



Universidade de Aveiro
2015

Departamento de Química

Cristiana Sofia
Magalhães Silva

ESTUDO DA FÓRMULA DE UM DETERGENTE
DE LAVANDARIA NÃO-IÓNICO



Universidade de Aveiro
2015

Departamento de Química

Cristiana Sofia
Magalhães Silva

ESTUDO DA FÓRMULA DE UM DETERGENTE DE LAVANDARIA NÃO-IÓNICO

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, Ramo de Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Diana Alves Pinto, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Engenheiro Marco Sebastião, responsável pela Área de Conceção e Desenvolvimento do Produto da Mistolin.

“Happiness can be found even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the light.”

– Albus B. P. W. Dumbledore –

o júri

Presidente

Professor Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora. Ana Maria Loureiro da Seca

Professora auxiliar do Departamento de Ciências Tecnológicas e Desenvolvimento da Universidade dos Açores

Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião

Diretor técnico do laboratório de investigação da Mistolin S. A.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores, o Engenheiro Marco Sebastião e a Doutora Diana Pinto, pelo constante apoio e disponibilidade, por confiarem nas minhas capacidades, pelos conselhos e opiniões pertinentes ao longo de toda a tese e estágio.

Agradeço ao Departamento de Química, que me permitiu estudar e crescer num ambiente de proliferação científica, sempre com as melhores condições possíveis e que me permitiu obter uma formação base sólida que me deu asas para embarcar no desafio que é um estágio. Agradeço à Mistolin, que me permitiu realizar o estágio nas suas instalações, que me tratou como uma colaboradora e não apenas como estagiária e que, na falta do equipamento necessário na empresa, me proporcionou os meios para que pudesse realizar os testes que necessitava noutros locais.

Agradeço às minhas colegas de laboratório da Mistolin, em especial à Mónica, que se tornou mais que uma grande amiga, a irmã mais velha que nunca tive. À Andreia, e também à princesa Lara, e à Solange que me ajudou, orientou, guiou e elucidou em mais do que ela própria sabe ou imagina, fosse na ciência ou na minha vida pessoal ou profissional.

Às amigas que fiz na Mistolin: à Ana Fidalgo, à Cláudia Rodrigues, à Catarina Seroto e à Gigliola Lourenço, que permitiram que cada dia fosse preenchido por novas histórias, gargalhadas e partilhas.

À Lília, que sempre me deu conselhos e pensamentos pertinentes e que nunca duvidou das minhas capacidades. E aos pequenos dela, Vasquinho e Tomás, que me davam sempre ânimo para mais um dia de trabalho.

Aos amigos que fiz na Mistolin: ao Bruno, que se fingiu de meu irmão mais velho e me deu conselhos que me ensinaram a ser mais ponderada e crescida, ao Ricardo e ao André que, ao pontuarem os dias com palermices, tornavam tudo mais fácil.

A todas as pessoas da Mistolin, desde os rapazes da formulação, às meninas da cantina, que de uma forma ou de outra, me integraram, animaram, mimaram, entusiasmaram e ajudaram.

Aos meus amigos da UA: ao César Tavares, à Ana Almeida, ao Guilherme Pereira, ao Gonçalo Gonzaga, à Joana Gomes e a muitos outros que marcaram o meu caminho na UA e que ficarão para sempre no meu coração. Mas em especial à Patrícia, porque nunca desistiu de mim e sempre me apoiou mesmo quando a vontade me falhava, e ao David, que apesar de longe, está sempre comigo.

Aos pais do Nuno que sempre me fizeram sentir em casa e me trataram como uma filha.

Ao Nuno, por tudo e por nada. Por ser o grande pilar da minha vida, porque sem o seu apoio, amizade, amor e companheirismo constante nunca teria conseguido.

E por fim, à minha Mãe que, apesar de tudo, sempre me apoiou e me deu oportunidade de concluir os meus estudos.

Palavras-chave

Mistolín; detergentes; desempenho; tensoativos não-iônicos; óxido de etileno; branqueador ótico; *cloud point*; tensão superficial

Resumo

Atualmente, os detergentes de lavanderia são cada vez mais populares uma vez que podem ser doseados automaticamente na máquina de lavar e embutir uma série de propriedades às fibras, tais como maciez, resistência e brilho. Uma vez que são produtos consumíveis, a produção e venda de detergentes para a roupa tem um papel muito importante no volume de negócios de qualquer indústria de detergentes. Para reduzir o custo de produção de um detergente não-iônico, diminuiu-se a percentagem de um dos componentes mais caros, o limoneno, e a razão entre os dois agentes tensoativos presentes na fórmula inicial, Tensidrol e Tridac, foi alterada, e nove novas fórmulas foram testadas. Além disso, foi também estudada uma nova combinação de dois tensoativos, Neutronic e Tridac. Um total de 19 formulações com diferentes concentrações de três componentes (limoneno, tridac e tensidrol ou neutronic) foram testadas e comparadas com uma das formulações comercializadas atualmente. Foram efetuados testes de controlo de qualidade: monitorização do pH, da condutividade, da massa específica e do peso seco, comprovando que a formulação com menor custo de produção se comportava da mesma forma que a fórmula comercializada atualmente. O regulador de espuma utilizado demonstrou ser pouco eficiente, apresentando tendência para precipitar e aglutinar, não exercendo a sua função. Ao avaliar a estabilidade da fórmula a alta temperatura e a longo prazo, foi possível observar a degradação química do branqueador ótico e de parte do corante, indicando suscetibilidade das fórmulas ao calor. A avaliação do *Cloud Point* permitiu definir uma zona de temperatura ótima para a utilização das formulações. Para inferir acerca do desempenho das fórmulas, foram efetuados testes de Karl Fischer, comprovando que a percentagem de matéria ativa nas fórmulas era relativamente constante, mantendo-se sempre acima de 20%. Os testes de Dispersão Dinâmica de Luz (DLS) foram usados com o intuito de determinar o tamanho médio das micelas presentes, obtendo-se valores na ordem dos 40 a 70nm. Com os testes de DLS foi possível ainda excluir ou incluir a presença de impurezas nas matérias-primas. A reologia permitiu confirmar o comportamento Newtoniano de todas as formulações, bem como identificar as que apresentavam viscosidades mais reduzidas. Os espectros FTIR-ATR permitiram confirmar a presença de vários grupos funcionais importantíssimos para o funcionamento do detergente e possibilitaram a identificação de um espectro impressão digital da fórmula que pode ser utilizado pela empresa na rotina de aprovação de produtos. A avaliação da Tensão Superficial serve como um bom indicador da capacidade de detergente de cada formulação, obtendo-se valores entre 26 a 28 dyn/cm, indicando boa capacidade de diminuir a tensão superficial da água. A formulação com melhor relação preço de produção/desempenho desenvolvida neste trabalho foi a fórmula F9 que representa uma redução do preço original em 9,3%, sem alterar as propriedades e o desempenho da fórmula.

Keywords

Mistolín; detergents; performance; nonionic surfactants; ethylene oxide; optical brightener; cloud point; surface tension;

Abstract

Currently, laundry detergents are increasingly popular as they can be automatically dosed into the washing machines and embed a number of properties to the fibers like softness, resiliency and brightness. Because they are consumed when used, the production and sale of laundry detergents has a very important role in the turnover of any detergent industry. To reduce the production cost of a non-ionic detergent, the percentage of one of its most expensive components - limonene - was decreased and the ratio of the two surfactants present on the initial formula - Tensidrol and Tridac - was changed, and nine new formulas were tested. In addition, a new combination of two surfactants - Neutronic and Tridac - was also studied. A total of 19 formulations with different concentrations of the three components (limonene, tridac and tensidrol or neutronic) were tested and compared with one of the formulations currently marketed. Quality control tests were performed: motorization of pH, conductivity, specific mass and dry weight, proving that the formulation with lower production cost behaved in the same way as the currently marketed formulation. The foam regulator used proved to be inefficient, with a tendency to precipitate and coalesce, thus not exercising its function. When evaluating the stability at long-term and high temperatures, it was possible to observe chemical degradation of the optical brightener and part of the dye, indicating susceptibility of the formulations to heat. The evaluation of the Cloud Point enabled the definition of an optimum temperature zone to the use of the formulations. To deduce the performance of the formulas, Karl Fischer tests were performed, showing that the active material was fairly constant, whilst maintaining more than 20% of active material. Dynamic Light Scattering (DLS) was used in order to determine the average size of the micelles present, yielding values in the range of 40 to 70nm. With DLS it was also possible to exclude or include the presence of impurities in the raw materials. The rheology allowed to confirm the Newtonian behavior of all formulations and to identify those having lower viscosities. The FTIR-ATR spectra allowed to confirm the presence of various functional groups with extreme importance to the functioning of the detergent and made possible the identification of a fingerprint spectrum of the formula, that can be used by the company on a day-to-day product approval. Evaluation of Surface Tension serves as a good indicator of the capacity of each detergent formulation, yielding values between 26 and 28 dyn/cm, indicating a good ability to reduce the water's surface tension. The formulation with better value for production cost/performance developed in this study was the formulation named F9 which represents a reduction from the original price by 9.3%, without changing the properties and performance of the formula.

