Contudo, a maioria dos experimentos não se comporta desta forma, o que inviabiliza o uso do método univariado e incorre em interpretações errôneas como o caso da Figura 2.11 (b), onde o ponto dado como resposta máxima pelo método univariado não coincide com o ponto máximo real.

2.9 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma metodologia que trabalha a princípio com a estruturação de uma matriz de combinações de fatores de modo a gerar diversas respostas desejáveis e indesejáveis para que se possa entender o sistema em estudo e compor um modelo de previsão de respostas.²⁰

Para início de um bom planejamento fatorial deve-se conhecer razoavelmente bem o sistema de trabalho com a finalidade de selecionar de maneira mais efetiva os fatores de interesse do sistema e a faixa experimental a ser avaliada. Estes fatores são regidos por equações (modelos matemáticos) inicialmente desconhecidas que poderão descrever ou se aproximar o suficientemente do comportamento real para que o observador entenda bem a natureza do sistema podendo gerar melhores condições de operação.²²

Identificados os fatores requeridos, definem-se seus níveis de estudo. Os níveis serão os valores que serão estudados, caracterizada pelo intervalo de experimentação. Por exemplo, para um estudo em que devem ser estudadas duas dosagens de um tensoativo específico, 8 % e 16 % e quatro dosagens de um espessante comum (0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %), tem-se 2 níveis para o primeiro e 4 níveis para o segundo, logo o número mínimo para se obter um planejamento fatorial completo é de $2 \times 4 = 8$ ensaios. Porém, para se estimar os erros implícitos neste sistema terão de ser realizadas replicatas destes ensaios.

Sabe-se que para estimar o efeito de interação entre os fatores é necessário variar seus níveis, o que nos leva a concluir que são necessários ao menos dois níveis para executar o planejamento experimental. No caso deste estudo, também foi considerado o que chamamos de ponto central que na prática é exatamente um ponto intermediário entre os níveis superior e inferior que tem por objetivo possibilitar a avaliação de efeitos de curvatura ou não lineares. Adicionalmente, a inclusão de um ponto central com medida em replicata permite a inclusão de mais um efeito na estrutura do modelo estatístico-matemático; identificação de não-linearidades e efeitos de curvatura e avaliação de erros de experimentação.^{23,24}

Em um planejamento fatorial em que existem K fatores, 2^K ensaios serão requeridos para a realização do planejamento completo. Para o caso deste

estudo onde $K=7$, seriam necessários 2^7 ensaios, ou seja, 128 ensaios, o que resultaria, quando em triplicata, em 384 ensaios para cada variável de resposta, sendo quatro variáveis, o que seriam 1536 experimentos para os níveis propostos e 36 para o ponto central. Em sua totalidade somariam 1572 experimentos.

Para um efeito de elucidação na Tabela 2.1 é montada a matriz de planejamento experimental para quatro fatores em dois níveis. De acordo com o sinal em cada ensaio sabe-se qual nível deve-se empregar a cada fator em cada experimento. O nível maior é definido pelo o sinal positivo e nível menor pelo sinal negativo. A Tabela 2.1 mostra a interação entre as variáveis dependentes (fatores). Neste caso as interações são calculadas aos pares (interação binária), em trios (Interação ternária) e em grupos de quatro fatores (interações múltiplas). Outros experimentos com n fatores podem conter interações de até *enésima* ordem.

Tabela 2.1. Matriz planejamento fatorial completo com quatro fatores

Experimento	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
3	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-
4	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
6	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
7	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+
8	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
9	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-
10	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+
11	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
12	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
13	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+
14	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

O efeito que cada fator individualmente ou conjuntamente venha causar no sistema é calculado conforme a equação 1.²⁰

$$efeito = \bar{y}_+ - \bar{y}_- \quad 1$$

Onde \bar{y}_+ e \bar{y}_- são as médias dos ensaios realizados nos níveis superiores e inferiores respectivamente. Para cada efeito será obtido um resultado. Porém resta certificar se estes resultados são significativos. Para

tratar apenas dos efeitos significantes calcula-se o desvio padrão dos efeitos através de estimativas dos desvios padrões das medidas conforme descrito por Bruns et al.²⁰

Após o cálculo dos desvios padrões dos efeitos, estima-se os intervalos de confiança com significância desejada.²⁰ Caso o valor de um efeito for menor do que a estimativa de seu intervalo de confiança, considera-se que este efeito não é significativo.

2.10 Planejamento fatorial fracionário

O planejamento fatorial fracionário pode ser conceituado como um planejamento fatorial em que admite-se que alguns efeitos possam ser confundidos com outros. Neste estudo foram avaliados 7 fatores que gerariam um grande número de interações de ordem alta. Normalmente estas interações têm valor muito pequeno e não são consideradas importantes para a prática, haja vista que na maioria das vezes os fatores primários são mais importantes que as interações secundárias, que por sua vez são mais importantes que as interações ternárias e assim por diante.²⁵ Portanto foi adotado o planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$ que permite trabalhar com apenas 32 ensaios contra 128 do planejamento fatorial completo.

De maneira simplificada, considera-se que os fatores 6 e 7 se confundem com 1234 e 1245, conforme Tabela 2.2 e os efeitos dos fatores podem ser confundidos conforme apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Definições para criação do planejamento fatorial fracionário.

Fator	Definição	Efeitos confundidos
1	1	1 + 2346 + 2457 + 13567
2	2	2 + 1346 + 1457 + 23567
3	3	3 + 567 + 1246 + 123457
4	4	4 + 1236 + 1257 + 34567
5	5	5 + 367 + 1247 + 123456
6	1234	6 + 357 + 1234 + 124567
7	1245	7 + 356 + 1245 + 123467

Desta forma obtêm-se a matriz experimental definida da forma reduzida para apenas $\frac{1}{4}$ na tabela 2.3

Tabela 2.3. Matriz experimental de fração quarta para 7 fatores ($2^{(7-2)}$).

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
1	-	-	-	-	-	+	+
2	+	-	-	-	-	-	-
3	-	+	-	-	-	-	-
4	+	+	-	-	-	+	+
5	-	-	+	-	-	-	+
6	+	-	+	-	-	+	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	-	-	-	+
9	-	-	-	+	-	-	-
10	+	-	-	+	-	+	+
11	-	+	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-	-	-
13	-	-	+	+	-	+	-
14	+	-	+	+	-	-	+
15	-	+	+	+	-	-	+
16	+	+	+	+	-	+	-
17	-	-	-	-	+	+	-
18	+	-	-	-	+	-	+
19	-	+	-	-	+	-	+
20	+	+	-	-	+	+	-
21	-	-	+	-	+	-	-
22	+	-	+	-	+	+	+
23	-	+	+	-	+	+	+
24	+	+	+	-	+	-	-
25	-	-	-	+	+	-	+
26	+	-	-	+	+	+	-
27	-	+	-	+	+	+	-
28	+	+	-	+	+	-	+
29	-	-	+	+	+	+	+
30	+	-	+	+	+	-	-
31	-	+	+	+	+	-	-
32	+	+	+	+	+	+	+
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0	0

2.11 Planejamento de misturas

O planejamento de misturas assemelha-se ao planejamento fatorial, porém com alguns pontos a se considerar. Trabalha-se sempre com proporções de ingredientes onde estas proporções somadas devem ser uma constante tipicamente igual a 100%.²⁶

Neste estudo o foco de trabalho foi para misturas com 3 componentes. Os modelos mais comuns são lineares e, quando não se consegue um bom ajuste, o modelo quadrático.²⁰

Neste caso temos os efeitos calculados de maneira análoga ao planejamento fatorial e temos por objetivo principal, determinar qual composição que excedem os requisitos mínimos estabelecidos, obtendo através destes ensaios as equações que definirão as superfícies de resposta ou Curvas de isovalores referentes a cada variável de interesse.

3 Materiais e métodos

3.1 Metodologia e considerações para execução dos ensaios experimentais

Empregou-se inicialmente o planejamento fatorial fracionário com o objetivo de caracterizar de forma preliminar o comportamento das misturas em questão e determinar quais variáveis estudadas são importantes para as propriedades de interesse que são detergência, espumação, temperatura de névoa e viscosidade. Com base nos resultados encontrados empregou-se o planejamento de misturas com a finalidade de observar de maneira mais detalhada o comportamento dos produtos formulados.

O planejamento fatorial fracionário contou com 7 variáveis de entrada e 32 ensaios além da triplicata do ponto central. Para este estudo empregou-se faixas de trabalho conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Tabela de composições (m/m).

	DBSS (%)	LESS (%)	GLIC (%)	Ácido cítrico (%)	TRT (%)	NaCl (%)	MgSO ₄ (%)
Máximo	5,74	2,54	2,94	0,49	0,52	1,56	1,47
Ponto médio	4,55	1,92	1,72	0,32	0,42	1,20	1,04
Mínimo	3,37	1,30	0,49	0,15	0,32	0,84	0,61

DBSS: dodecilbenzeno sulfonato de sódio; LESS: lauril éter sulfato de sódio; GLIC: glicerina; TRT: trietanolamina.

A tabela 3.2 mostra as composições que foram inicialmente estudadas. Ressalta-se que a execução dos experimentos foi realizada em ordem aleatória de maneira a evitar influências de erro instrumental.

Tabela 3.2. Composições estudadas no planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$.

Amostra	DBSS (%)	LESS (%)	Glicerina (%)	Ácido cítrico (%)	TRT (%)	NaCl (%)	MgSO ₄ (%)
1	3,37	1,30	0,49	0,15	0,32	1,56	1,47
2	5,74	1,30	0,49	0,15	0,32	0,84	0,61
3	3,37	2,54	0,49	0,15	0,32	0,84	0,61
4	5,74	2,54	0,49	0,15	0,32	1,56	1,47
5	3,37	1,30	2,94	0,15	0,32	0,84	1,47
6	5,74	1,30	2,94	0,15	0,32	1,56	0,61
7	3,37	2,54	2,94	0,15	0,32	1,56	0,61
8	5,74	2,54	2,94	0,15	0,32	0,84	1,47
9	3,37	1,30	0,49	0,49	0,32	0,84	0,61
10	5,74	1,30	0,49	0,49	0,32	1,56	1,47
11	3,37	2,54	0,49	0,49	0,32	1,56	1,47
12	5,74	2,54	0,49	0,49	0,32	0,84	0,61
13	3,37	1,30	2,94	0,49	0,32	1,56	0,61
14	5,74	1,30	2,94	0,49	0,32	0,84	1,47
15	3,37	2,54	2,94	0,49	0,32	0,84	1,47
16	5,74	2,54	2,94	0,49	0,32	1,56	0,61
17	3,37	1,30	0,49	0,15	0,52	1,56	0,61
18	5,74	1,30	0,49	0,15	0,52	0,84	1,47
19	3,37	2,54	0,49	0,15	0,52	0,84	1,47
20	5,74	2,54	0,49	0,15	0,52	1,56	0,61
21	3,37	1,30	2,94	0,15	0,52	0,84	0,61
22	5,74	1,30	2,94	0,15	0,52	1,56	1,47
23	3,37	2,54	2,94	0,15	0,52	1,56	1,47
24	5,74	2,54	2,94	0,15	0,52	0,84	0,61
25	3,37	1,30	0,49	0,49	0,52	0,84	1,47
26	5,74	1,30	0,49	0,49	0,52	1,56	0,61
27	3,37	2,54	0,49	0,49	0,52	1,56	0,61
28	5,74	2,54	0,49	0,49	0,52	0,84	1,47
29	3,37	1,30	2,94	0,49	0,52	1,56	1,47
30	5,74	1,30	2,94	0,49	0,52	0,84	0,61
31	3,37	2,54	2,94	0,49	0,52	0,84	0,61
32	5,74	2,54	2,94	0,49	0,52	1,56	1,47
33	4,55	1,92	1,71	0,32	0,42	1,20	1,04
34	4,55	1,92	1,71	0,32	0,42	1,20	1,04
35	4,55	1,92	1,71	0,32	0,42	1,20	1,04

3.2 Preparação das amostras

Todas as proporções empregadas neste estudo correspondem à relação massa/massa. Para início das formulações foi verificado o teor dos reagentes para o ácido dodecilbenzeno sulfônico comercial 96 % (DBSA) e no lauril éter sulfato de sódio 27 %. A partir do DBSA preparou-se o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSS) a partir da neutralização do ácido dodecilbenzeno sulfônico com hidróxido de sódio. O processo compreendeu a adição de 32,17 % de LAS 96 %, 4,18 % de hidróxido de sódio e 63,65 % de água destilada. O pH esperado para esta mistura é entre 2,8 e 3,2.

Acrescentou-se o equivalente a 0,1 % de sequestrante (EDTA) do peso total das amostras à massa necessária de água destilada e reservou-se. Em aproximadamente 50% da massa total de água contendo sequestrante, adicionou-se a quantidade correspondente em massa de DBSS e homogeneizou-se. Assegurou-se do valor do pH das misturas homogeneizadas que estavam compreendidos na faixa entre 6,5 a 7,5. Em seguida foram acrescentados o LESS, ácido cítrico, trietanolamina, conservante, NaCl e MgSO₄. Homogeneizou-se a amostra e a mantém em repouso pelo período de no mínimo 24 horas, antes de realizar os testes de interesse.

3.3 Método de análise de matéria ativa aniônica em linear aquilbenzeno sulfonado e Lauril éter sulfato de sódio

3.3.1 Procedimento

As seguintes etapas foram adotadas:

- Pesou-se aproximadamente 0,6667 g da amostra, em um béquer de 150 mL utilizando a balança analítica de quatro casas decimais;
- Adicionou-se 50 mL de água destilada;
- Homogeneizou-se a amostra;
- Transferiu-se a amostra, para um balão volumétrico de 500 mL.
- Eliminou-se a espuma utilizando algumas gotas de Etanol;
- Completou-se o volume com água destilada;
- Homogeneizou-se a amostra;
- Retirou-se uma alíquota de 10 mL;

- Transferiu-se a alíquota de 10 mL, para uma proveta de 100 mL com tampa. Fez-se necessário o uso da proveta nesta titulação para que as cores da mistura bifásica fossem observadas com maior facilidade;
- Adicionou-se 15 mL de clorofórmio à proveta;
- Adicionou-se 10 mL do Indicador ácido misto (Dimidio Brometo-Azul de Disulfina).
- Agitou-se rapidamente a solução para garantir a homogeneização até que a camada superior ficasse com a cor esverdeada leitosa clara e a camada inferior (fase clorofórmica) tivesse a coloração rósea;
- Gotejou-se a Solução de Hyamine lentamente com o auxílio de uma bureta. Hyamine é um tensoativo catiônico utilizado para a análise de teor de tensoativos aniônicos. Este composto tende a reagir com o tensoativo aniônico de forma a torná-lo um sal orgânico de cadeia longa.
- Agitou-se rapidamente checando a coloração das duas fases presentes na proveta;

Nota: O ponto de viragem foi verificado, quando a camada inferior, fase orgânica, passou da cor rosa para a cor cinza (transparente), conforme indicado na Figura 3.1.