Índice

Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	ix
Abreviaturas.....	xi
I. Introdução.....	1
1. Contextualização: Desafios na Indústria	3
2. A Mistolin – Produtos de Limpeza, Lda.....	4
3. Parâmetros críticos da lavagem industrial:.....	5
3.1. Detergentes e ingredientes de um detergente	5
3.1.1. Tensioativos	6
3.1.2. Agentes quelantes:.....	16
3.1.3. Agentes alcalinos.....	19
3.1.4. Agentes oxidantes	20
3.1.5. Enzimas	22
3.1.6. Polímeros e Agentes anti-redeposição	25
3.1.7. Reguladores de espuma.....	26
3.1.8. Inibidores de corrosão	27
3.1.9. Branqueadores óticos	27
3.1.10. Fragrância	29
3.2. Temperatura e dureza da água	29
3.3. Energia mecânica associada.....	30
3.4. Tipo de fibra/tecido:.....	31
3.5. Tipo de sujidade.....	33
4. Mecanismos de funcionamento dos tensioativos	34
4.1. Concentração Micelar Crítica (CMC) e formação de micelas.....	34

4.2. Tensão superficial e Ação detergente	36
II. Materiais e Métodos	41
1. Matérias-primas.....	43
2. Preparação das diferentes formulações:	46
3. Análises Químicas e Físicas	47
4. Análises Espectroscópicas.....	54
III. Resultados e Discussão	57
1. Análise de pH.....	59
2. Análise da condutividade	63
3. Análise da massa específica	65
4. Análise da percentagem de água	66
5. Determinação do peso-seco.....	69
6. Análise à eficiência do regulador de espuma	71
7. Análise do <i>Cloud Point</i>	72
8. Testes de estabilidade durante o armazenamento a 50°C.....	77
9. Testes de Reologia	81
10. Testes de Dispersão Dinâmica de Luz.....	87
11. Análise de Espectros de FTIR-ATR.....	93
12. Análise da Tensão Superficial	99
IV. Conclusão	103
V. Bibliografia.....	109
Anexos.....	117
Índice de figuras	119
Atividades desenvolvidas e desenvolvimento pessoal	129
Estabilidade a longo prazo e a alta temperatura	131
Reologia	137

DLS.....	155
FTIR-ATR	171

Índice de Figuras

Figura 1 – Fachada da Mistolin – Produtos de Limpeza Lda, na Zona Industrial de Vagos. 4	
Figura 2- Contribuição dos diferentes ingredientes no desempenho total de um detergente.6	
Figura 3 – Esquema elucidativo da natureza heterogénea de um tensoativo. A fração laranja da molécula é responsável pela carga que a molécula apresenta ou não. 7	
Figura 4 – Estrutura bond-line de uma molécula de sabão, com base no ácido esteárico. ... 8	
Figura 5 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de LABS, em que $n = C_{10-14}$ 8	
Figura 6 - Representação genérica da estrutura de uma molécula de SAS. 9	
Figura 7 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de HLAS. 9	
Figura 8 – Projção de Fisher da estrutura geral de um QUAT. 10	
Figura 9 - Projções de Fisher de moléculas gerais do cloreto de dialquildimetilamónio (a) e do cloreto de dodeciltrimetilamónio. (b)..... 10	
Figura 10 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de AE. Por norma, para um bom desempenho: $R = 12$ a 14 e $n = 7-8$, mas pode variar 11	
Figura 11 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de um MEE. EO corresponde ao óxido de etileno (do ingles, Ethylene Oxide)..... 13	
Figura 12 – Fórmula química condensada genérica de um polímero EO/PO..... 13	
Figura 13 – Projção de Haworth de um APG genérico, sendo que a performance máxima é obtida com $n = 12$ e $x = 1,5$ a $2,5$ 13	
Figura 14 – Estruturas genéricas de três tensoativos anfotéricos: glicinato N-cocoyl de sódio (a), ácido alquil aminopropionico (b) e acil etilenodiaminas (c). 15	
Figura 15 – Estrutura genérica de uma alquilbetaína. $R = C_{12}-C_{18}$ 15	
Figura 16 – Estruturas químicas do ácido tripolifosfato (a), do NTA (b) e do ácido cítrico (c). 17	
Figura 17 – Comparação entre a capacidade de sequestração de Ca^{2+} (CaSC) de vários agentes quelantes. Dentro dos círculos vermelhos: STPP = Tripolifosfato de Sódio; NTA = Ácido Nitrilotriacético; Na-C = Citrato, (¹ - pH = 10, 25 °C; ² - pH = 9, 30 °C; ³ - pH = 10, 30 °C). 18	
Figura 18 – Estrutura do Zeólito A. 19	
Figura 19 – Reação de formação do anião hipoclorito..... 20	

Figura 20 – Perborato de sódio tetra hidratado (a) e perborato de sódio mono hidratado (b) no estado cristalino. Como podemos ver pelas estruturas, o tetra hidratado é na realidade hexa hidratado e o mono hidratado é na realidade um sal anidro.....	21
Figura 21 – Reação entre o tetraacetileno diamina e o peróxido de hidrogénio que dá origem a ácido peracético e a diacetileno diamina.....	22
Figura 22 – Um dos primeiros detergentes com enzimas, produzido pela Kortman & Schulte, nos Países Baixos.	23
Figura 23 – Atividade da enzima savinase em função da temperatura (gráfico (a)) e em função do pH (gráfico (b)). A savinase é uma protease alcalina sintetizada por uma bactéria Bacillus, comercializada pela empresa Novozymes®.....	24
Figura 24 – Esquema de funcionamento de uma protease aplicada num detergente.	24
Figura 25 – Estrutura bond-line de uma molécula de celulose carboximetilada geral.....	25
Figura 26 – Funcionamento dos FWA: absorção entre os 340 e os 370 nm; reflexão entre os 420 aos 470 nm	28
Figura 27 – Estrutura de dois FWA's: (a), derivado do bifenilo: Sal dissódico de 4,4'-di (2-sulfostiril) bifenilo; (b), derivado do estilbeno: Sal dissódico do ácido 4,4'-Bis [[6-anilino-4-(metilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2,2'-disulfónico.	28
Figura 28 – Exemplos de máquinas de lavandaria usadas em Portugal: à direita da marca Imesa, ⁴³ e à esquerda da marca Primus	31
Figura 29 – Auto agregação natural de micelas acima da CMC.	35
Figura 30 - Representação genérica de uma micela de tensoativos não-iónicos a baixa temperatura. Visualiza-se claramente a zona ocupada pela parte hidrofílica da molécula.	35
Figura 31 – Alteração de parâmetros físico-químicos provocada pela auto agregação de micelas acima da CMC. A CMC está representada no gráfico como a linha vertical, a tracejado.....	36
Figura 32 – Forças coesivas entre as moléculas de água. No caso das moléculas de água à superfície, as forças coesivas são mais fortes do que as forças no interior do líquido.....	37
Figura 33 – A tensão superficial da água permite que pequenos objetos flutuem, sem interromper a barreira superficial formada pelas moléculas de água.	37
Figura 34 – Esquema explicativo do processo de rolling-up. Em (a) o ângulo de contacto é inferior a 90° e a gota está “esticada” no substrato, simulando uma mancha típica de óleo; em (b) o ângulo de contacto é 90° e a gota toma uma forma mais esférica, não estando em	

contacto com tanta área de substrato; em (c) o ângulo de contacto é superior a 90° e a possibilidade de a gota se descolar sozinha é muito maior.	39
Figura 35 – Esquema explicativo do processo de solubilização de uma sujidade hidrofóbica.	40
Figura 36 - Representação da velocidade de corte para pratos paralelos.	48
Figura 37 - Para um fluido com comportamento Newtoniano, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento e a viscosidade é constante.	49
Figura 38 -Montagem experimental para a determinação da tensão superficial pelo método do peso da gota.	53
Figura 39 - Representação gráfica dos valores de pH das formulações feitas com Tensidrol, após o seu fabrico em laboratório.	59
Figura 40 - Representação gráfica do comportamento do pH, nas fórmulas com Tensidrol, ao longo do tempo.	60
Figura 41 - Representação gráfica dos valores de pH das formulações feitas com Neutronic, após o seu fabrico em laboratório.	61
Figura 42 - Representação gráfica do comportamento do pH, nas fórmulas com Neutronic, ao longo do tempo.	62
Figura 43 - Representação gráfica dos resultados obtidos durante a monotorização da condutividade ao longo do tempo, nas fórmulas com Tensidrol.	64
Figura 44 - Representação gráfica dos resultados obtidos durante a monotorização da condutividade ao longo do tempo, nas fórmulas com Neutronic.	65
Figura 45 - Representação gráfica da percentagem de H ₂ O obtidos para cada formulação com Tensidrol.	67
Figura 46 - Representação gráfica da percentagem de H ₂ O obtidos para cada formulação com Neutronic.	67
Figura 47 - Exemplo da aparência visual do Cloud Point, numa das fórmulas testadas. Assinalado dentro de um círculo vermelho está a formação da nuvem que ascende à parte superior do frasco, resultado da formação de agregados de micelas.	74
Figura 48 - Com aquecimento contínuo para além do CP chegamos à separação de fases, sendo que os tensioativos se encontram na fase orgânica uma vez que desidratam e deixam de ser solúveis em água.	75

Figura 49 - Diferentes conformações dos grupos de óxido de etileno levam a diferente polaridade, sendo a conformação anti-gauche-anti (a-g-a) mais polar e a conformação anti-anti-anti (a-a-a) menos polar.....	76
Figura 50 - Algumas das estruturas micelares possíveis de um tensoativo não-iônico, com aumento da temperatura: (a) micelas, cabeça polar virada para o exterior em contacto com a solução aquosa, apresentam um baixo número de agregação; (b) micelas cilíndricas, apresentam comprimento muito variável sendo que em termos de largura são semelhantes às micelas normais; (c) vesículas, apresentam uma bi-camada e por isso contém água no seu interior; (d) fases lamelares, apresentam uma zona central hidrofóbica com quase o dobro da espessura e alternam bi-camadas com água; (e) fase cúbica bicontínua, moléculas de tensoativos agregadas em filmes ligados caracterizados por duas curvaturas de sinal oposto. (f) micelas inversas, com a cauda hidrofóbica virada para o exterior.	77
Figura 51 - Aparência macroscópica da FA com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	78
Figura 52 - Aparência macroscópica da F9 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	78
Figura 53 - Aparência macroscópica da FA com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	78
Figura 54 - Aparência macroscópica da F9 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	79
Figura 55 - Estrutura química da Tartracina, onde é evidente a conjugação de ligações duplas e simples e o grupo azo, que é o cromóforo nesta estrutura. O grupo -SO ₃ ⁻ confere um carácter ácido ao corante e tem como função aumentar a sua solubilidade em água.	79
Figura 56 -Estrutura do branqueador fluorescente utilizado nas formulações.	80
Figura 57 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Neutronic a 20°C.	81
Figura 58 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Neutronic a 20°C.	81
Figura 59 - Viscosidade média, a 20°C, das fórmulas com Neutronic.....	82
Figura 60 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Tensidrol a 20°C.	83
Figura 61 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Tensidrol a 20°C.	83
Figura 62 - Viscosidade média, a 20°C, das fórmulas com Tensidrol.	84
Figura 63 - Comparação da Viscosidade das fórmulas desenvolvidas com Neutronic.....	85

Figura 64 - Comparação da Viscosidade das fórmulas desenvolvidas com Tensidrol.	86
Figura 65 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Tensidrol à temperatura de 25°C.	89
Figura 66 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Tensidrol à temperatura de 50°C.	89
Figura 67 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	89
Figura 68 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	90
Figura 69 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Neutronic à temperatura de 25°C.	91
Figura 70 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Neutronic à temperatura de 50°C.	92
Figura 71 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Neutronic à temperatura de 25°C.	92
Figura 72 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Neutronic à temperatura de 50°C.	92
Figura 73 - Vibrações que dão origem a um sinal nos espectros FTIR. ^{75,88-90}	94
Figura 74 - Espectro FTIR-ATR da FA com Tensidrol, com a linha de base corrigida.	95
Figura 75 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol, com a linha de base corrigida.	95
Figura 76 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	96
Figura 77 - Espectro FTIR-ATR da FA com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	97
Figura 78 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	97
Figura 79 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma formulação.	99
Figura 80 - Relação entre o fator de correção f e $r/V^{1/3}$, proposta por Harkins e Brown em 1918.	101

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Comparação dos valores de pH iniciais das formulações feitas com Tensidrol e após o acerto manual em laboratório.....	60
Tabela 2 - Avaliação do comportamento do pH nas formulações com Tensidrol, ao longo do tempo. n=3.....	60
Tabela 3 - Comparação dos valores de pH iniciais das formulações feitas com Neutronic e após o acerto manual em laboratório.....	62
Tabela 4 - Avaliação do comportamento do pH nas formulações com Neutronic, ao longo do tempo. n=3.....	62
Tabela 5 - Avaliação do comportamento da condutividade elétrica nas formulações com Tensidrol, ao longo do tempo. n=3.....	64
Tabela 6 - Avaliação do comportamento da condutividade elétrica nas formulações com Neutronic, ao longo do tempo. n=3.....	64
Tabela 7 - Resultados obtidos na leitura da massa específica das fórmulas com Tensidrol e com Neutronic. n = 3.....	66
Tabela 8 - Resultados de percentagem de água, obtidos pelo método de Karl Fischer para todas as formulações desenvolvidas e percentagem de água livre teórica.	66
Tabela 9 -Estimativa teórica da massa de água ligada num fabrico de 100 kg da formulação F9.....	68
Tabela 10 - Comparação da percentagem de matéria ativa da fórmula comercializada atualmente com as fórmulas desenvolvidas neste projeto.	69
Tabela 11 - Resultados obtidos nos ensaios de peso seco para todas as formulações.....	70
Tabela 12 - Tabela comparativa entre valores de evaporado e percentagem de H ₂ O obtida pelo método de Karl Fischer.....	70
Tabela 13 - Resultados obtidos nos testes de avaliação da espuma, em mililitros.....	71
Tabela 14 - Valores de Cloud Point obtidos para as fórmulas com Tensidrol.	73
Tabela 15 - Resultados obtidos nos testes de Cloud Point para os dois tensioativos não-iónicos usados nas formulações, a diferentes concentrações, encontrando-se destacada a concentração 25%.....	73
Tabela 16 - Viscosidade média das formulações com Neutronic a 20°C.....	82
Tabela 17 - Viscosidade média das formulações com Tensidrol a 20°C.....	84

Tabela 18 - Comparação das viscosidades médias antes e depois dos testes de estabilidade a longo prazo, a alta temperatura, nas fórmulas com Neutronic.....	86
Tabela 19 - Comparação das viscosidades médias antes e depois dos testes de estabilidade a longo prazo, a alta temperatura, nas fórmulas com Tensidrol.	87
Tabela 20 - Resultados de diâmetro z médio e Índice de Polidispersibilidade (PDI) das fórmulas com Tensidrol, a duas temperaturas diferentes.	88
Tabela 21 - Valores de massa obtidos para o cálculo do raio da bureta utilizada para os ensaios de tensão superficial.	101
Tabela 22 -Determinação do fator de correção f e da tensão superficial da água, pelo método do peso da gota.....	101
Tabela 23 - Resultados de tensão superficial obtidos pelo método do peso da gota.....	102