Figura 3.1: Ilustração das cores observados na proveta de titulação nos meios polar e apolar.

- Verificou-se o volume gasto;

O percentual de matéria ativa aniônica foi determinado com base na equação abaixo:

$$\% \text{ matéria ativa} = \frac{V_g \times M_H \times F_H \times PMM \times 5}{m} \quad 2$$

Onde:

V_g = Volume gasto da Solução de Hyamine

M_H = Molaridade da Solução de Hyamine

F_H = Constante de diluição da solução de Hyamine

PMM = Peso molecular médio (DBSA: $PMM = 320$ g/mol, DBSS: $PMM = 342$ g/mol; LESS: $PMM = 384$ g/mol;)

m = massa da amostra (g);

3.4 Análise de temperatura de névoa (temperatura de turvação)

As seguintes etapas foram adotadas:

- Montou-se o sistema para banho frio, suporte com base e garra, béquer de 300mL para banho, tubo de ensaio, termômetro, conforme Figura 3.2.

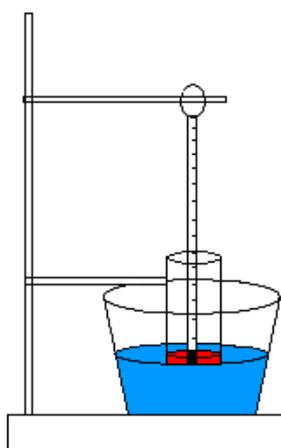


Figura 3.2. Esquema de montagem do sistema de resfriamento.

- Mediu-se 4mL produto na pipeta, transferiu-se para o tubo de ensaio e imergiu-o no béquer com gelo de modo que o menisco do produto ficou cerca de 0,5 cm abaixo da linha do banho.
- O banho de gelo foi preparado com 200 mL de etilenoglicol, 150mL de água e foi preparado um dia antes da realização dos ensaios. Sua temperatura de operação é de -12°C a -8°C .

- Colocou-se o termômetro no centro do tubo de ensaio com o produto, observou-se atentamente o processo de turvação, tenha como ponto de referência o bulbo do termômetro. Ao observar o aparecimento de porções nebulosas na amostra, registrou-se a temperatura em que o fenômeno ocorreu.

3.5 Análise de formação de espumas

As seguintes etapas foram adotadas:

- Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 0,10 g de amostra e acrescentou-se 150 mL de água destilada;
- Homogeneizou-se com movimentos leves até que toda a amostra se diluísse;
- Ambientou-se a amostra à temperatura de 25°C em banho térmico de água e algumas pequenas pedras de gelo;
- Com o auxílio de um bastão de vidro, transferiu-se cuidadosamente o conteúdo do erlenmeyer para o sistema montado conforme a Figura 3.3 onde a capacidade da proveta é de 250 ml \pm 2 ml, o volume do funil é de 250 ml, calibre de escoamento de 3,5 mm e a altura do posicionamento do bico do funil em relação á boca da proveta mediu 10 cm.

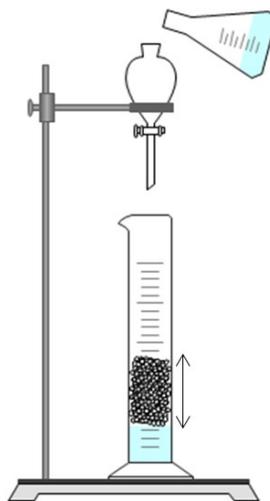


Figura 3.3. Esquema de montagem do sistema de formação de espuma.

- Usando luvas, tampou-se com um dos dedos a saída do funil de separação e abriu-se totalmente a torneira;
- Retirou-se o dedo e aguardar pelo escoamento total da amostra;
- Mediu-se o volume de espuma formado pela queda da amostra;

3.6 Mensuração de viscosidade em viscosímetro Copo Ford

3.6.1 Materiais e métodos

- Viscosímetro tipo Copo Ford de orifício de latão número 4;
- Cronômetro digital

3.6.2 Procedimento

- Preencheu-se todo o volume do copo até o limite de equipamento tampando com o dedo a saída do compartimento. O uso de luvas é necessário;
- Usou-se a placa de vidro para tampar de modo que não houvessem bolhas de ar no compartimento;
- Removeu-se o dedo do fundo do compartimento de amostra e zerar o cronômetro digital;
- Removeu-se a placa de vidro e disparar o cronômetro simultaneamente;
- Observou-se atentamente o escoamento da amostra e interrompeu-se a contagem do cronômetro ao ocorrer da primeira descontinuidade do fluido;
- Anotou-se o tempo de escoamento;

Os dados referentes ao tempo de escoamento foram substituídos na equação 3 de modo a determinar a viscosidade absoluta correspondente.

$$V_{cinemática} = 3,85 \times (t - 4,49) \quad 3$$

Onde, $V_{cinemática}$ = Viscosidade cinemática (cSt) e t = Tempo (s).

3.7 Mensuração de viscosidade em viscosímetro rotacional Brookfield

3.7.1 Materiais e métodos

- Viscosímetro rotacional tipo RV, marca Brookfield;

3.7.2 Procedimento

- Transferiu-se 500 mL de amostra para um béquer com volume máximo de 500 mL;
- Colocou-se o a haste rotacional de número um (1) no equipamento e imergiu-a até que o menisco atingisse a marca do equipamento, conforme mostrado na Figura 3.4;

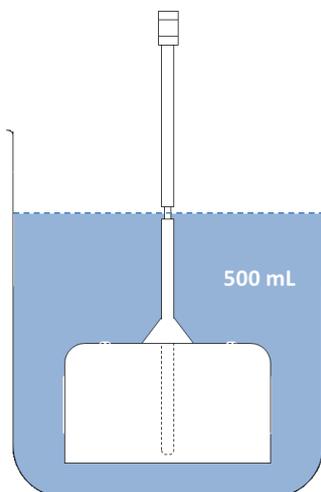


Figura 3.4. Posicionamento do menisco do fluido em relação ao *spline* RV de número 1.

Ligou-se o equipamento pelo período de estabilização de 60 segundos.

Registrou-se a leitura;

3.8 Análise de desempenho (potencial de detergência)

3.8.1 Materiais necessários

- 30 pratos esmaltados com área superficial de aproximadamente 615 cm²;
- 105 esponjas novas;
- 2 potes de gordura de soja hidrogenada sem sal;
- 1 litro de óleo de soja para fins alimentícios;
- 500 g de farinha de milho (conhecida como fubá);

3.8.2 Preparação da sujeira padrão

Misturou-se 100 g de óleo de soja a 250 g de gordura hidrogenada sem sal e 350 g de farinha de milho;

Homogeneizou-se o material;

3.8.3 Método de aplicação

- Para cada amostra foram pesados 1 g de sujeira padrão em cada prato.
- Em seguida, com o uso de luvas, foi espalhada manualmente a sujeira de modo a cobrir completamente a superfície superior dos pratos;
- Nota: O excesso de material acumulado nas luvas foi raspado com o auxílio de uma espátula e devolvido ao prato do qual foi removido.
- Após espalhar a sujeira uniformemente em todos os pratos, pesou-se sobre a superfície de uma esponja nova, do lado de menor abrasividade, um grama (1 g) da amostra.
- Mediu-se 30 mL de água destilada em uma proveta e despejou-a no primeiro prato sujo;
- Em seguida colocou-se a esponja com a face contendo produto voltada para a superfície do prato e, com o uso de luvas, comprimiu-se a esponja por dez (10) vezes consecutivas. Neste momento observou-se a formação de espuma.
- Sobre a pilha de pratos esfregou-se a esponja até que toda a sujeira fosse removida e posteriormente raspou-se a solução de lavagem com a esponja de modo a recolher todo o material e depositá-lo no prato seguinte;
- Repetiu-se o processo até o ponto de parada que corresponde à ausência de espuma ou à observação de formação de gotículas de gordura na solução de lavagem;
- Somou-se a quantidade de pratos lavados por cada amostra de modo a determinar a capacidade de detergência individualmente;

4 Resultados e discussão

4.1 Planejamento fatorial fracionário

Executou-se o planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$ com o objetivo de identificar tendências de comportamento sinérgico ou antagônico das substâncias empregadas podendo, desta forma, reduzir o número de experimentos a serem realizados diante das variáveis de interesse.

Os resultados obtidos foram relativos aos dados de desempenho, temperatura de névoa, viscosidade absoluta, viscosidade dinâmica e espumação.

4.1.1 Desempenho

Os dados referentes ao desempenho das amostras são listados na tabela 4.1. A tabela 4.2 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados.

Tabela 4.1.Dados obtidos referentes ao teste de desempenho.

Amostra	1 ^a Medida (pratos)	2 ^a Medida (pratos)	3 ^a medida (pratos)	Média	Desvio Padrão
1	6	6	5	5,7	0,5
2	10	9	9	9,3	0,5
3	7	6	6	6,3	0,5
4	9	9	10	9,3	0,5
5	4	5	4	4,3	0,5
6	10	9	10	9,7	0,5
7	7	7	7	7,0	0
8	12	11	11	11,3	0,5
9	6	5	5	5,3	0,5
10	9	10	9	9,3	0,5
11	7	7	7	7,0	0
12	7	8	8	7,7	0,5
13	5	4	4	4,3	0,5
14	9	10	9	9,3	0,5
15	7	7	6	6,7	0,5
16	11	10	10	10,3	0,5
17	6	6	7	6,3	0,5
18	10	11	10	10,3	0,5
19	8	7	8	7,7	0,5
20	11	11	12	11,3	0,5
21	6	6	5	5,7	0,5
22	9	9	10	9,3	0,5
23	9	9	8	8,7	0,5
24	10	9	10	9,7	0,5
25	5	4	4	4,3	0,5
26	8	8	7	7,7	0,5
27	5	4	5	4,7	0,5
28	11	11	11	11,0	0
29	4	4	4	4,0	0
30	10	11	10	10,3	0,5
31	7	7	6	6,7	0,5
32	8	9	9	8,7	0,5
33	9	8	8	8,3	0,5
34	9	8	8	8,3	0,5
35	9	8	9	8,7	0,5
Desvio padrão conjunto das replicatas:					0,4

Tabela 4.2. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (u).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	5,7	5,6	0,1
2	9,3	9,8	-0,5
3	6,3	6,6	-0,3
4	9,3	11,0	-1,7
5	4,3	4,8	-0,5
6	9,7	10,0	-0,3
7	7,0	7,7	-0,7
8	11,3	10,4	0,9
9	5,3	4,4	0,9
10	9,3	8,3	1,0
11	7,0	6,4	0,6
12	7,7	8,9	-1,2
13	4,3	4,9	-0,6
14	9,3	9,7	-0,4
15	6,7	6,9	-0,2
16	10,3	9,1	1,2
17	6,3	5,9	0,4
18	10,3	10,0	0,3
19	7,7	7,9	-0,2
20	11,3	10,1	1,2
21	5,7	5,4	0,3
22	9,3	9,2	0,1
23	8,7	7,9	0,8
24	9,7	9,8	-0,1
25	4,3	4,8	-0,5
26	7,7	8,3	-0,6
27	4,7	5,3	-0,6
28	11,0	10,4	0,6
29	4,0	4,2	-0,2
30	10,3	9,9	0,4
31	6,7	6,1	0,6
32	8,7	9,6	-0,9
33	8,3	8,4	-0,1
34	8,3	8,4	-0,1
35	8,7	8,4	0,3

Sabe-se que esta metodologia está sujeita a variações de acordo com o aplicador. Por este motivo foi necessário realizar um treinamento de aplicação do teste, onde se dispuseram três aplicadores. Para iniciar a padronização de aplicação foi selecionada a amostra 33, pois é uma das replicatas do ponto

central. O treinamento foi realizado simultaneamente entre os três aplicadores de modo que fossem obtidos os mesmos resultados por três vezes consecutivas para cada um dos aplicadores.

Após a padronização de movimentos iniciaram-se os testes. O gráfico da Figura 4.1 ilustra os valores médios obtidos a partir dos testes em triplicata e os compara aos valores estimados com 35 graus de liberdade.

Apesar da grande suscetibilidade a variações de resultado, foi possível observar que existe uma tendência considerável de resultados pelo coeficiente de erro puro igual a aproximadamente 0,04 e pelo desvio padrão conjunto das replicatas igual a 0,4. O que nos indica que o teste apresenta satisfatória boa precisão.

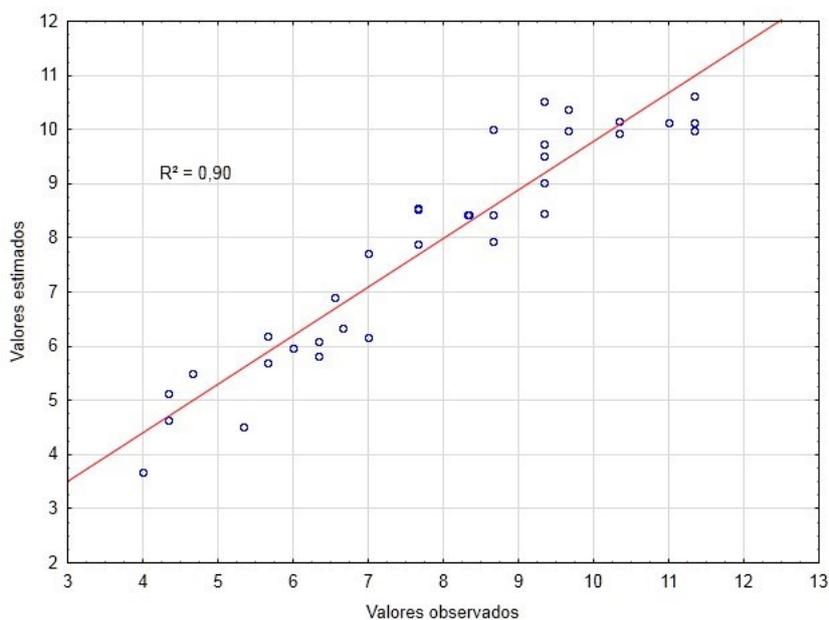


Figura 4.1. Valores previstos e observados para o teste de desempenho.