Abreviaturas¹

AE – Álcoois Etoxilados

ATR – *Attenuated total reflection* (Refletância Total Atenuada)

CMC – *Critical micelle concentration* (Concentração Micelar Crítica)

CP – *Cloud point* (Ponto Nuvem)

DLS – *Dynamic light scattering* (Dispersão dinâmica de luz)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)

FWA – *Fluorescent whitening agent* (Agente branqueador fluorescente)

HLB – *Hydrophilic-Lipophilic balance* (Balanço hidrofílico-lipofílico)

LABS – *Linear alkyl benzene sulphonates* (Sulfonatos de alquil-benzeno de cadeia linear)

NTA – *Nitrilotriacetic acid* (Ácido nitrilotriacético)

PEO – *Polyethylene oxides* (Óxidos de polietileno)

PO – *Propylene oxides* (Óxidos de propileno)

QUATS – *Quarternary ammonium compounds* (Sais quaternários de amônio)

SAS – *Sodium alkyl sulphonates* (Sulfonatos de alquilo de sódio)

std – *Standard deviation* (Desvio padrão)

TAED – *Tetraacetylenediamine* (Tetraacetileno diamina)

\bar{x} – Média

¹ Na maioria dos casos, as abreviaturas foram feitas a partir dos termos em inglês.

I. Introdução

1. Contextualização: Desafios na Indústria

Na sociedade atual, com cada vez menos tempo livre, as tarefas domésticas são muitas vezes deixadas para segundo plano ou entregues a profissionais que serão capazes de as executar de forma mais eficaz.

No que diz respeito a detergentes para a lavagem de roupas e tecidos, as fórmulas são cada vez mais complexas, para satisfazer a necessidade de um processo de limpeza rápido e eficiente. Os consumidores e clientes exigem que os produtos sejam funcionais numa vasta gama de condições de lavagem, para diferentes tipos de fibras e tecidos, desde os naturais aos sintéticos, e para diversos tipos de sujidade, independentemente da dureza da água com a qual irão ser usados e, de preferência, sem provocar alterações na forma e tamanho dos tecidos. Tudo isto sem comprometer a saúde de quem emprega o produto bem como o meio ambiente.¹

A otimização da lavagem de tecidos em lavandarias depende de cinco fatores: detergente, temperatura da lavagem, tempo de lavagem, ação mecânica e tipo de água. Sendo que o fator determinante é o detergente, uma vez que a limpeza propriamente dita é da sua responsabilidade e que os custos associados à lavagem dependem em larga escala da quantidade de detergente.

Assim sendo, o objetivo final desta dissertação em ambiente empresarial é estudar o parâmetro determinante, a formulação do detergente, e estabelecer os parâmetros ótimos que permitam limpeza máxima, com um menor gasto possível de água, energia e aditivos.

Existem várias abordagens propostas na literatura e as mais promissoras são:

- Melhorar o tensioativo;
- Acrescentar aditivos mais eficientes;
- Utilizar químicos multifuncionais, diminuindo a necessidade de algumas matérias-primas;
- Aumentar os efeitos de sinergia entre os vários ingredientes do detergente.

Neste projeto será estudada a última hipótese, mais precisamente, a combinação de dois tensioativos e um solvente; serão produzidas diferentes formulações com diferentes combinações dos três componentes e avaliadas as diferentes fórmulas em termos de parâmetros físico-químicos e espectroscópicos, o que nós dará uma indicação de diferenças no desempenho de lavagem das fórmulas.

2. A Mistolin – Produtos de Limpeza, Lda.

A Mistolin (Figura 1) é uma empresa 100% portuguesa, fundada em 1992 e com sede no concelho de Vagos, distrito de Aveiro. Atualmente ocupa uma área de 10 800 m² e emprega cerca de 100 funcionários, demarcando-se como uma potência na indústria nacional.^{2,3}

Dirigida por Paulo Mendes, opera na área da produção e comercialização de todo o género de detergentes líquidos, tanto de consumo doméstico como industrial.^{2,3}



Figura 1 – Fachada da Mistolin – Produtos de Limpeza Lda, na Zona Industrial de Vagos.²

Apresentou a sua primeira gama de produtos em 1997, tendo como clientes alvo as mulheres portuguesas “donas de casa”. Desta forma, os primeiros produtos comercializados em Portugal foram lixívia, tira-gorduras e detergentes lava-tudo.³

Hoje em dia os produtos de uso doméstico da Mistolin estão direcionados para utilização em cozinhas, casas de banho, automóveis, isto é em várias superfícies, e ainda em roupas de diferentes tipos e em higiene pessoal. Possui seis marcas próprias e produz igualmente linhas brancas para marcas de distribuidor.³

Em 2004 apostaram na produção de detergentes qualificados para uso na indústria, no comércio e nos serviços, muito particularmente no designado canal HORECA (acrónimo para Hotéis, Cafés e Restaurantes). A Mistolin fabrica produtos para uma larga gama de indústrias, nomeadamente indústria agroalimentar, pavimentos, automóveis, construção, WC, higiene pessoal e lavandaria.³

No ano de 2008 expandiram a sua atuação para a área dos serviços, passando a fornecer assistência técnica e manutenção periódica a produtos e equipamentos. Passou também a ser uma empresa certificada na implementação do sistema HACCP em outras empresas.³

É uma empresa certificada em Sistema de Gestão de Qualidade pela NP EN ISO 9001:2008 e aguarda certificação em Ambiente pela NP EN ISO 14001:2004, Segurança pela OSHAS 180001:2007 e Responsabilidade Social pela SA 80000:2008.³

Apesar de estar sediada em Portugal mantém filiais pelo mundo, mais especificamente em Espanha, Marrocos e Moçambique e exporta cerca de 40% de toda a produção.^{2,3}

No que diz respeito à produção anual de detergentes, é superior a 9.736 milhões de kg por ano e, no ano de 2011, as vendas foram superiores a 10.000.000€. ^{2,3}

3. Parâmetros críticos da lavagem industrial:

3.1.Detergentes e ingredientes de um detergente

O primeiro composto químico utilizado pelo Homem com a função de lavar foi água, no entanto, desde cedo que os povos de civilizações antigas perceberam que a água não tem efeito na maioria das sujidades. Quimicamente, a água é uma substância polar, servindo como solvente apenas para substâncias também elas polares. Desta forma, desde há milhares de anos que se usam produtos que facilitem e melhorem o processo de limpeza de fibras e tecidos.

Existem várias teorias acerca do local de origem do primeiro detergente, o sabão, no entanto a primeira referência aparece na Mesopotâmia (atual Iraque), a cerca de 2800 a.C., onde o sabão era produzido usando óleo derivado de uma planta do mesmo género da canela (*Cinnamomum cassia* (L.) J.Presl).^{1,4-6} Contudo, perde-se na história o momento a partir do qual se começou a produzir sabão derivado de óleos e gorduras animais.

Esta prática manteve-se até ao ano de 1916, em plena 1ª Guerra Mundial, quando as matérias-primas começaram a escassear. Assim, surgiu a necessidade de desenvolver o primeiro detergente sintético, proeza conseguida por cientistas alemães.^{1,4} A colossal explosão industrial nesta área começou por volta de 1940, nos Estados Unidos da América (EUA), com a produção dos primeiros detergentes sintéticos de sulfonatos e fosfatos, combinados com um agente quelante.^{4,6}

Desde então, uma enorme variedade de detergentes surgiu no mercado. Os seus objetivos são tão diversos como a limpeza de loiças, roupas, pavimentos, superfícies e também limpeza pessoal: cabelo, corpo, rosto e zonas íntimas.¹

Para perceber como funciona um detergente devemos analisar os compostos químicos que o compõe, que muitas vezes chegam a ser cerca de 20 diferentes, no caso de fórmulas mais complexas. É também fundamental perceber como estes interagem e quais os mecanismos que utilizam para eliminar a sujidade.