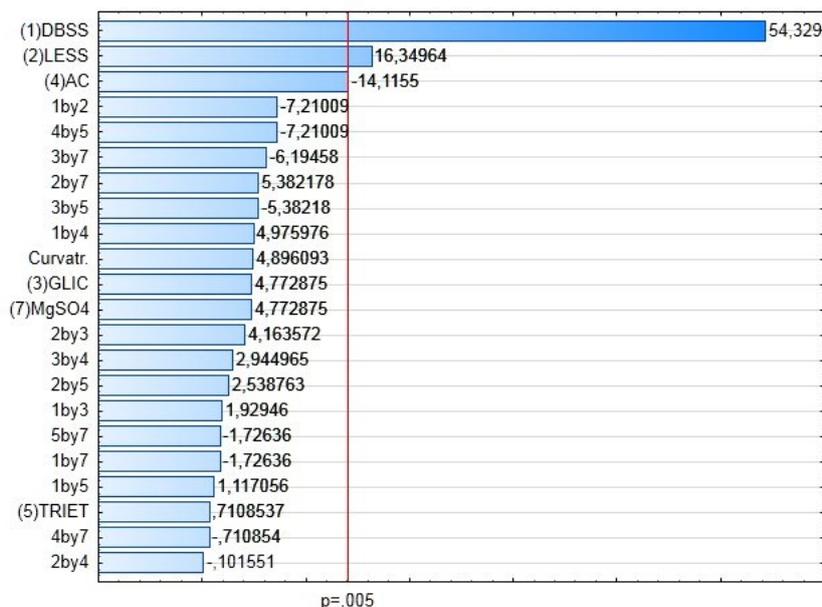


Figura 4.2. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: desempenho.

De posse dos dados obtidos foi possível estimar os efeitos de cada variável de entrada no teste para um intervalo de confiança de 99,5 % indicado pela linha vertical na Figura 4.2. Os efeitos considerados significativos foram o do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (positivo), lauril éter sulfato de sódio (positivo) e do ácido cítrico (negativo).

A equação 4 descreve o comportamento do modelo proposto. Os termos A e C são as quantidades de LESS e DBSS, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 99,5 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

$$R = 1,19 A + 3,74 C \quad 4$$

Devido às condições do experimento e à natureza das sujidades empregadas (lipídica), os efeitos mais expressivos foram justamente os efeitos dos tensoativos empregados. Paralelamente nota-se o valor de efeito negativo atribuído ao ácido cítrico, o que leva a interpretar que uma das possíveis possibilidades de interferência, seja o pH da formulação. Segundo Rhodes 1931²⁷ em sua publicação Effect of pH upon the Detergent Action of Soap, o pH ótimo para otimização de desempenho em detergentes é superior a 10. Desta forma, quanto mais ácido for a formulação, menor será o desempenho.

Contudo, não é indicado formular produtos de uso doméstico com valores de pH extremos, conforme discutido na seção 2.7.

Um resultado de grande interesse é a influência do sulfato de magnésio no desempenho das fórmulas. Segundo o conceito de dureza de água, influenciada pela presença de íons cálcio, magnésio e em menor proporção o ferro, a dosagem de sulfato de magnésio poderia reduzir o desempenho do produto. Porém as formulações, além de conterem EDTA, contam com a diluição de 1:30 com água destilada na execução do teste. Desta forma o método de análise pode influenciar a percepção deste efeito.

4.1.2 Temperatura de névoa

Em relação à variável de resposta Desempenho, a variável de resposta Temperatura de névoa é um pouco mais de complexa, apresentando interações quadráticas de segunda ordem. Os dados obtidos nos testes são exibidos na Tabela 4.3. A Tabela 4.4 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados, porém observa-se que existem resíduos bastante altos. Este fato remete-se ao comportamento da amostra durante o teste. Ao resfriar a amostra para determinar a temperatura de névoa, em alguns testes, ocorreu o congelamento da água antes que a temperatura de névoa fosse atingida. Por este motivo originou-se uma espécie de limite inferior de determinação. A princípio estes pontos deveriam ser desconsiderados, porém esta situação faz parte da realidade do produto estudado, o que nos definir como pontos relativos ao comportamento real, porém com limitações de quantificação pelo mecanismo de turvação, mas fielmente relatado pelo comportamento do veículo empregado, a água.

Tabela 4.3. Resultados obtidos no teste de temperatura de névoa (°C).

Amostra	1ª medida	2ª medida	3ª medida	Média	Desvio padrão
1	13,0	15,5	15,5	14,7	1,4
2	2,5	2,5	4,0	3,0	0,9
3	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
4	32,0	32,0	32,0	32,0	0,0
5	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
6	23,0	21,0	22,5	22,2	1,0
7	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
8	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
9	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
10	34,0	34,0	34,0	34,0	0,0
11	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
12	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
13	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
14	9,0	8,0	9,0	8,7	0,6
15	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
16	4,0	4,0	4,0	4,0	0,0
17	2,0	1,0	0,0	1,0	1,0
18	8,0	9,0	9,0	8,7	0,6
19	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
20	1,0	1,0	0,5	0,8	0,3
21	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
22	23,5	23,0	24,0	23,5	0,5
23	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
24	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
25	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
26	20,0	21,0	18,5	19,8	1,3
27	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
28	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
29	-3,0	-3,0	-2,0	-2,7	0,6
30	-5,0	-7,0	-5,0	-5,7	1,2
31	-7,0	-7,0	-7,0	-7,0	0,0
32	4,5	6,3	7,2	6,0	1,4
33	-5,5	-5,5	-6,0	-5,7	0,3
34	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	0,0
35	-7,0	-6,0	-7,0	-6,7	0,6
Desvio padrão conjunto das replicatas:					0,6

Tabela 4.4. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (°C).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	14,7	12,1	2,6
2	3,0	1,5	1,5
3	-7,0	-4,8	-2,2
4	32,0	22,9	9,1
5	-7,0	-8,2	1,2
6	22,2	17,9	4,3
7	-7,0	-9,6	2,6
8	-7,0	-6,6	-0,4
9	-7,0	-7,1	0,1
10	34,0	31,5	2,5
11	-7,0	-4,7	-2,3
12	-7,0	-8,7	1,7
13	-7,0	-5,6	-1,4
14	8,7	4,2	4,5
15	-7,0	-10,9	3,9
16	4,0	2,0	2,0
17	1,0	3,1	-2,1
18	8,7	11,0	-2,3
19	-7,0	-4,2	-2,8
20	0,8	10,0	-9,2
21	-7,0	-8,3	1,3
22	23,5	30,2	-6,7
23	-7,0	-6,2	-0,8
24	-7,0	-10,6	3,6
25	-7,0	-6,0	-1,0
26	19,8	18,2	1,6
27	-7,0	-9,1	2,1
28	-7,0	-3,8	-3,2
29	-2,7	-1,8	-0,9
30	-5,7	-0,2	-5,5
31	-7,0	-6,3	-0,7
32	6,0	9,6	-3,6
33	-5,7	-5,8	0,1
34	-5,0	-5,8	0,8
35	-6,7	-5,8	-0,9

A Figura 4.3 mostra os resultados estimados pelo modelo e os resultados observados com 35 graus de liberdade. Nos dá um valor de erro puro próximo de 0,7 que, quando comparado do valor de desvio conjunto igual a 0,6 (Tabela 4.3) indica que o teste, apesar de algumas poucas variações em

relação ao ajuste, pode ser considerado suficiente para a mensuração desta propriedade.

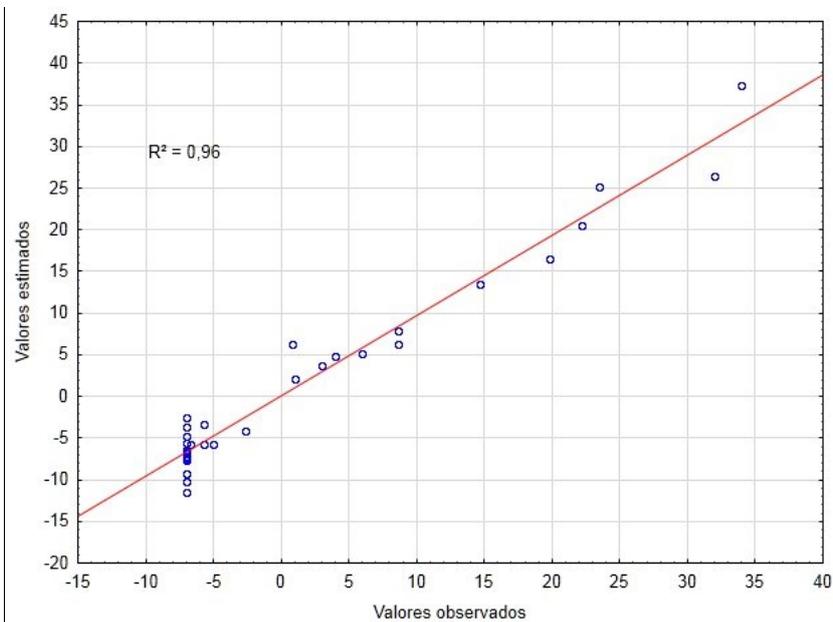


Figura 4.3. Valores previstos versus observados para o teste de temperatura de névoa.

Tratando-se dos efeitos, o efeito principal é novamente o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (positivo), o cloreto de sódio (positivo), o lauril éter sulfato de sódio (negativo), a interação binária entre dodecilbenzeno sulfonato de sódio e cloreto de sódio (positivo), o sulfato de magnésio (positivo) e o efeito de curvatura (negativo), como mostra a Figura 4.4.

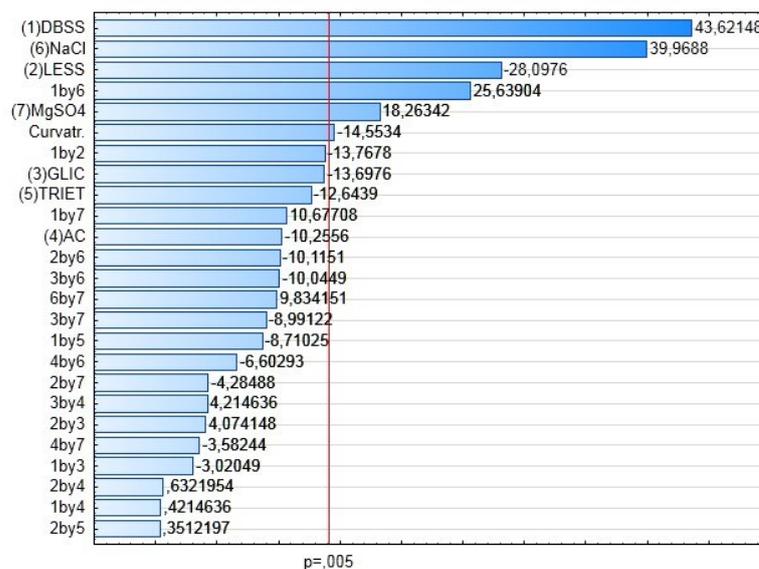


Figura 4.4. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: temperatura de névoa.

Para a variável de resposta Temperatura de névoa (ou turvação) é necessário considerar que nas misturas analisadas estão presentes cadeias carbônicas longas, juntamente com eletrólitos em concentrações razoavelmente grandes e também é necessário recordar que algumas substâncias como o DBSS, em sua concentração de 34,4 % no momento de sua síntese, é turva por natureza, chegando até, em momentos de repouso, a apresentar separação nítida de fases. Diferentemente, o lauril éter sulfato de sódio mostra-se límpido e sem separação de fases em concentrações altas (70%). É evidente experimentalmente que, apesar de o DBSS e o LESS pertencerem à mesma classe de surfactantes (aniônicos), as duas substâncias diferem-se entre si com relação à temperatura de névoa. Uma analogia simples e usual com o DBSS é o sabão (de origem graxa), que permanece turvo mesmo em pequenas quantidades em solução. O DBSS, devido ao tamanho de sua cadeia e também à sua natureza e aos compostos formados paralelamente durante sua síntese como o sulfato de sódio sofre influência da base utilizada na saponificação. Por exemplo, os ácidos dodecilbenzeno sulfônico e graxo adquirem características totalmente diferentes quando neutralizados com hidróxido de potássio que interfere significativamente na temperatura de névoa, onde os produtos da reação permaneceriam translúcidos mesmo em concentrações elevadas.

Diferente do conceito de desempenho, agora deseja-se a minimização do resultado, pois este está intimamente ligado à estabilidade da formulação e sua resistência à comercialização em ambientes frios. Deste modo observa-se que o efeito positivo do DBSS é bastante expressivo, seguido pelo cloreto de sódio e agravado pela interação binária entre ambos. Este resultado sugere que a adição de cloreto de sódio em formulações é prejudicial à sua estabilidade e à resistência a temperaturas frias. Porém a adição de eletrólitos é necessária para manter a viscosidade dos produtos que devem, necessariamente, contar com baixos custos.

Como alternativa o sulfato de magnésio mostra-se bastante eficaz, como valor de efeito significativamente menor e com valores de efeitos para

interações binárias não significativos. Porém, ainda é necessário avaliar a contribuição do sulfato de magnésio para a variável de resposta viscosidade.

A equação 5 descreve o comportamento do modelo proposto. Os termos A, B, C, F, G e σ^* são LESS, MgSO₄, DBSS, trietanolamina, NaCl e o coeficiente de curvatura, respectivamente. O coeficiente de curvatura sugere que o comportamento desta propriedade não é linear. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 99,5 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

$$R = 11,85 A + 5,43 B + 12,94 C + 7,60 CG + \sigma^* \quad 5$$

4.1.3 Viscosidade absoluta e viscosidade dinâmica

Com o objetivo de prever interferências de caráter reológico foram avaliadas as viscosidades cinemática (absoluta) pelo uso do viscosímetro copo Ford e dinâmica empregando-se o viscosímetro rotacional. Os dados obtidos para o teste de viscosidade absoluta em viscosímetro copo Ford nº4 são exibidos na tabela 4.5. A tabela 4.6 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados.

Tabela 4.5. Valores obtidos para o teste de viscosidade absoluta em viscosímetro copo Ford nº4.

Amostra	1 ^a medida (cSt)	2 ^a medida (cSt)	3 ^a medida (cSt)	Média	Desvio Padrão
1	98,8	96,2	95,3	96,8	1,5
2	112,1	107,6	106,4	108,7	2,5
3	23,6	17,3	19,5	20,1	2,6
4	359,2	365,0	353,1	359,1	4,9
5	78,4	73,3	73,6	75,1	2,3
6	96,1	93,5	93,4	94,3	1,2
7	102,1	98,2	97,1	99,1	2,1
8	276,9	280,2	271,3	276,1	3,7
9	92,6	87,6	88,5	89,6	2,2
10	91,9	87,5	87,0	88,8	2,2
11	261,6	264,4	256,2	260,7	3,4
12	228,1	229,4	222,3	226,6	3,1
13	48,0	42,9	43,9	44,9	2,2
14	145,7	143,0	140,7	143,1	2,0
15	112,2	108,0	106,9	109,0	2,3
16	266,8	269,5	261,4	265,9	3,4
17	91,5	88,1	86,9	88,8	1,9
18	140,6	138,9	135,6	138,4	2,1
19	81,9	77,1	78,3	79,1	2,0
20	213,6	213,3	207,4	211,4	2,9
21	47,1	40,6	42,5	43,4	2,7
22	81,7	78,1	78,0	79,3	1,7
23	174,0	173,1	170,5	172,5	1,5
24	68,4	62,8	64,1	65,1	2,4
25	106,9	102,9	101,8	103,9	2,2
26	126,1	122,7	122,2	123,7	1,7
27	121,5	118,9	116,2	118,9	2,2
28	349,7	355,9	343,0	349,5	5,3
29	121,8	119,2	117,0	119,3	2,0
30	131,6	127,7	126,9	128,7	2,1
31	44,8	38,6	40,0	41,1	2,7
32	266,2	269,6	260,5	265,4	3,8
33	213,4	214,7	207,6	211,9	3,1
34	209,4	210,4	203,2	207,7	3,2
35	208,2	209,0	203,8	207,0	2,3
Desvio padrão das replicatas:					2,7

Tabela 4.6. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cSt).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	96,8	94,4	2,4
2	108,7	129,5	-20,8
3	20,1	24,0	-3,9
4	359,1	348,7	10,4
5	75,1	84,4	-9,3
6	94,3	82,8	11,5
7	99,1	100,2	-1,1
8	276,1	257,6	18,5
9	89,6	66,7	22,9
10	88,8	109,3	-20,5
11	260,7	224,4	36,3
12	226,6	196,2	30,4
13	44,9	85,4	-40,5
14	143,1	130,9	12,2
15	109,0	101,7	7,3
16	265,9	207,1	58,8
17	88,8	87,2	1,6
18	138,4	156,8	-18,4
19	79,1	138,3	-59,2
20	211,4	253,3	-41,9
21	43,4	61,6	-18,2
22	79,3	86,7	-7,4
23	172,5	191,1	-18,6
24	65,1	146,6	-81,5
25	103,9	93,4	10,5
26	123,7	101,4	22,3
27	118,9	129,6	-10,7
28	349,5	311,1	38,4
29	119,3	88,7	30,6
30	128,7	107,5	21,2
31	41,1	-8,7	49,8
32	265,4	298,6	-33,2
33	211,9	208,9	3,0
34	207,7	208,9	-1,2
35	207,0	208,9	-1,9

O valor do erro puro para estes ensaios quando se compara os valores estimados com os observados é de 7,6. Um erro grande associado que evidencia que o teste não foi bastante preciso e o valor desvio padrão das replicatas foi da ordem de 2,7. Observa-se também uma tendência ao decréscimo do valor da viscosidade ao longo do decorrer das medidas.

Acredita-se que esta redução seja proveniente do efeito de cisalhamento recorrente das amostras que não recuperam suas características reológicas ao longo do tempo, o que certamente prejudica o andamento dos ensaios. A Figura 4.5 compara os dados estimados e observados.

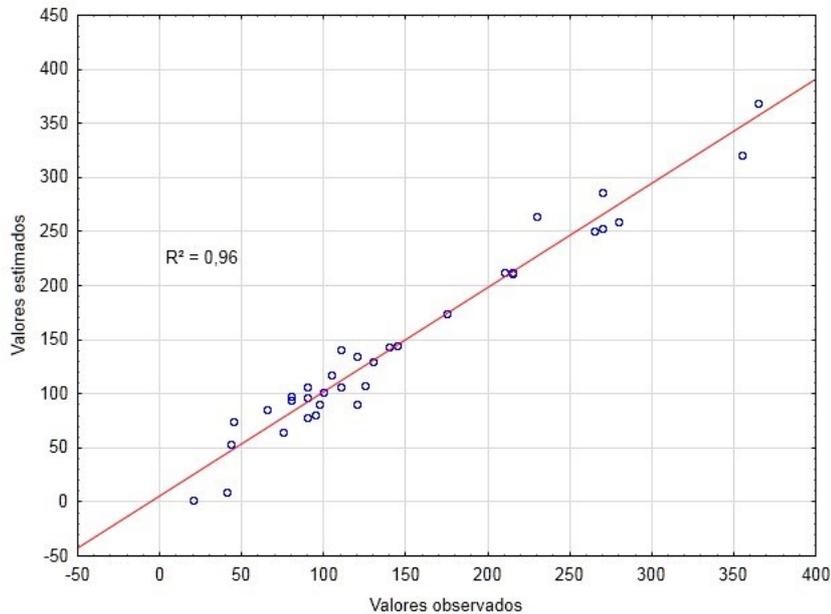


Figura 4.5. Valores previstos versus observados para o teste de viscosidade absoluta.

A tabela 4.7 mostra os valores obtidos no teste de viscosidade dinâmica. A tabela 4.8 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados. Observa-se que ambas as medidas de viscosidade absoluta e dinâmica apresentam resíduos bastante altos e, por serem valores de ordens comparáveis não foi possível concluir qual dos métodos é mais adequado para quantificar a viscosidade das amostras em questão. Portanto, para os ensaios do planejamento de misturas, o método de aferição de viscosidade por viscosímetro tipo copo Ford será empregada.

Tabela 4.7. Valores obtidos para o teste de viscosidade dinâmica.

Amostra	1ª medida (cPs)	2ª medida (cPs)	3ª medida (cPs)	Média	Desvio Padrão
1	80	80	82	81	0
2	102	103	103	103	0
3	36	35	36	36	0
4	307	306	317	310	1
5	71	74	73	73	1
6	88	90	88	89	1
7	76	73	76	75	1
8	244	230	241	238	7
9	74	70	74	73	2
10	72	72	73	72	0
11	216	208	220	215	4
12	198	194	200	197	2
13	34	33	34	34	0
14	126	121	127	125	2
15	81	79	82	81	1
16	253	261	253	256	4
17	70	68	69	69	1
18	117	118	118	118	1
19	69	68	69	69	0
20	198	200	201	200	1
21	33	33	33	33	0
22	80	77	81	79	1
23	128	127	128	128	1
24	62	62	61	62	0
25	83	85	86	85	1
26	108	107	107	107	1
27	91	88	90	90	2
28	280	288	286	285	4
29	100	103	102	102	1
30	113	112	116	114	1
31	31	31	32	31	0
32	236	237	235	236	1
33	184	177	181	181	3
34	178	179	179	179	1
35	176	177	175	176	0
Desvio padrão das replicatas:					2

Tabela 4.8. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cPs).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	81,0	75,0	6,0
2	103,0	110,9	-7,9
3	36,0	27,9	8,1
4	310,0	298,5	11,5
5	73,0	76,3	-3,3
6	89,0	84,4	4,6
7	75,0	76,9	-1,9
8	238,0	216,8	21,3
9	73,0	60,3	12,8
10	72,0	92,6	-20,6
11	215,0	180,6	34,4
12	197,0	178,8	18,3
13	34,0	63,5	-29,5
14	125,0	115,6	9,4
15	81,0	77,1	3,9
16	256,0	198,0	58,0
17	69,0	65,4	3,6
18	118,0	128,5	-10,5
19	69,0	115,5	-46,5
20	200,0	233,4	-33,4
21	33,0	50,4	-17,4
22	79,0	87,8	-8,8
23	128,0	150,3	-22,3
24	62,0	135,4	-73,4
25	85,0	85,1	-0,1
26	107,0	90,3	16,8
27	90,0	108,3	-18,3
28	285,0	259,1	25,9
29	102,0	74,1	27,9
30	114,0	97,0	17,0
31	31,0	-11,5	42,5
32	236,0	264,1	-28,1
33	181,0	178,7	2,3
34	179,0	178,7	0,3
35	176,0	178,7	-2,7

Para o teste de viscosidade dinâmica obteve-se melhores resultados. O valor de erro puro aproxima-se de 0,6 e o desvio padrão das replicatas é de 2,0. O que nos leva a concluir que é um teste mais preciso, de maior confiabilidade. Embora o deslocamento da haste também provoque certo cisalhamento, este não influencia de maneira considerável nos resultados do

teste. A Figura 4.6 mostra os resultados previstos comparados aos observados com 35 graus de liberdade.

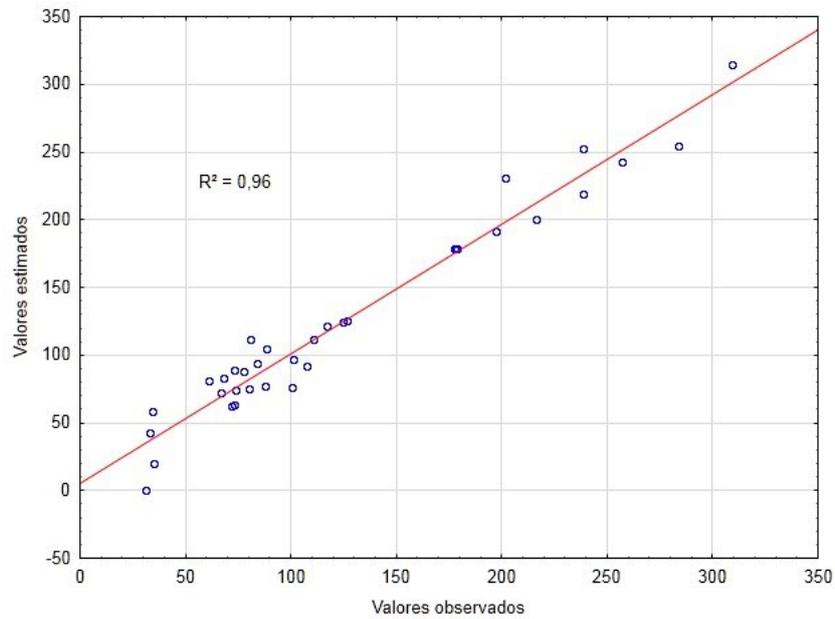


Figura 4.6. Valores previstos versus observados para o teste de viscosidade dinâmica.

Satisfatoriamente ambos os testes mostraram resultados similares no quesito efeito (Figura 4.7 e Figura 4.8) a ordem dos quatro principais efeitos alterna-se nas posições do sulfato de magnésio e a interação binária entre os dois surfactantes aniônicos. Porém ainda fazem parte dos efeitos principais.

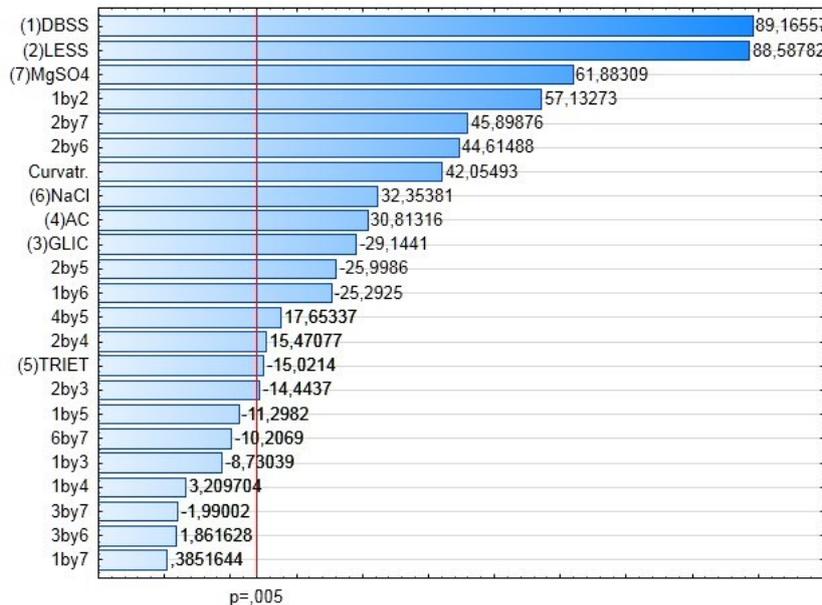


Figura 4.7. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: viscosidade absoluta.

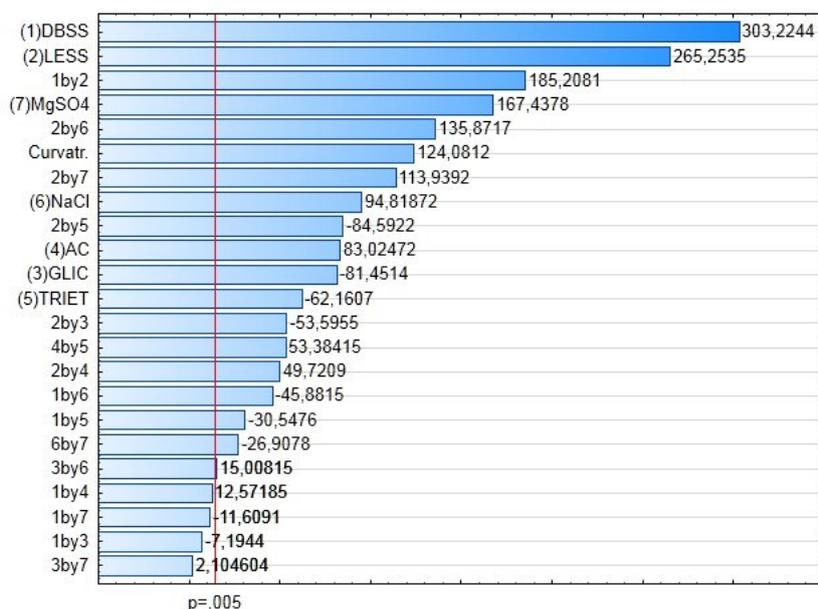


Figura 4.8. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados com relação à variável de interesse: viscosidade dinâmica

Juntamente é possível observar as interações binárias dos tensoativos e eletrólitos, o que já era esperado, pois a função dos eletrólitos é justamente propiciar o aumento da viscosidade.

O sulfato de magnésio ocupa a terceira posição de significância na ordem dos efeitos para a viscosidade absoluta e a quarta posição na ordem dos efeitos significativos para viscosidade dinâmica. Esta representatividade ilustra a aplicabilidade vantajosa deste sal que possui grande efeito de espessamento e custo reduzido, equivalente a aproximadamente 15 % do custo dos tensoativos empregados, no ganho de viscosidade sem influenciar de maneira tão intensa o aumento da temperatura de névoa e sem prejudicar de maneira expressiva o desempenho além de fazer parte da interação binária com o lauril éter sulfato de sódio que é de grande interesse no estudo, o sulfato de magnésio também se mostra eficiente no efeito binário com o dodecilbenzeno sulfonato de sódio, sugerindo uma excelente combinação com os tensoativos empregados nos testes. O efeito de curvatura é bastante significativo, o que sugere que esta propriedade não pode ser modelada linearmente.

Para analisar os efeitos de menor influência é preciso observar que na viscosidade dinâmica são considerados significativos 19 efeitos e na viscosidade cinemática são considerados significativos 16 efeitos. Inicia-se a

análise destes efeitos pelos efeitos puros, ou seja, que não apresentam interação binária.

Consideram-se os efeitos puros o cloreto de sódio (NaCl), ácido cítrico, glicerina e trietanolamina. Para o cloreto de sódio tem-se o efeito de espessamento (viscosidade) correspondente a aproximadamente metade do efeito de espessamento provocado pelo sulfato de magnésio, além de suas interações binárias serem de importância reduzida. O ácido cítrico revela que mesmo sendo um fator redutor da temperatura de névoa, este tende a reduzir a viscosidade, o que ocorre provavelmente, pela redução do pH da fórmula. Em contrapartida este tende a neutralizar-se com a trietanolamina, formando o citrato de trietanolamina (um sal orgânico resultado da interação binária) que contribui para o ganho de viscosidade.