3.1.1. Tensioativos

O tensioativo (do inglês “*surfactant*” que provém da contração da expressão “*surface active agent*”)^{1,7} tem o papel mais importante no processo de lavagem, ultrapassando os restantes componentes (Figura 2).⁵ Atualmente é mais comum usar a combinação de vários tensioativos com diferentes funcionalidades específicas, sejam elas em relação à sujidade, ao tipo de água ou ao tipo de fibra e tecido.⁴

Não obstante, os tensioativos têm de promover três processos diferentes: 1) melhorar a capacidade de molhar da água, que é o solvente principal; 2) soltar e remover a sujidade particulada durante o processo de lavagem; e 3) emulsificar, solubilizar e suspender gorduras e partículas na solução de lavagem.⁴

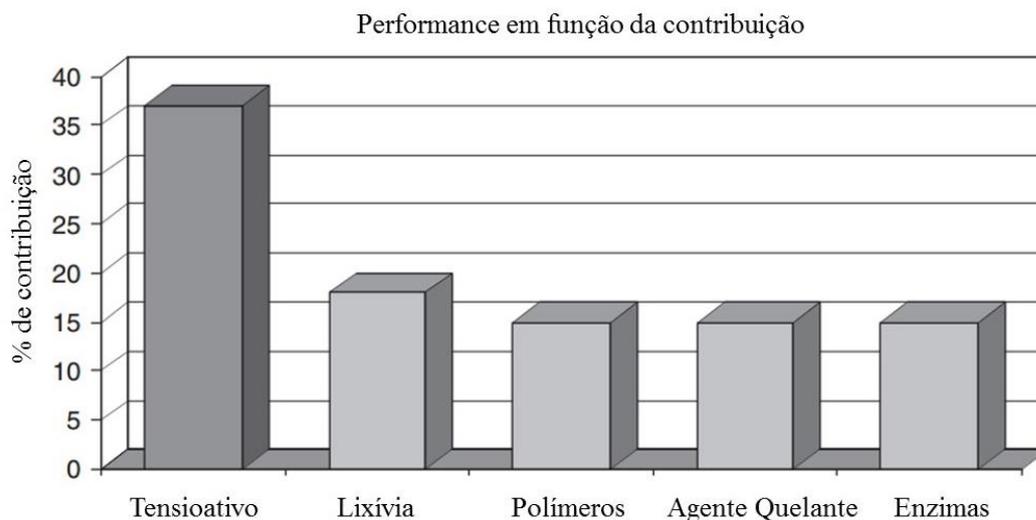


Figura 2- Contribuição dos diferentes ingredientes no desempenho total de um detergente.⁸

Em termos estruturais, são moléculas heterogêneas, também designadas por anfipáticas, (Figura 3), constituídas por duas “partes”:

- Uma parte hidrofóbica, por norma uma relativamente longa cadeia constituída apenas por átomos de carbono e hidrogénio, normalmente chamado de grupo alquilo.^{1,9} Usualmente a performance do tensoativo está diretamente ligada ao comprimento desta cadeia.¹⁰
- Uma parte hidrofílica, que é a parte responsável pela solubilização no meio aquoso, que concede a carga à molécula e, conseqüentemente, classifica o tensoativo.^{1,9}



Figura 3 – Esquema elucidativo da natureza heterogênea de um tensoativo. A fração laranja da molécula é responsável pela carga que a molécula apresenta ou não.⁶

Desta forma, os tensoativos podem ser separados em quatro grandes grupos: aniônicos, catiónicos, não-iônicos e anfotéricos. Cada um deles será abordado de seguida, sendo que os utilizados neste projeto foram os não-iônicos.^{1,4,9,10}

Tensoativos Aniônicos

A maioria dos detergentes contém grandes quantidades de tensoativos aniônicos graças à sua boa performance e baixo custo de produção.^{1,4,9,11}

Os tensoativos aniônicos apresentam carga negativa na parte hidrofílica da molécula. Esta carga pode ser fornecida por vários grupos: carboxilato ($C_nH_{2n+1}COO^- X^+$), sulfato ($C_nH_{2n+1}OSO_3^- X^+$), fosfato ($C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^- X^+$) e sulfonato ($C_nH_{2n+1}SO_3^- X^+$).^{4,9} Os diferentes grupos apresentam diferente resistência à hidrólise, sendo os sulfatos os mais suscetíveis e os sulfonatos os mais estáveis.¹ A ótima performance do tensoativo é conseguida com cadeias lineares de $n = 12$ a 16 átomos de carbono. Um menor número de ramificações torna estas moléculas mais degradáveis.^{1,4,7,9}

A grande desvantagem destes tensoativos é a extrema sensibilidade à dureza da água que apresentam, uma vez que a sua fração negativa reage com os iões de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) e é neutralizada.⁴

O primeiro detergente conhecido, o sabão (Figura 4), é um tensoativo aniônico natural que consiste no sal metálico, normalmente de sódio (Na^+), de vários ácidos gordos derivados

de gorduras animais ou vegetais, mais especificamente sais dos ácidos palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$), esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) e oleico ($C_{18:1 \text{ cis } \Delta^9}H_{34}O_2$).^{1,12}

Embora fosse largamente usado até 1950,¹⁰ o sabão apresenta várias desvantagens que o tornaram ultrapassado: sensibilidade à dureza da água, incrustação de metais nas fibras, descoloração dos tecidos, entre outras.^{7,10,12}

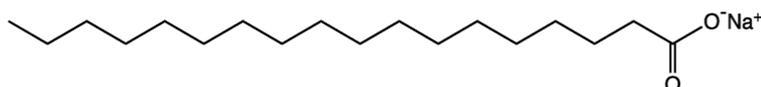


Figura 4 – Estrutura bond-line de uma molécula de sabão, com base no ácido esteárico.

Por volta dos anos 50, o sabão foi substituído pelos sulfonatos de alquil-benzeno ramificados. No entanto, também estes foram rapidamente substituídos pelos de cadeia linear, ou LABS (Figura 5, do inglês “*Linear Alkyl benzene Sulphonates*”).^{1,7,10,12}

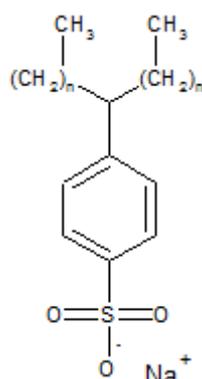


Figura 5 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de LABS, em que $n = C_{10-14}$.⁵

A importância da cadeia ser linear é simples: as cadeias ramificadas são mais difíceis de degradar enzimaticamente pelos microrganismos responsáveis pelo tratamento de águas residuais, ao passo que as lineares são facilmente degradáveis e, desta forma, os LABS de cadeias lineares são mais biodegradáveis que os LABS de cadeias ramificadas.^{7,10} Estes tensoativos tornaram-se extremamente populares graças às excelentes propriedades detergentes que proporcionam, à estabilidade que apresentam, tanto em condições ácidas como básicas, e por apresentarem uma boa relação produção-preço.¹³

Em várias circunstâncias, os LABS são usados em combinação com um sulfato, mais precisamente com um Sulfato de Alquilo (*Alcohol Ether Sulfate*),¹³ e noutros casos com um *Alkyl Ethoxy Ether Sulfate*, para reduzir a precipitação do LABS em águas de dureza elevada.⁷

Cerca de uma década depois, surgiram os sulfonatos de alquilo (do inglês “*Alkyl Sulphonates*”), normalmente combinados com Na^+ e por isso muitas vezes chamados de SAS, sendo o último S de *Sodium* (Figura 6).⁹ As suas propriedades são em tudo semelhantes às dos LABS, podendo ser usados em sua substituição, sendo que a performance máxima é obtida com C_{16-18} .^{5,10}

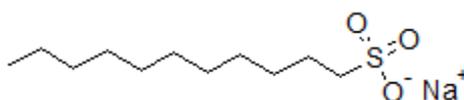


Figura 6 - Representação genérica da estrutura de uma molécula de SAS.