Quanto à glicerina e a trietanolamina, ambos são álcoois de cadeias pequenas e se mostraram agentes redutores de viscosidade. Em testes de bancada é possível observar a queda da viscosidade ao adicionar álcoois de cadeia curta nos produtos. Álcoois de cadeia longa são empregados como espessantes, geralmente em macroemulsões, onde o tamanho da cadeia (C₁₆ a C₂₂) agrega propriedades viscosas ao produto de forma mais significativa do que a presença das hidroxilas, que tende a reduzi-las.²⁸ Por outro lado, os álcoois de cadeia curta conferem à formulação a redução da temperatura de névoa, devido ao aumento da solubilidade global da mistura.

A equação 6 descreve o comportamento do modelo proposto para a viscosidade absoluta. Os termos A, B, C, D, E, F, G e σ^* são equivalentes às quantidades de LESS, MgSO₄, DBSS, glicerina, ácido cítrico, trietanolamina, NaCl e o coeficiente de curvatura, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 99,5 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos. Analogamente a equação 7 descreve o comportamento do modelo proposta para viscosidade dinâmica.

$$R = 84,55 A + 59,11 B + 85,11 C - 27,61 D + 29,49 E - 14,35 F + 30,71 G + 54,71 AC - 24,25 CG - 13,79 AD + 14,83 AE - 24,86 AF + 42,59 AG + 43,79 AC + 17,08 EF + \sigma^* \quad 6$$

$$R = 72,00 A + 45,50 B + 82,25 C - 22,125 D + 21,25 E - 15,63 F + 26,25 G + 50,13 AC - 12,88 CG - 14,75 AD + 12,88 AE - 22,75 AF + 37,63 AG + 31,38 AC + 15,25 EF + \sigma^* \quad 7$$

4.1.4 Formação de espuma ou volume de espumação

Os dados referentes ao teste de espumação são mostrados na tabela 4.9.

Baseado nos valores de erro puro igual a 0,3 e desvio padrão das replicatas igual a 0,9 considera-se que se obteve boa precisão. Embora fora realizado com aparelhagem bastante rudimentar, obteve-se bons resultados, a comparação entre os resultados estimados e observados é mostrada a Figura 4.9 (35 graus de liberdade). A tabela 4.10 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados.

Tabela 4.9. Valores obtidos pelo teste de espumação.

Amostra	1 ^a medida (mL)	2 ^a medida (mL)	3 ^a medida (mL)	Média	Desvio Padrão
1	66,6	68	68,7	67,8	0,9
2	74,1	72,5	74,4	73,7	0,8
3	69	69,6	70,1	69,6	0,5
4	81,8	79,8	81,3	81,0	0,9
5	64,7	64,4	64,9	64,7	0,2
6	73	72,5	72,4	72,6	0,3
7	72,3	69,6	69,3	70,4	1,4
8	75,1	78,6	76,7	76,8	1,5
9	73,8	72,5	71,5	72,6	0,9
10	82,7	82,9	82,6	82,7	0,1
11	73,9	75,9	73,9	74,6	0,9
12	82,9	79,7	83,8	82,1	1,8
13	72,1	70,4	70,5	71,0	0,8
14	80,5	80	78,5	79,7	0,8
15	75,4	77	75,5	76,0	0,7
16	72,4	72,9	74,4	73,2	0,8
17	68	66,4	65,8	66,7	0,9
18	75,1	72,5	73,7	73,8	1,1
19	71,2	74,2	72,7	72,7	1,2
20	72,5	70,4	69,3	70,7	1,3
21	73,8	74	74,8	74,2	0,4
22	72,6	73,4	72,3	72,8	0,5
23	78,2	78	80,2	78,8	1
24	75,4	76,9	74,7	75,7	0,9
25	63,4	63	62,5	63,0	0,4
26	67,7	66,7	66,4	66,9	0,6
27	65,9	67,6	67,5	67,0	0,8
28	78,3	80,3	77,3	78,6	1,3
29	68,8	67,9	70,7	69,1	1,1
30	81,1	81,5	82,5	81,7	0,6
31	74	74,2	73	73,7	0,5
32	83,1	79,9	80,6	81,2	1,4
33	73,3	73,7	74,4	73,8	0,4
34	72,8	74,2	75	74,0	0,9
35	71,1	73	72,7	72,3	0,8
Desvio padrão das replicatas:					0,9

Tabela 4.10. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (mL).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	67,8	68,9	-1,1
2	73,7	77,4	-3,7
3	69,6	71,3	-1,7
4	81,0	84,4	-3,4
5	64,7	67,1	-2,4
6	72,6	75,5	-2,9
7	70,4	70,7	-0,3
8	76,8	79,0	-2,2
9	72,6	70,0	2,7
10	82,7	79,9	2,8
11	74,6	75,7	-1,1
12	82,1	76,5	5,6
13	71,0	70,4	0,6
14	79,7	75,7	4,0
15	76,0	72,7	3,3
16	73,2	73,4	-0,2
17	66,7	65,1	1,6
18	73,8	72,2	1,6
19	72,7	71,7	1,0
20	70,7	70,8	-0,1
21	74,2	74,1	0,2
22	72,8	76,3	-3,5
23	78,8	77,2	1,7
24	75,7	76,1	-0,4
25	63,0	63,5	-0,5
26	66,9	70,3	-3,4
27	67,0	67,9	-0,9
28	78,6	78,1	0,6
29	69,1	70,1	-1,0
30	81,7	76,7	5,0
31	73,7	75,7	-2,0
32	81,2	81,1	0,1
33	73,8	73,4	0,4
34	74,0	73,4	0,6
35	72,3	73,4	-1,1

Os resultados referentes à formação de espuma sugerem, como já esperado, a grande influência dos tensoativos empregados nas amostras (Figura 4.10), contudo é possível observar que existe um efeito bastante significativo da interação binária entre a trietanolamina e a glicerina. É muito pouco provável que estas estejam a reagir entre si, porém ressalta-se a

hipótese da combinação das duas substâncias serem benéficas do ponto de vista de estabilização da espuma, haja vista que ambas possuem elevado caráter polar e têm como característica a umectação, ou seja, facilidade em atrair e reter moléculas de água, o que poderia resultar em menor mobilidade de solvente na fase espumosa.

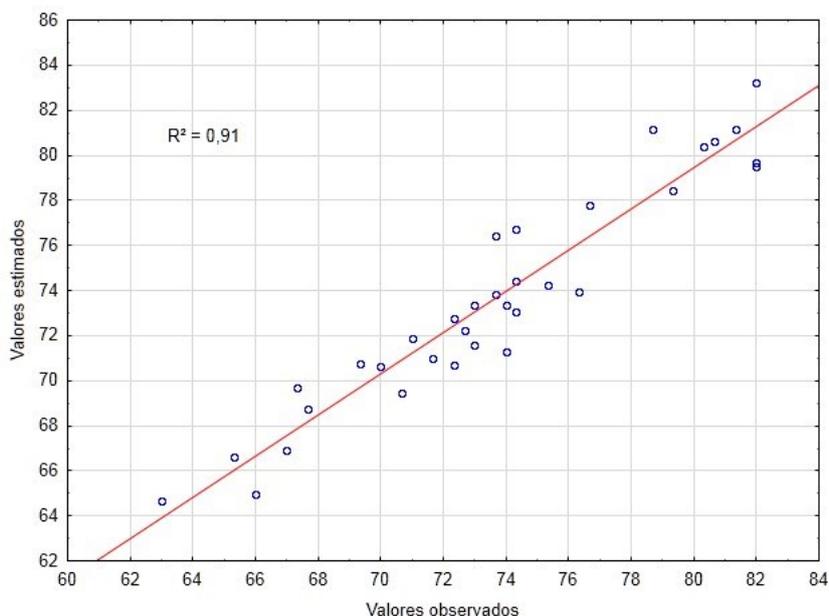


Figura 4.9. Valores estimados versus observados.

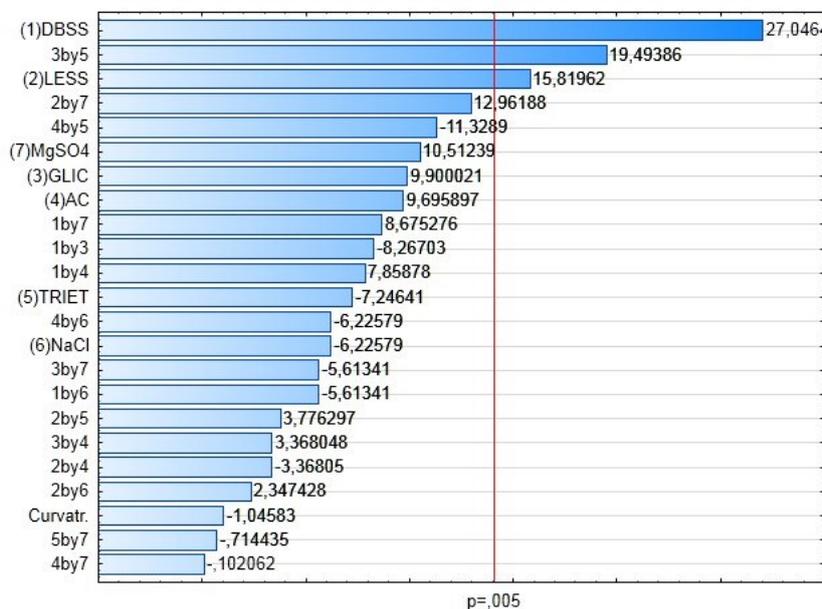


Figura 4.10. Gráfico de Pareto para efeitos normalizados em espumação.

A equação 8 descreve o comportamento do modelo proposto para a viscosidade absoluta. Os termos A, C, D, F são as quantidades de LESS, DBSS, glicerina e trietanolamina, respectivamente. A equação considera

apenas o intervalo de confiança de 99,5 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

$$R = 3,07 A + 5,70 C + 4,21 DF \quad 8$$

4.2 Otimização de resultados por planejamento de misturas

Com base nos efeitos observados, realizou-se um planejamento de misturas para avaliar as variáveis de respostas em relação às variações de dodecilbenzeno sulfonato de sódio, lauril éter sulfato de sódio e sulfato de magnésio utilizando os valores máximos, mínimos e intermediários de cada variável de entrada de acordo com a tabela 4.11.

Tabela 4.11. Variações propostas no planejamento de misturas.

Substância	Dosagem Fixa (%)	Máximo (%)	Mínimo (%)
Ácido Cítrico	0,32	-	-
Cloreto de sódio	0,84	-	-
Conservante	0,20	-	-
DBSS	-	6,00	4,50
EDTA	0,04	-	-
Glicerina	1,71	-	-
LESS	-	3,00	1,50
Sulfato de magnésio	-	3,00	1,50
Trietanolamina	0,32	-	-
Água	87,57	-	-

As formulações estudadas são listadas na Tabela 4.12 que mostra quais as variações foram empregadas em cada formulação.

Tabela 4.12. Variações empregadas para a realização do planejamento de misturas.

Amostra	DBSS (%)	DBSS codificado	LESS (%)	LESS codificado	MgSO ₄ (%)	MgSO ₄ codificado
1	6	1,0	1,5	0,0	1,5	0,5
2	4,5	0,0	3,0	1,0	1,5	0,5
3	4,5	0,0	1,5	0,0	3,0	2,0
4	5,3	0,5	2,3	0,5	1,5	0,5
5	5,3	0,5	1,5	0,0	2,3	1,3
6	4,5	0,0	2,3	0,5	2,3	1,3
7	5,0	0,3	2,0	0,3	2,0	1,0

Foi possível observar a participação de cada um dos componentes principais analisados, contudo não foi possível obter todos os resultados com intervalo de confiança de 99,5 %. A seguir são exibidos os gráficos de ajuste e

significância de efeitos e suas respectivas Curvas de isovalores correspondentes a cada variável de interesse. Para a obtenção das Curvas de isovalores dos planejamentos de misturas foram utilizados quadráticos devido ao melhor ajuste do modelo aos resultados obtidos. Ressalta-se também que todos os testes referentes às propriedades de interesse possuem 7 graus de liberdade.

4.2.1 Desempenho

Obteve-se os dados da para a variável desempenho conforme exibidos na tabela 4.13.

Tabela 4.13. Dados experimentais referentes ao teste de desempenho.

Amostra	1ª medida (Unidades)	2ª medida (Unidades)	3ª medida (Unidades)	Média	Desvio padrão
1	11	11	12	11,3	0,3
2	9	10	11	10,0	0,9
3	9	9	9	9,0	0,1
4	11	12	13	12,0	0,6
5	10	10	11	10,3	0,6
6	11	11	12	11,3	0,5
7	10	11	11	10,7	0,6
Desvio padrão das replicatas:					0,6

Apesar de os dados apresentarem um bom coeficiente de determinação quando se trata de resultados estimados e observados (Figura 4.11), não foi possível estimar os valores significativos dentro do intervalo de confiança de 99,5 %, conforme foi realizado no planejamento experimental anterior. Este resultado pode ter sido provocado pelo pequeno intervalo de variação dos fatores estudados, uma vez que era esperado observar uma significativa influência sobre o resultado final devido a maior detergência propiciada pelo DBSS, assim como uma boa espumação propiciada pelo LESS e um possível fator estabilizante das moléculas de tensoativos por efeito de cargas do sulfato de magnésio. O gráfico da Figura 4.12, mostra que os efeitos principais são todos significativos considerando 90 % de confiança, sinalizado pela linha vermelha, e intervalo de confiança de 95 % sinalizado pela linha azul, o que é

consistente com o esperado. A tabela 4.14 mostra os valores de resíduos comparados aos resultados obtidos e estimados.

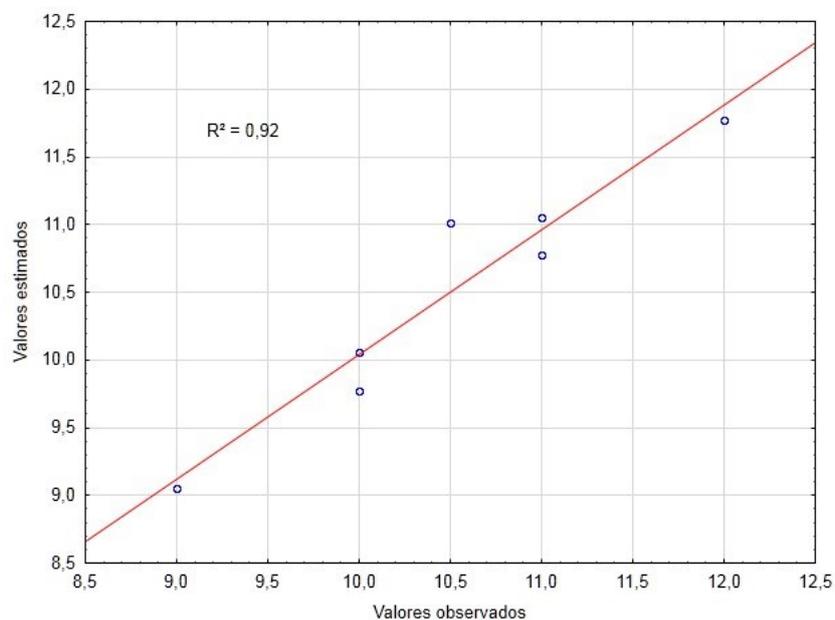


Figura 4.11. Gráfico de resultados previstos versus observados para desempenho (u).