Por volta do ano de 2000, o grupo de investigação de Cripe da multinacional americana *Procter & Gamble*, com o objetivo de ultrapassar a precipitação do LABS em águas de dureza elevada, formulou uma mistura de sulfatos de álcool metilados a meio da cadeia hidrofóbica, os quais designou por “*Highly Soluble Alcohol Sulfates*” (Figura 7), e que em português podemos dizer que são sulfatos de álcool altamente solúveis

Estes compostos permitem o uso de cadeias hidrofóbicas até C_{17} , apresentam melhor atividade superficial e são muito tolerantes à presença de iões Ca^{2+} .¹⁴⁻¹⁶

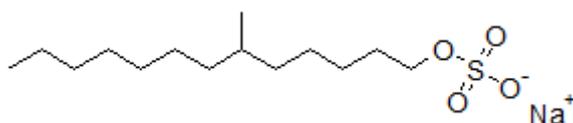


Figura 7 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de HLAS.⁵

Um outro grupo de investigação da *Procter & Gamble*, Scheibel *et al*, no ano de 2003, desenvolveu um novo conjunto de tensoativos aniónicos: os sulfonatos de alquil-benzeno de cadeia linear modificada, (do inglês, “*Modified Linear Alkyl benzene Sulphonates*”). Neste caso, a cadeia hidrofóbica mantém um reduzido número de carbonos (10 a 13) mas apresenta uma maior solubilidade quando comparada com os LABS.^{17,18}

Após alguns testes, o grupo de investigação de Cavelli concluiu ainda que estas moléculas são degradadas mais facilmente do que a maioria dos LABS utilizados.¹⁹

Tensioativos Catiônicos

Os tensioativos catiônicos apresentam carga positiva na parte hidrofílica da molécula, que resulta da protonação do átomo de nitrogénio existente nesta classe de tensioativos.^{1,4,7}

Em geral, os mais comuns desta categoria são os sais quaternários de amónio, ou QUATS (Figura 8, do inglês “*Quaternary Ammonium Compounds*”).^{6,9}

Os QUATS apresentam baixa solubilidade e podem ser adsorvidos às fibras e, desta forma, embutir aos tecidos várias características interessantes: propriedades antiestáticas, propriedades amaciantes (ficam adsorvidos às fibras dando uma sensação de maciez ao toque) e hidrofobicidade.^{1,4,6,7,13} Graças a estas propriedades e ainda às capacidades antiestáticas que promovem, são também usados como amaciadores de cabelo.^{1,7,9}

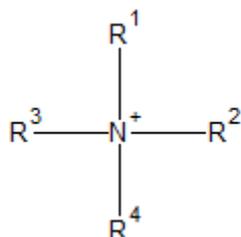


Figura 8 – Projeção de Fisher da estrutura geral de um QUAT.^{1,7}

Os tensioativos catiônicos mais comuns dentro do grupo dos QUATS são o cloreto de dialquildimetilamónio (do inglês, *dialkyl dimethyl ammonium chloride*, estrutura representada na Figura 9, parte (a)) e o cloreto de dodeciltrimetilamónio (do inglês, *dodecyl trimethyl ammonium chloride*, estrutura representada na Figura 9, parte (b)), que apresenta uma cadeia carbonada com 12 carbonos e três grupos metilo ligados ao átomo de nitrogénio.^{1,4,7,9}

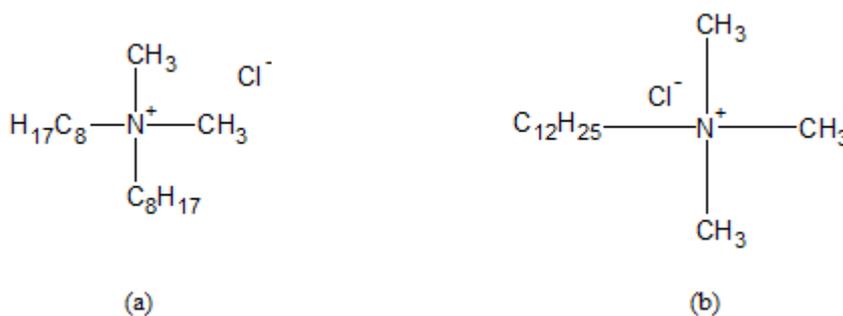


Figura 9 - Projeções de Fisher de moléculas gerais do cloreto de dialquildimetilamónio (a) e do cloreto de dodeciltrimetilamónio. (b).¹

Uma característica muito apreciada dos QUATS é apresentarem propriedades biocidas,^{7,9,10} ou seja, provocam a morte de bactérias, por diversos mecanismos.

São especialmente eficientes contra bactérias Gram positivas.¹ Apesar de não ser totalmente conhecido o mecanismo de ação dos biocidas, dentro dos quais se incluem os QUATS, pensa-se que a maior suscetibilidade destas bactérias deriva do facto de não possuírem parede celular externa a proteger a camada de peptidoglicano. Assim, os biocidas atravessam a camada de peptidoglicano e, uma vez que a membrana plasmática não serve como barreira a estes compostos, os mesmos entram para o citoplasma provocando a morte celular.^{20,21}

Os ésteres de QUATS são um novo tipo de tensoativos, amigos do ambiente, usado em substituição dos QUATS dialquilo.^{7,10}

Tensoativos Não-iónicos

Os tensoativos não-iónicos não ionizam em solução e por esse motivo não apresentam qualquer tipo de carga.⁴ Uma vez que não ionizam, apresentam a vantagem de serem pouco sensíveis à dureza da água.^{1,4,7,22} Existem várias subclasses de tensoativos não-iónicos, sendo os mais usados os Álcoois Etoxilados, representados na Figura 10.^{1,9}

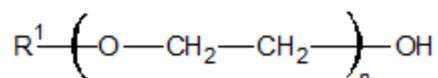


Figura 10 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de AE. Por norma, para um bom desempenho: R = 12 a 14 e n = 7-8, mas pode variar.^{1,7,13,22}

Os AE's são sintetizados pela reação entre um ácido gordo e o óxido de etileno (EO, do inglês, *Ethylene Oxide*), chamada de etoxilação. Esta síntese é feita em reatores descontínuos, onde se procede à mistura dos substratos com o catalisador da reação, o hidróxido de potássio.^{9,10}

Ao contrário da maioria dos tensoativos, nos quais o volume ocupado pela parte hidrofóbica é muito superior ao ocupado pela parte hidrofílica da molécula, nos tensoativos não-iónicos as duas partes da molécula tem aproximadamente o mesmo volume e por vezes a parte polar da molécula é mais volumosa que a zona apolar.²³ Por este motivo, muitos autores consideram os tensoativos não-iónicos como polímeros, tratando-os como tal.²³

Como o resultado da etoxilação é uma mistura de álcoois etoxilados com uma média de 7 unidades de EO, o grau da sua solubilidade em água pode ser calculado e regulado pelo

Balço Hidrofílico-Lipofílico (HLB, do inglês, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*), sendo que

$$HLB = \frac{E}{5}$$

onde E corresponde à percentagem molar do grupo hidrofílico da molécula.^{1,9,10}

Um valor de HLB alto indica boa solubilidade em água; um valor de HLB baixo indica baixa solubilidade em água mas boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos usados em laboratório.⁹

Apesar de a solubilidade depender, em parte, do HLB, estas moléculas apresentam propriedades anómalas de solubilidade em água: numa determinada gama de temperatura apresentam o chamado *Cloud Point* (CP) A esta temperatura, as moléculas de tensoativo deixam de ser solúveis em água e a mistura deixa de ser homogénea passando a apresentar uma aparência semelhante a uma nuvem, resultado da desidratação da cadeia de óxidos de polietileno.^{1,9} O contínuo aquecimento da solução aquosa leva à separação efetiva da mesma em duas fases, uma fase orgânica em cima e uma fase aquosa, em baixo.^{1,9}

O valor do CP depende de uma serie de fatores, tais como o tamanho da cadeia de AE, a existência de eletrólitos em solução e a própria concentração do detergente.⁹ O fator de importância deste valor é que os tensoativos não-iônicos apresentam máxima capacidade de diminuir a tensão superficial perto do valor do CP, sendo que se pode afirmar que este valor poderá indicar um valor de temperatura ótima para a sua utilização.⁹