Tabela 4.14. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados.

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	11,3	11,4	-0,1
2	10,0	10,1	-0,1
3	9,0	9,1	-0,1
4	12,0	11,8	0,2
5	10,3	10,1	0,2
6	11,3	11,1	0,2
7	10,7	11,2	-0,5

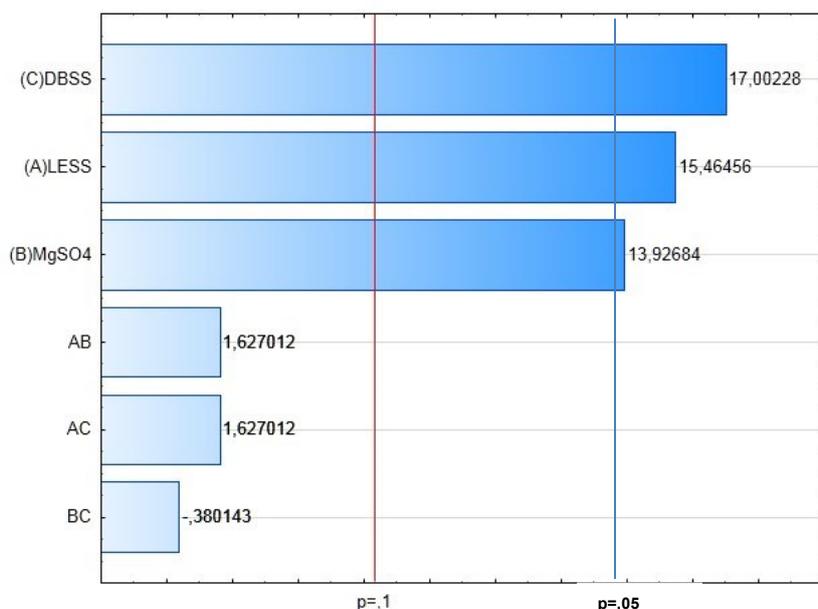


Figura 4.12. Pareto de efeitos para a variável desempenho com intervalo de confiança de 90 % ($p=0,1$) e 95 % ($p=0,05$).

Pode-se definir uma curva de isovalores (Figura 4.13) que descreve o comportamento das possíveis formulações com base nas composições estudadas. Observando a figura é possível notar que o desempenho cresce ao aumentar as proporções de DBSS na mistura. Este comportamento já era esperado, a informação que realmente chama a atenção nesta figura é quando se tem a dosagem máxima de LESS, pois o desempenho é baixo, se adicionarmos mais DBSS, essa característica muda drasticamente evidenciando uma interação sinérgica que é maximizada no ponto próximo à região correspondente à $\frac{1}{2}$ das dosagens.

O comportamento apresentado na Figura 4.13 é regido pela equação 9 onde os termos A, B e C são as quantidades de LESS, $MgSO_4$ e DBSS, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 90 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

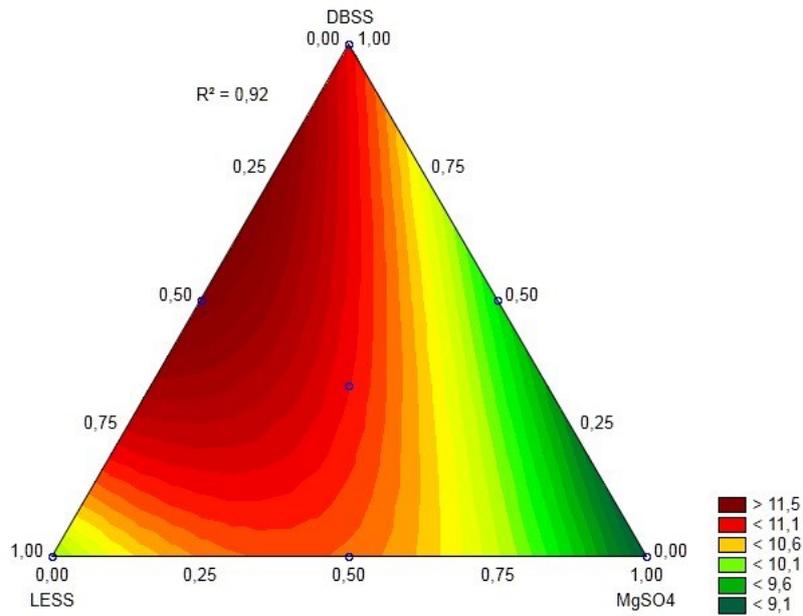


Figura 4.13. Curva de isovalores para a resposta de desempenho.

$$R = 10,06 A + 9,06 B + 11,36 C \quad 9$$

Estabeleceu-se como meta de desempenho o valor de 9,8 a 11,76 pratos com base nos rendimentos observados nos produtos de mercado. A Figura 4.14 ilustra quais as possíveis composições que atenderão esta prerrogativa de acordo com a área mostrada em branco.

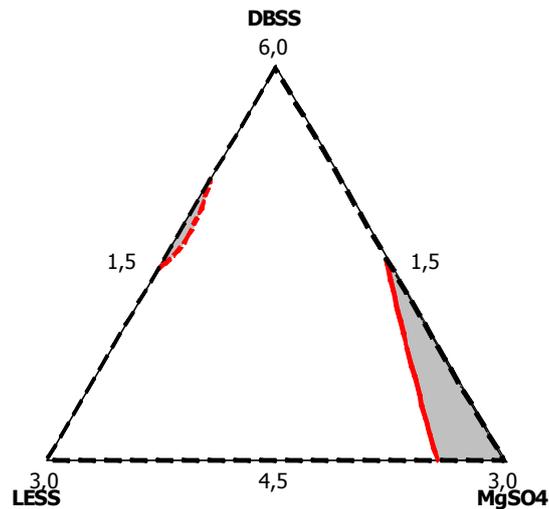


Figura 4.14. Área correspondente às composições estimadas para a variável desempenho.

4.2.2 Temperatura de névoa

O intervalo de confiança estabelecido para melhor visualização foi de 90 % sinalizado na Figura 4.16 com a linha vermelha, e de 95 % sinalizado na mesma figura pela linha azul. Os valores obtidos experimentalmente para a temperatura de névoa são exibidos na Tabela 4.15 e comparados às previsões do modelo na figura 4.15. A tabela 4.11 exibe os valores de resíduo comparado aos resultados observados e estimados.

Tabela 4.15. Dados experimentais referentes ao teste de temperatura de névoa.

Amostra	1 ^a medida (°C)	2 ^a medida (°C)	3 ^a medida (°C)	Média	Desvio padrão
1	1,6	2,1	2,4	1,6	0,3
2	3,8	3,9	4,1	3,2	0,1
3	6,9	7,2	7,4	5,7	0,2
4	2,8	2,9	2,9	3,2	0,1
5	3,7	4,1	4,2	4,3	0,2
6	7	7,1	7,4	6,7	0,2
7	3,9	4,2	4,6	5,0	0,3
Desvio padrão das replicatas:					0,2

Tabela 4.16. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (°C).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	1,6	1,6	0,0
2	3,2	3,2	0,0
3	5,7	5,7	0,0
4	3,2	3,2	0,0
5	4,3	4,3	0,0
6	6,7	6,7	0,0
7	5,0	5,1	-0,1

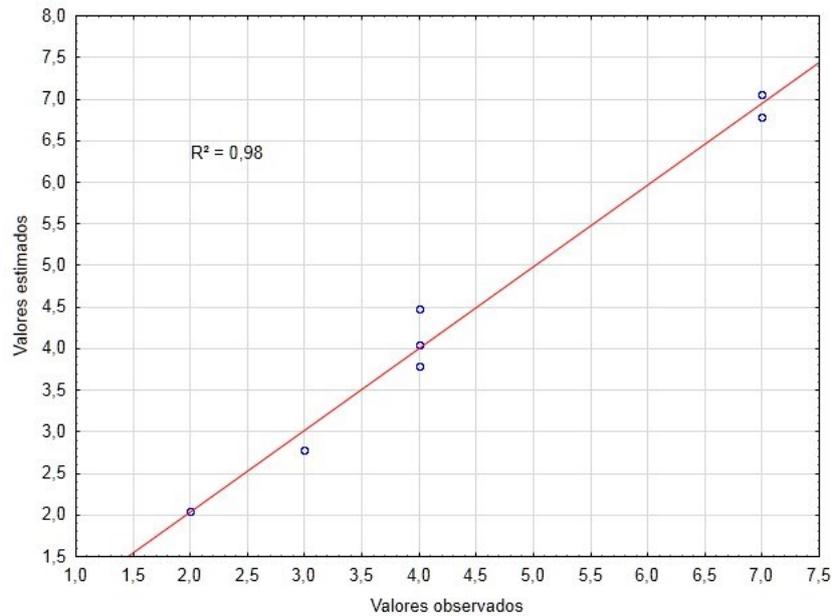


Figura 4.15. Gráfico de resultados previstos versus observados para temperatura de névoa.

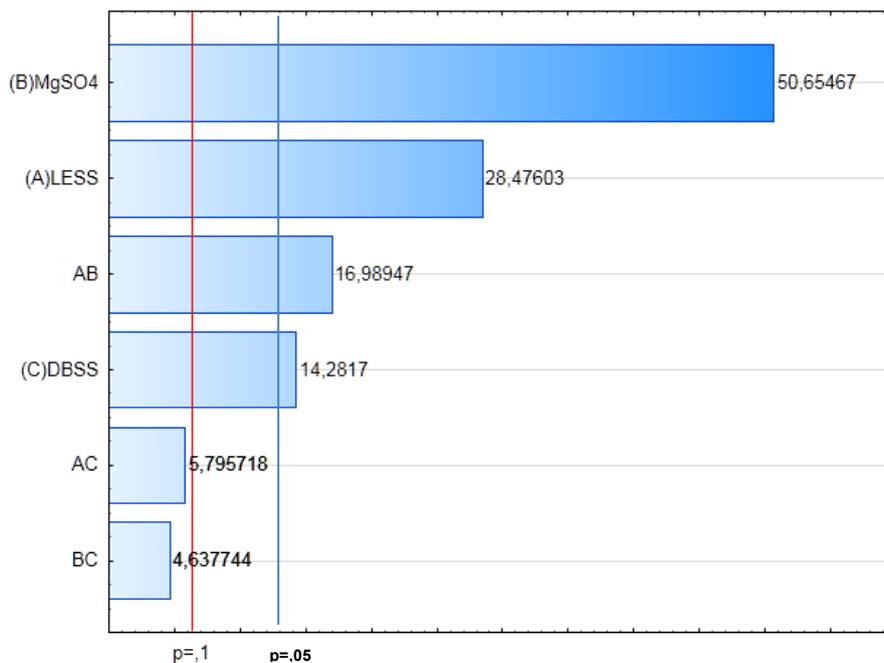


Figura 4.16. Gráfico de Pareto para efeitos de temperatura de névoa com intervalo de confiança de 90 % ($p=0,1$) e 95 % ($p=0,05$).

A curva de isovalores correspondente aos valores de temperatura de névoa estudados é representada na Figura 4.17. Observa-se, que quanto mais sulfato de magnésio é adicionado à mistura, mais alta é a temperatura, esta informação é útil no sentido de que no mercado brasileiro não é comum encontrarmos produtos com temperatura de névoa superior à 5°C. Sendo assim, é necessário estabelecer uma quantidade de tensoativos e sulfato de

magnésio que seja suficiente para atender à necessidade de espessamento (viscosidade), sem que se extrapolem os valores limites de temperatura de névoa. Caso contrário, o produto tem chances de adquirir uma aparência desagradável, prejudicando as vendas da indústria e causando prejuízos à marca das empresas. Contudo sabe-se que a formação de névoa está diretamente ligada à solubilidade dos materiais utilizados. A curva de isovalores deixa bem clara que na região onde se tem alta concentração de sulfato de magnésio, a solubilidade do sistema é reduzida, fazendo com que os surfactantes, que são sais orgânicos, precipitem com maior facilidade.

O comportamento apresentado na Figura 4.21 é regido pela equação 10 onde os termos A, B e C são correspondentes às quantidades de LESS, MgSO₄ e DBSS, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 90 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

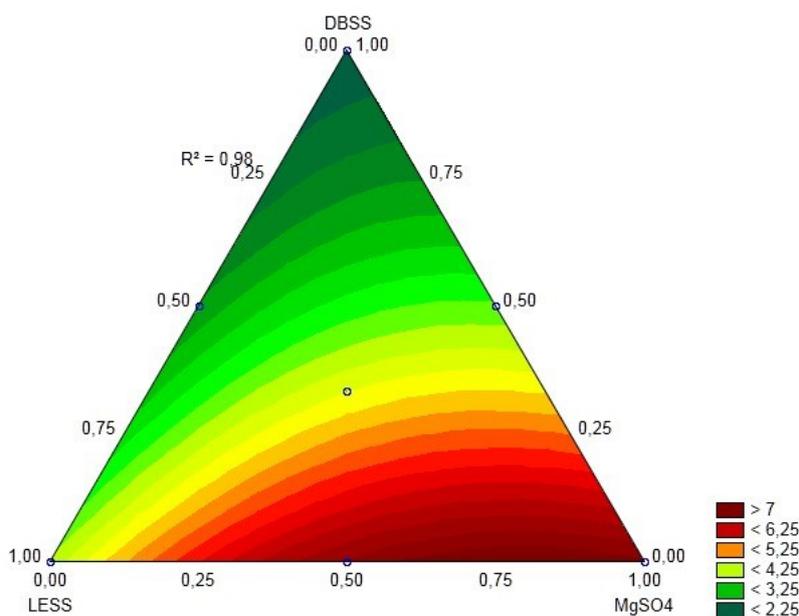


Figura 4.17. Curva de isovalores para a variável temperatura de névoa.

$$R = 3,21 A + 5,71 B + 1,61 C + 8,80 AB \quad 10$$

Com base nos resultados dos produtos comerciais, estabeleceu-se a faixa de 2,2°C a 5°C como objetivo deste estudo. As composições correspondentes são mostradas na área em branco no gráfico da Figura 4.18.