A viscosidade dos tensoativos não-iônicos depende em larga escala da concentração dos mesmos, aumentando gradualmente com o aumento da concentração. A uma determinada concentração, designada por concentração crítica e que depende do tamanho da cadeia de AE, a viscosidade pode alterar rapidamente para uma viscosidade semelhante a gel, graças ao aparecimento de uma estrutura do tipo cristalina hexagonal líquida. Em alguns casos a viscosidade pode chegar ao máximo, diminuindo de seguida graças à formação de estruturas de fase lamelar.⁹

A grande vantagem da utilização dos AE's é serem compatíveis com todos os outros tensoativos, particularmente com os aniônicos,^{1,4,7,22} sendo reportado que exercem uma espécie de efeito compensatório às características dos aniônicos.¹

São muito estáveis, no entanto existe a possibilidade de oxidação, e conseqüente clivagem das ligações éter. Esta degradação pode acontecer desde que exista oxigénio no meio e

possibilidade de formar o radical oxigénio.¹ Assim, quando sintetizados, devem ser armazenados em ambientes escuros, com temperatura baixa e mínimo contacto com o ar.¹

No que diz respeito à toxicidade aquática, o grupo de Belanger *et al*, em 2006, fez um estudo na Europa e América do Norte, concluindo que os riscos dos AE's para ambientes aquáticos eram baixos.²⁴

Novos grupos de investigação dedicam-se a desenvolver os mais diferentes derivados dos AE's, como é o caso dos Metil Éster Etoxilados (Figura 11, MEE, do inglês, *Methyl Ester Ethoxylates*), patenteados em 2007, e que demonstraram capacidade de remoção de sujidade idêntica aos AE's mas biodegradabilidade superior.²⁵

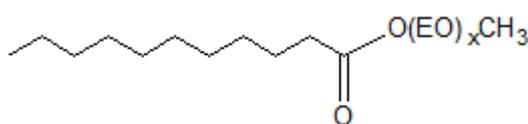


Figura 11 – Representação genérica da estrutura de uma molécula de um MEE. EO corresponde ao óxido de etileno (do inglês, *Ethylene Oxide*).^{1,7}

Outra classe de tensoativos não-iónicos são os polímeros em bloco de EO e os polímeros em bloco de Óxido de Propileno (PO, do inglês *Propylene Oxide*), doravante designados por Polímeros EO/PO, representados genericamente na Figura 12.^{1,4,7}

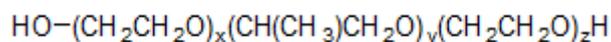


Figura 12 – Fórmula química condensada genérica de um polímero EO/PO.¹

Estes polímeros EO/PO têm demonstrado ser eficientes na remoção de manchas e nódoas de óleo das fibras.⁷ Para além desta propriedade, graças à sua suavidade com a pele e ainda à capacidade espessante que apresentam, são largamente usados na indústria cosmética.¹

Recentemente, existe um interesse nos tensoativos com base em açúcares, os chamados Alquilpoliglicosídeos (Figura 13, do inglês, *Alkylpolyglycoside*).^{1,7,9,10}

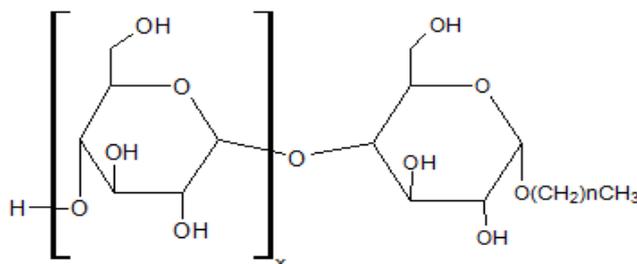


Figura 13 – Projeção de Haworth de um APG genérico, sendo que a performance máxima é obtida com $n = 12$ e $x = 1,5$ a $2,5$.^{1,7}

Os alquilpoliglicosídeos são sintetizados pela alquilação de resíduos de glucose (cadeias curtas, normalmente 1,5 resíduos) de polissacarídeos como o amido¹. Como é comum nos açúcares, existe um vasto número de possibilidades, graças às diferentes configurações que as moléculas de açúcar podem tomar: glucopiranosídeos (α e β) e glucofuranosídeos (α e β) e, desta forma, os produtos industriais feitos com estas moléculas são uma mistura de todas elas.¹

Nestes compostos, os numerosos grupos hidroxilo aumentam a solubilidade em água e o CP apresenta um valor mais elevado, normalmente acima dos 100 °C.¹

Como seria de esperar, apresentam biodegradabilidade excelente.^{1,7,10,26}

Atualmente, a investigação na área dos tensioativos não-iônicos foca-se mais na procura de novas matérias-primas, de preferência naturais, para a síntese dos tensioativos não-iônicos.²⁷⁻²⁹

Outras classes de tensioativos não-iônicos compreendem os ésteres, as alcano-amidas e os óxidos de aminas.^{1,4}

Tensioativos Anfotéricos

Os tensioativos anfotéricos, também designados de zwitteriônicos, são caracterizados por serem duplamente carregados, mais precisamente por apresentarem uma carga positiva numa zona da molécula e uma carga negativa em outra parte da molécula.^{1,4,7,9}

A principal característica de um tensioativo anfotérico é a sua dependência do pH da solução.^{1,4,7,9} Em soluções de pH ácido, a molécula adquire carga positiva e comporta-se como um tensioativo catiónico; em soluções de pH básico, a molécula adquire carga negativa e comporta-se como um tensioativo aniónico.⁴

Apresentam um ponto isoelétrico, um pH ao qual apresentam carga nula. Neste ponto, apresentam características semelhantes a um tensioativo não-iônico.⁴

Alguns exemplos destes compostos (Figura 14) são os *N*-alquilo aminoácidos,^{1,4} como por exemplo o glicinato *N*-cocoyl de sódio, o ácido alquil aminopropionico, e as acilo etilenodiaminas, sendo esta classe de tensioativos mais usada em produtos de cuidado pessoal e champô para bebés.¹

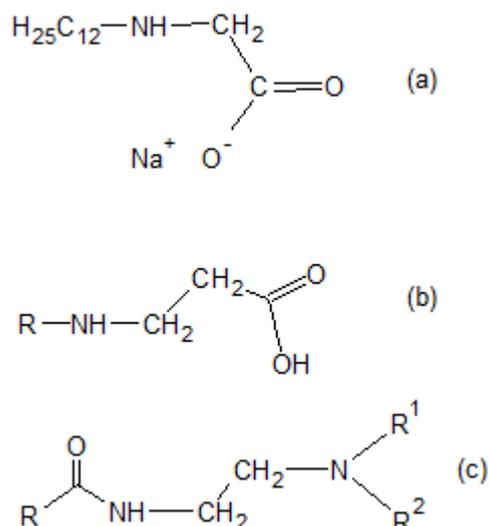


Figura 14 – Estruturas genéricas de três tensoativos anfotéricos: glicinato *N*-cocoyl de sódio (a), ácido aminopropionico (b) e acil etilenodiaminas (c).¹

Outra classe de tensoativos anfotéricos são as betaínas, mais precisamente as alquilbetaínas (Figura 15).^{1,10}

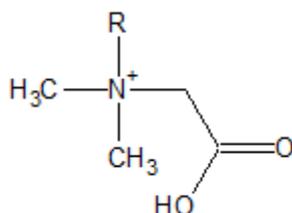


Figura 15 – Estrutura genérica de uma alquilbetaína. $\text{R} = \text{C}_{12}-\text{C}_{18}$.^{1,10}

As betaínas são motivo de controvérsia no que diz respeito à sua classificação uma vez que nunca exibem apenas carga negativa e desta forma não são verdadeiros compostos zwitterionicos.¹

A sua carga positiva é constante e provém do átomo de nitrogénio, ao passo que a carga negativa pode advir de diferentes grupos: carboxilato (o mais comum), sulfato ou fosfato.¹

Como são especialmente suaves para a pele, apresentando excelentes propriedades dermatológicas, bons emulsificantes e capacidade de produzir bastante espuma, são extensamente usados em detergentes líquidos para a lavagem de loiça e produtos de higiene pessoal, tais como géis de banho, sabonetes líquidos e champôs. Apesar destas vantagens para a saúde humana, apresentam um custo de produção muito elevado, pelo que, por norma, são usados em combinação com outros tensoativos, particularmente com os aniônicos.^{1,9,10}

3.1.2. Agentes quelantes:

Os agentes quelantes, designados em inglês por *Builders*, são bastante difíceis de definir, uma vez que as funções que desempenham num detergente são diversas.¹ Genericamente, podemos dizer que os agentes quelantes funcionam como “ajudantes” dos tensoativos, promovendo e auxiliando o processo de limpeza.^{1,4,7,10}

Existem vários tipos de agentes quelantes e várias maneiras de funcionamento dos mesmos, no entanto, devem promover os seguintes processos:^{4,7}

- Diminuir a dureza da água (“remover” Ca^{2+} e Mg^{2+});
- Aumentar a eficiência dos tensoativos no geral;
- Ajudar os tensoativos a remover sujidade particulada das fibras;
- Aumentar o pH do detergente para um pH alcalino e funcionar como tampão;
- Dispersar e suspender partículas para que não se possam depositar novamente nos tecidos e fibras.