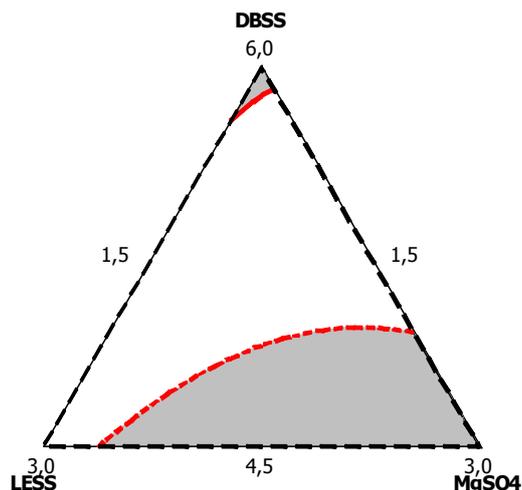


Figura 4.18. Área correspondente aos valores de temperatura de névoa.

4.2.3 Viscosidade

Os valores experimentais são exibidos pela Tabela 4.17. Observa-se que não existe mais a tendência ao decréscimo dos valores de viscosidade com o tempo. Isso porque entre uma medida e outra da mesma amostra foi dado o período de 24 horas, evitando que o cisalhamento interfira, deixando menor o valor do desvio padrão das replicatas. A Tabela 4.18 mostra os valores de resíduos comparados aos valores observados e estimados. Observa-se grande discrepância com o aumento da viscosidade. Esta discrepância provavelmente ocorre porque o cisalhamento do material em altas viscosidades é mais influente e prejudica a leitura.

Tabela 4.17. Dados experimentais referentes ao teste de viscosidade.

Amostra	1ª medida (cSt)	2ª medida (cSt)	3ª medida (cSt)	Média	Desvio padrão
1	342,0	350,6	334,2	342,3	6,7
2	279,0	270,9	281,6	277,2	4,6
3	453,0	452,9	461,1	455,7	3,8
4	354,0	345,8	362,2	354,0	6,7
5	356,4	350,0	352,0	352,8	2,7
6	328,9	318,0	326,0	324,3	4,6
7	398,3	392,0	383,2	391,2	6,2
Desvio padrão das replicatas:					5,2

Tabela 4.18. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados (cSt).

Amostra	Valores observados	Valores estimados	Resíduo
1	342,3	338,7	3,6
2	277,2	273,6	3,6
3	455,7	452,1	3,6
4	354,0	368,3	-14,3
5	352,8	367,1	-14,3
6	324,3	338,6	-14,3
7	391,2	359,0	32,2

Obteve-se uma boa correlação entre os valores estimados e observados (Figura 4.19). Porém, novamente para o intervalo de confiança de 90 % (definido pela linha vermelha) sendo que nesse nível de confiança, os três efeitos principais foram significantes (Figura 4.20). Para o intervalo de confiança de 95 % (linha azul) não foram encontrados efeitos significativos. Atribui-se este resultado ao ruído pronunciado que foi proporcionado pelo uso da técnica de medida de viscosidade.

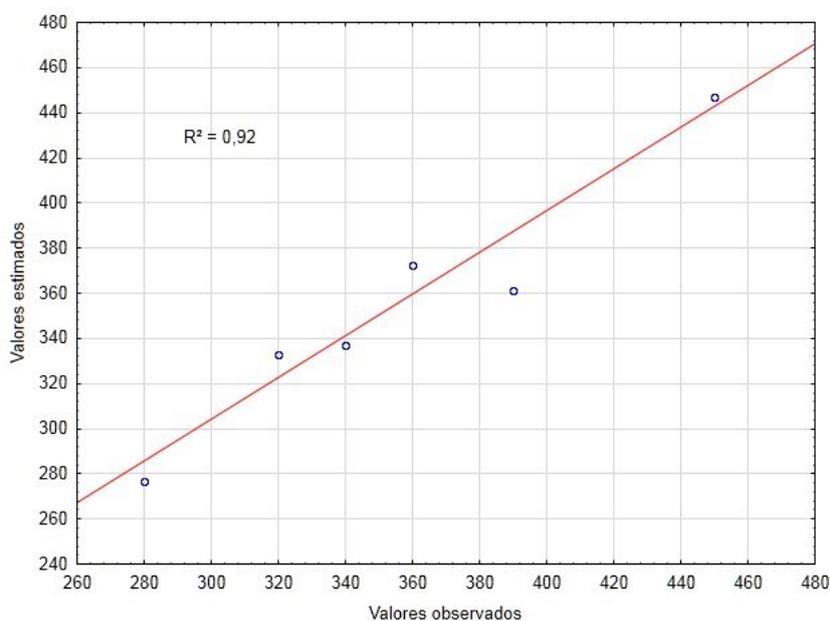


Figura 4.19. Gráfico de resultados previstos versus observados para viscosidade (cSt).

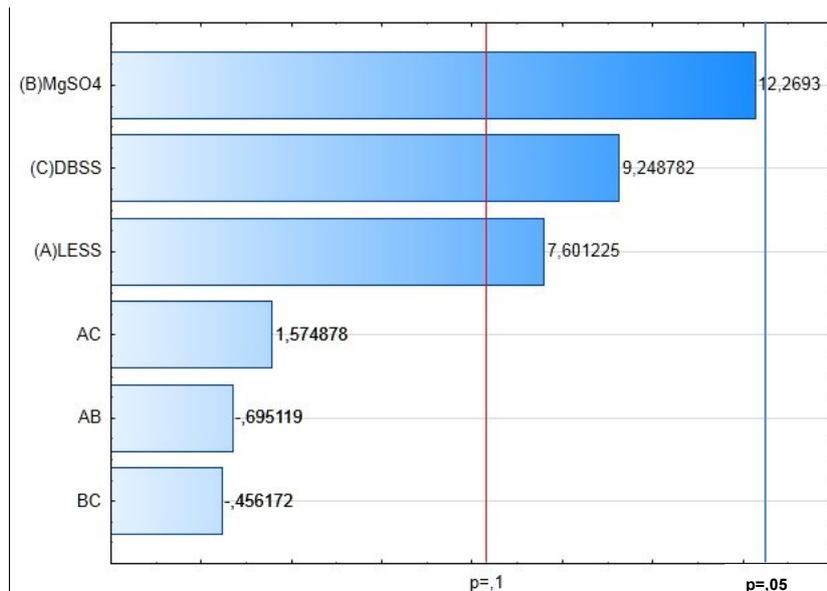


Figura 4.20. Pareto de efeitos para viscosidade com intervalo de confiança de 90 % ($p=0,1$) e 95 % ($p=0,05$).

Como a função do sulfato de magnésio é provocar o aumento de viscosidade, o seu efeito aparece mais pronunciado, seguido pelo DBSS e LESS, respectivamente. Conforme a Figura 4.21, o quantitativo de sulfato propicia grandes valores de viscosidade, porém, na aresta oposta ao ponto de máximo do sulfato de magnésio também é observado um leve espessamento. Este espessamento se dá pela alta dosagem de DBSS, juntamente com o LESS, que provocam o espessamento pela concentração de ativo. A quantidade presente de $MgSO_4$ é de aproximadamente 0,3 %.

Do ponto de vista químico o que provavelmente ocorre é uma combinação molecular dos tensoativos em uma mesma micela, de modo a propiciar melhor acomodação estrutura em uma micela mista. Esta micela, por sua vez, será estabilizada pelos eletrólitos provenientes do sulfato de magnésio, resultando em uma mistura de alta viscosidade.

O comportamento apresentado na Figura 4.21 é regido pela equação 11 onde os termos A, B e C são correspondentes às quantidades de LESS, $MgSO_4$ e DBSS, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 90 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

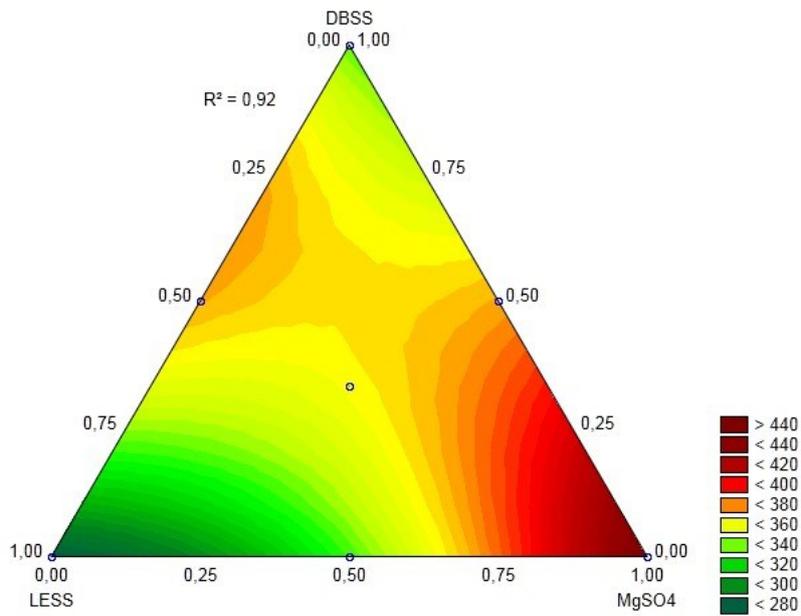


Figura 4.21. Curva de isovalores para viscosidade.

$$R = 273,63 A + 452,13 B + 338,73 C$$

11

Com base nos resultados dos produtos comerciais, estabeleceu-se a faixa de 356 cSt a 400 cSt como objetivo deste estudo. As composições correspondentes são mostradas na área em branco no gráfico da Figura 4.22.

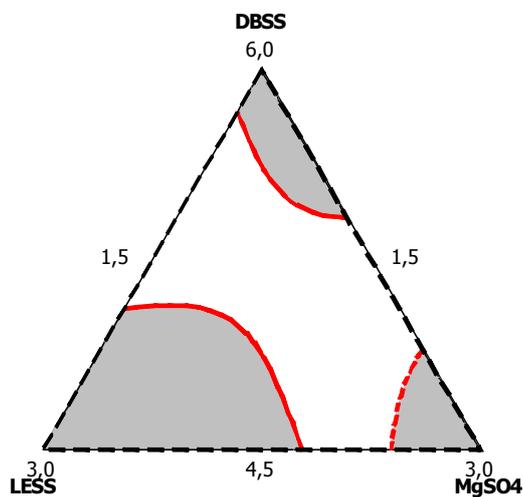


Figura 4.22. Área correspondente aos valores de viscosidade

4.2.4 Espumação

De acordo com os resultados estimados e observados na Figura 4.23, existe um bom ajuste do modelo para esta propriedade. A Tabela 4.19 exibe os resultados obtidos pelo teste de espumação e a Tabela 4.20 mostra os resíduos em relação aos valores estimados e observados.

Tabela 4.19. Dados experimentais referentes ao teste de espumação.

Amostra	1 ^a medida (mL)	2 ^a medida (mL)	3 ^a medida (mL)	Média	Desvio padrão
1	89	90	91	90,0	0,8
2	79	80	80	79,7	0,6
3	54	56	56	55,3	0,9
4	94	95	97	95,3	1,2
5	78	80	81	79,7	1
6	75	75	76	75,3	0,6
7	79	80	80	79,7	0,7
Desvio padrão das replicatas:					0,9

Tabela 4.20. Estimativa de resíduos para os valores observados e estimados.

Amostra	Valores observados (mL)	Valores estimados (mL)	Resíduo
1	90,0	90,4	-0,4
2	79,7	80,1	-0,4
3	55,3	55,7	-0,4
4	95,3	93,5	1,8
5	79,7	77,9	1,8
6	75,3	73,5	1,8
7	79,7	83,7	-4,0

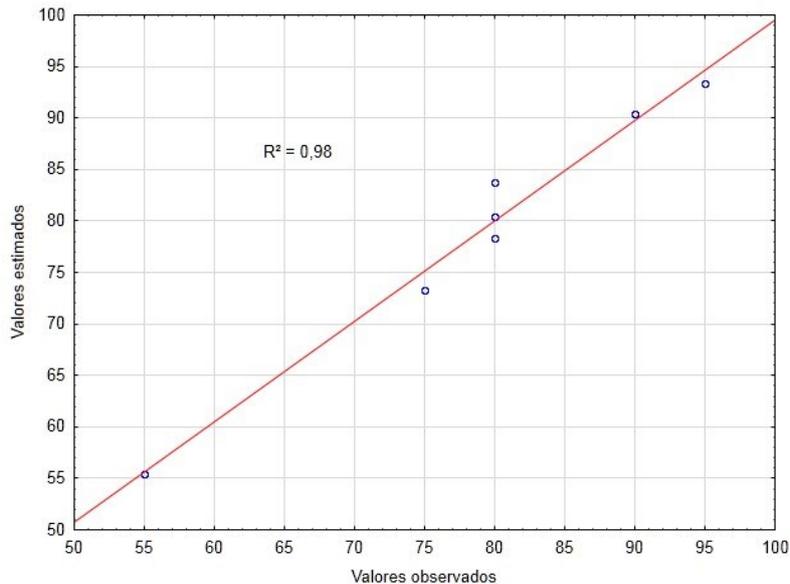


Figura 4.23. Gráfico de valores estimados e observados para espumação.

O gráfico de Pareto (Figura 4.24), obtido para o intervalo de confiança de 90 % (linha vermelha) e 95 % (linha azul), mostra que os efeitos mais significativos são justamente os efeitos dos tensoativos. Assim como foi observado no planejamento experimental anterior, existe a predominância do DBSS em relação ao LESS, porém observa-se que o efeito do $MgSO_4$ é razoavelmente próximo ao efeito dos tensoativos. Essa informação pode corroborar com a hipótese da estabilização da espumação que foi levantada no quesito desempenho, que tem seu resultado influenciado pela espumação gerada durante o teste.

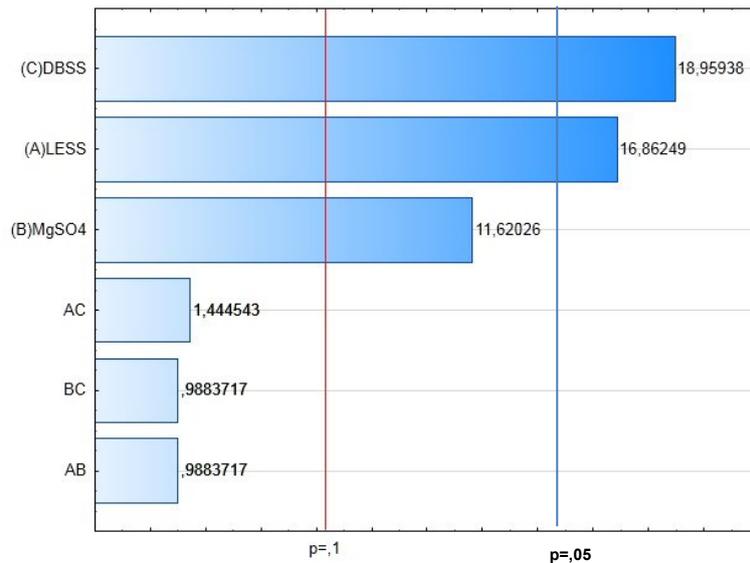


Figura 4.24. Gráfico de Pareto para os efeitos de espumação com intervalo de confiança de 90 % ($p=0,1$) e 95 % ($p=0,05$).

Com relação à curva de isovalores, Figura 4.25, observa-se que esta está bem deslocada em relação aos surfactantes. Principalmente ao DBSS que se mostrou durante todo o estudo como um grande agente espumante e detergente.

O comportamento apresentado na Figura 4.25 é regido pela equação 12 onde os termos A, B e C são correspondentes às quantidades de LESS, $MgSO_4$ e DBSS, respectivamente. A equação considera apenas o intervalo de confiança de 90 %. Por este motivo os demais termos foram suprimidos por não serem considerados estatisticamente significativos.

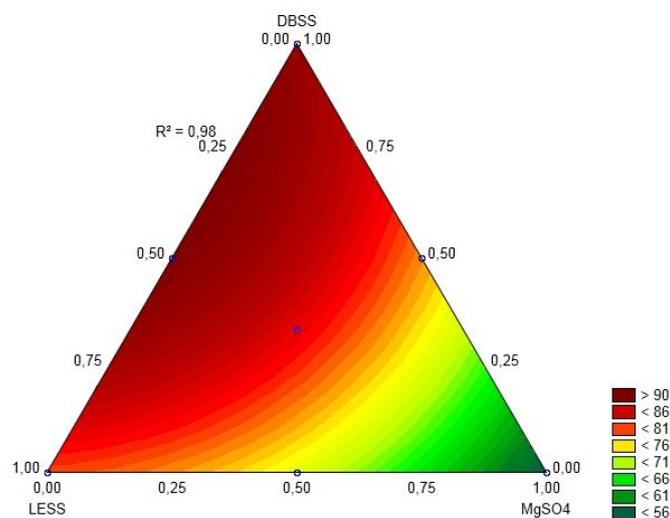


Figura 4.25. Curva de isovalores para espumação.

$$R = 80,15 A + 55,75 B + 90,45 C$$

12

Com base nos resultados dos produtos comerciais, estabeleceu-se o valor mínimo de 76 mL de espuma como objetivo deste estudo. As composições correspondentes são mostradas na área em branco no gráfico da Figura 4.26.

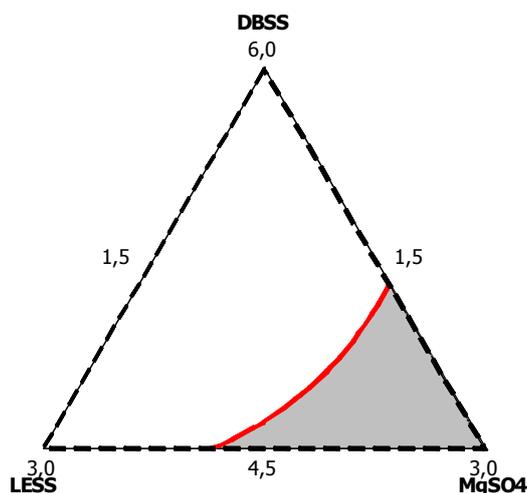


Figura 4.26. Área correspondente aos valores de espumação.

4.2.5 Resultados obtidos e o custo por quilograma de produto

Os valores de custo de produto por unidade de massa (kg) foram gentilmente cedidos por duas grandes empresas atuantes nos ramos de higiene e limpeza nacional. Os valores exibidos a seguir são resultados das médias calculadas com base nos valores fornecidos resguardando, por motivos de confidencialidade de mercado, os nomes das empresas colaboradoras.

Tabela 4.21. Valores de referência no mercado brasileiro de matérias primas para o ano de 2013 em unidades relativas.

Matéria prima	Preço médio (UM/Kg)
Sulfato de magnésio heptahidratado	0,19
Cloreto de sódio	0,20
Glicerina bidestilada	0,51
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (34 %)	0,55
Lauril éter sulfato de sódio	0,67
Conservante	0,87
Hidróxido de sódio 50 %	1,08
EDTA 40 %	1,14

Ácido dodecilbenzeno sulfônico (96 %)	1,65
Ácido cítrico monohidratado	1,88
Trietanolamina 85 %	2,26
*: UM = Unidades monetárias	

De acordo com os resultados obtidos neste estudo e com base nos dados da Tabela 4.22, que informa as características encontradas nos três produtos comerciais mais vendidos da categoria, realizou-se a sobreposição das informações obtidas através do planejamento de misturas (Figura 4.27), especificando os parâmetros compatíveis com o mercado brasileiro.

Tabela 4.22. Dados referentes aos líderes de mercado em detergentes lava-louças.

Posição de mercado	Desempenho (unidades)	Temperatura de névoa	Espumação (mL)	Viscosidade (cSt)	Custo (UM/Kg)
1º	12	-2	96	420	Não informado
2º	11	4	88	350	0,17
3º	9	2	89	330	0,15

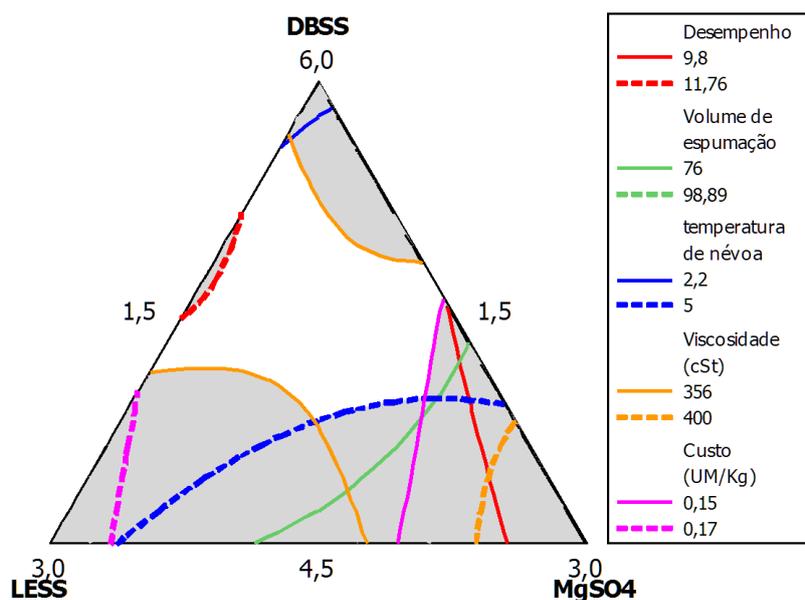


Figura 4.27. Definição da área de interesse do estudo pela sobreposição das curvas de isovalores obtidas com a variável custo.

A área definida em branco atende às especificações com base nos dados anteriormente apresentados, buscando relacioná-los sempre ao menor custo possível e atendendo aos requisitos mínimos de cada propriedade estudada, tornando as formulações mais eficazes e baratas. Especificou-se, dentro dos limites de custo possíveis (0,15 a 0,17 UM/Kg), uma faixa de

desempenho variando de 9,8 unidades até 11,76, uma faixa de espumação variando de 76 a aproximadamente 99 mL de espuma, a temperatura de névoa com limite superior de 5°C e a viscosidade variando de 356 a 400 cSt. A partir destes dados é possível obter formulações diversas. Usamos os dados de custo por Kg de fórmula para determinar quais são as composições otimizadas para esta margem de custo na Tabela 4.23. Composições otimizadas com base nos custos por Kg de fórmula obtidos.

Tabela 4.23. Composições otimizadas com base nos custos por Kg de fórmula obtidos.

Fórmula	Custo (UM/Kg)	Desempenho (unidades)	Temperatura de névoa	Espumação (mL)	Viscosidade (cSt)
A	0,17	11	4	89	390
B	0,15	10	3,8	92	363

A formulação que lidera o mercado também faz uso de um tensoativo espessante de natureza diferenciada dos materiais empregados neste estudo, portanto não se encaixa na realidade estudada neste trabalho. Porém, comparando os dados da Tabela 4.14 com os dados da Tabela 4.13, observa-se que, a fórmula sugerida (A), que apresenta os mesmos valores de custo que o produto localizado na segunda posição em vendas, é possível ter ganho de viscosidade e espumação. Para a formulação (B), que possui o mesmo custo por quilograma de fórmula que o produto posicionado em terceiro lugar em vendas, é possível obter ganho de desempenho, espumação e viscosidade, porém com o aumento de 1,8°C na temperatura de névoa. Considerando que o limite de temperatura de turvação para o mercado brasileiro é de aproximadamente 5°C, é possível reformular os produtos com o objetivo de conquistar uma fatia de mercado maior, sem aumentar os custos de produção da empresa. A Tabela 4.24 mostra as composições obtidas para as formulações A e B.

Tabela 4.24. Composições obtidas pelo planejamento de misturas.

Fórmula	DBSS (%)	LESS (%)	MgSO ₄ (%)
A	5,44	2,06	1,5
B	5,27	1,56	2,17

5 Conclusão

Foi possível observar a influência dos materiais estudados na composição final. Observou-se que os custos por quilograma de fórmula podem ser mantidos em troca de um produto de melhor funcionalidade ou podem ser reduzidos de modo a manterem próximas suas características funcionais. Ao olharmos atentamente às formulações A e B na Tabela 4.24, pode-se ver que a primeira, quando comparado com o produto em segunda posição de mercado, apresenta um aumento de viscosidade da ordem de 11 %, sem prejudicar as outras propriedades e mantendo o custo por quilograma de produto. Poderia também ser feito o ajuste para manter suas propriedades, porém reduzindo apenas o seu custo. Da mesma forma é possível interpretar a formulação B que tem seu desempenho e viscosidade aumentados em 10 %.

Hoje existe uma defasagem de mão de obra especializada neste ramo, o que faz que as empresas cometam erros processuais que podem inicialmente parecer pequenos, porém, quando se trata de um processo produtivo existe uma grande diferença. A redução de apenas um centavo por quilograma de formulação pode parecer pouco, porém em uma empresa que produz 60 toneladas por hora de produto durante 6 dias por semana, como é o caso de uma das empresas que forneceram os dados de custo por quilograma de produto, representa uma economia de R\$ 345.600,00 ao mês. Economia que pode ser empregada em outros setores, além de que através da metodologia empregada neste estudo, podem ser feitas diversas melhorias de caráter processual buscando o aprimoramento contínuo e seguro.

Neste cenário, o uso de técnicas de planejamento de experimentos é bastante promissor, pois permite a otimização de formulações com o intuito de aumentar a qualidade produto final e melhorar a competitividade com foco nas relações de custo / benefício.

6 Referências bibliográficas

- ¹ ANUÁRIO ABIPLA. São Paulo-SP: Public Projetos Editoriais, 2012 – 2013.
- ² ANUÁRIO ABIHPEC. São Paulo-SP: Public Projetos Editoriais, 2011.
- ³ DALVIN, D. **Tensoativos – Química, propriedade e aplicações**. Blucher: São Paulo, 2011.
- ⁴ Penteadó, J. C. P.; El Seoud, O. A. e Carvalho, L. R. F. 2006. Alquilbenzeno Linear Sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova* Vol. 29 Nº5: 1038 – 1046.
- ⁵ BRASIL. Lei n.º 8.080, de 19 de setembro de 1990. Dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os Medicamentos, as Drogas, os Insumos Farmacêuticos e Correlatos, Cosméticos, Saneantes e Outros Produtos, e dá outras Providências. Diário Oficial da União - Seção 1 - 24/9/1976, p.12647.
- ⁶ PAULING, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p3570-3582, 1932.
- ⁷ Myers, D. **Surfactant Science and Technology**, Weinheim Germany: VCH Publishers. 1988. 380p.
- ⁸ HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons. 2. Ed. 2002, p 7-23.
- ⁹ HAUTHAL, H. G. Progress in surfactants – innovations of the last five years. *SOFW Journal*, n 134, 2008, p. 10-35.
- ¹⁰ RUSANOV, A. I. The Wonderful World of Micelles. *Kolloidnyi Zhurnal, Colloid Journal*, v. 76, n. 2, p 139–144, 2014.
- ¹¹ Pedro, R.. Propriedades dos tensoativos: Reologia, Revista H&C, 2008. Disponível em: < http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc50/ricardopedro.asp >. Acesso em: 27 mar. 2014.
- ¹² M. Tausch, M. von Wachtendonk (editors), *STOFF-CHEMIE S I, FORMEL-UMWELT*, C.C. Buchner, Bamberg, 1997.
- ¹³ D-FOAM INCORPORATED. **Foam**. Ano. Disponível em: <<http://www.d-foam.com/Foam.html>>. Acesso em: 30 mai 2014.
- ¹⁴ Amaral, M. et Al. Foamability of detergents solutions prepared with different types of surfactants and Waters. *Journal of surfactants and Detergents*, v.11, p. 275.278, 2008.
- ¹⁵ MYERS, D. Surfaces, interfaces and colloids principles and applications. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, p. 293.306, 1999.
- ¹⁶ Elasto Proxy . **Foam Rubber vs. Sponge Rubber: What's the Difference?**. 2014. Disponível em: < <http://www.elastoproxy.com/en/blog/foam-rubber-vs-sponge-rubber-whats-difference/>>. Acesso em: 30 mai 2014.
- ¹⁷ SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber, 2006. 232 p.
- ¹⁸ Pedro, R.. Reologia e modificadores reológicos, Revista H&C, 2008. Disponível em: < http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.>. Acesso em: 28 mar. 2014.
- ¹⁹ ADZET, J. M. A. **Química técnica de teneria**. Igualada: Romanya Valls, 1985. 796p.
- ²⁰ BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e**

²¹ Braga, J. Disciplina de Métodos Quimiométricos de Otimização e Análise Multivariada, Aula 2, 2012.

²² ANDRADE, J.C. DE; EIRAS, S. P.; BRUNS, R. E. Study of the Mo(VI) catalytic response in the oxidation of iodide by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous-flow system. *Analytica Chimica Acta*, v. 255, n. 1, p. 149-155, 1991.

²³ CORONADO, M. SEGADÃES, A.M, ANDRÉS, A. Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products. *Applied Clay Science*, 11p, 2014;

²⁴ Marcio Schwaab e José Carlos Pinto, Análise de Dados Experimentais v. II. Planejamento de Experimentos, e-papers, Rio de Janeiro, 2011.

²⁵ CESTARI, A. R. et al. A fractional factorial design applied to organofunctionalized sílicas for adsorption optimization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 117, 1.2, p. 7-13, 1996.

²⁶ BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: EDUNICAMP, 2001.

²⁷ Rhodes F. H et al. Effect of pH upon the Detergent Action of Soap. *Industrial and Engineering Chemistry*, New York, v. 23, n. 7. 100, p 778–780, July 1931.