De seguida serão discutidos os agentes quelantes mais comuns, classificando-os de acordo com a maneira como operam.

Precipitação:

Um agente quelante de precipitação remove os iões responsáveis pela dureza da água através da formação de um composto insolúvel que precipita.⁴ São exemplos desta classe os carbonatos de sódio e os silicatos de sódio.^{4,10,13}

Uma das desvantagens dos carbonatos é poderem levar à incrustação dos precipitados nos tecidos, ao passo que os silicatos apresentam a vantagem de formar um filme protetor na máquina de lavar que previne a corrosão das peças.¹³

Sequestração ou Complexação:

Um agente quelante de sequestração remove os iões responsáveis pela dureza da água através da complexação ou sequestração dos iões formando complexos solúveis.¹³

São exemplos desta classe o tripolifosfato de sódio, o ácido nitrilotriacético (NTA) e o ácido cítrico (ou citrato), representados na Figura 16.^{4,10}

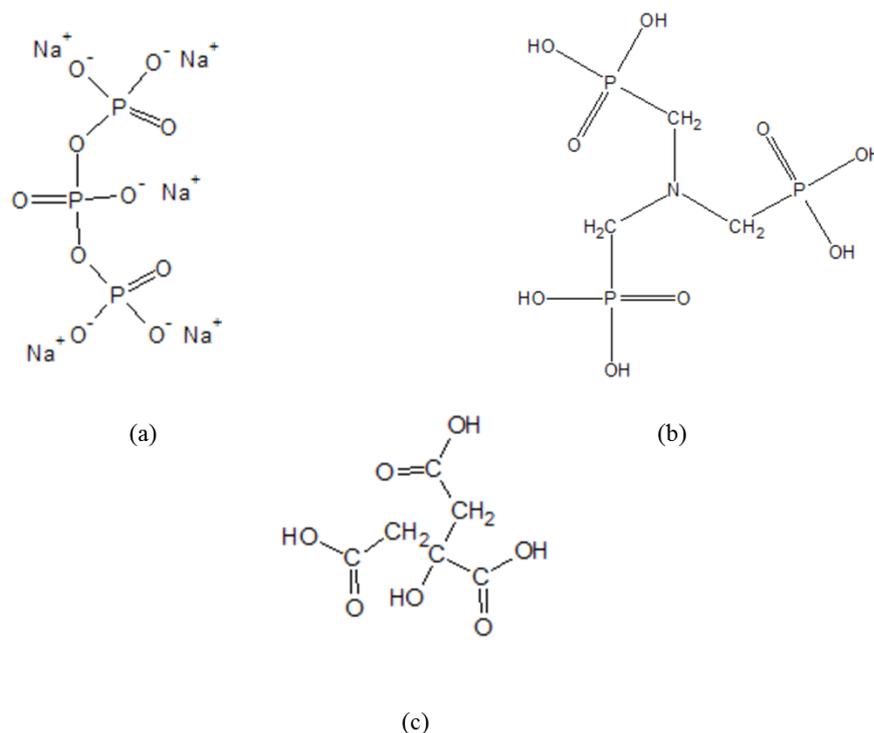


Figura 16 – Estruturas químicas do ácido tripolifosfato (a), do NTA (b) e do ácido cítrico (c).¹⁰

Os fosfatos são, sem dúvida, os agentes mais eficazes, combinando a alta eficiência com o baixo custo de produção e a baixa toxicidade para o utilizador. No entanto, graças à elevada eutrofização que provocam em ambientes aquáticos, foram restringidos legalmente em alguns países, como por exemplo na Alemanha, desde 1970.^{10,13}

Portugal está ao abrigo do Regulamento (EU) n.º 259/2012 do Parlamento Europeu e do Conselho que altera o Regulamento (CE) n.º 648/2004 no que se refere à utilização de fosfatos e outros compostos fosforados em detergentes para a roupa e para máquinas de lavar loiça destinados aos consumidores. No regulamento é expresso que não serão colocados no mercado detergentes cujo teor total de fósforo seja igual ou superior a 0,5 gramas na quantidade recomendada de detergente a usar no ciclo de uma lavagem.³⁰

Um dos maiores substitutos do tripolifosfato de sódio é o ácido cítrico.^{7,10,12}

Outro composto muito usado em substituição do tripolifosfato é o NTA que apresenta boa capacidade de ligação aos iões de cálcio, como podemos verificar na Figura 17.⁷

No entanto, graças à alta toxicidade para organismos aquáticos e ainda à sua capacidade de mobilização de metais pesados (altamente tóxicos para animais e humanos), existentes nos recipientes onde são armazenados, foram banidos de vários países, como a Suíça e os Estados Unidos da América.⁷

Na Europa, o uso de NTA em detergentes deixa-os não elegíveis para o EU EcoLabel.⁷

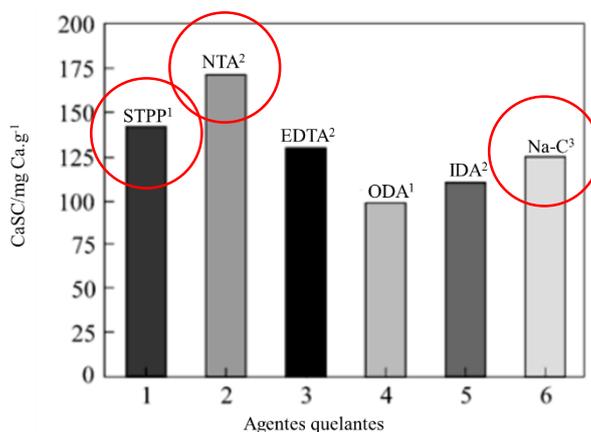


Figura 17 – Comparação entre a capacidade de sequestração de Ca^{2+} (CaSC) de vários agentes quelantes. Dentro dos círculos vermelhos: STPP = Tripolifosfato de Sódio; NTA = Ácido Nitrilotriacético; Na-C = Citrato, (¹- pH = 10, 25 °C; ² - pH = 9, 30 °C; ³- pH = 10, 30 °C).⁷

Troca Iônica:

Um agente quelante de troca iônica remove os iões responsáveis pela dureza da água através da substituição destes iões por iões de sódio (Na^+).¹³

O exemplo mais relevante desta classe é o grupo dos zeólitos, também chamados de “crivos moleculares”.¹⁰

Os zeólitos (Figura 18) são pequenas partículas minerais, com cerca de 4 μm , insolúveis em água, que apresentam micróporos de tamanhos bem definidos.^{10,12} O tipo mais comum é o zeólito A, cujos poros funcionam tal como uma jaula, com o tamanho ideal para aprisionar os iões cálcio (Ca^{2+}) presentes na água. O zeólito liberta iões Na^+ que irão substituir os de cálcio.^{10,12,13}

As grandes desvantagens funcionais destas moléculas são a inaptidão para se ligarem a iões de Mg^{2+} e uma menor capacidade para a ligação aos iões Ca^{2+} , quando comparados com os tripolifosfatos.³¹ Além disto, como são insolúveis em água acabam por ser um resíduo sólido que é adicionado ao ambiente.¹³

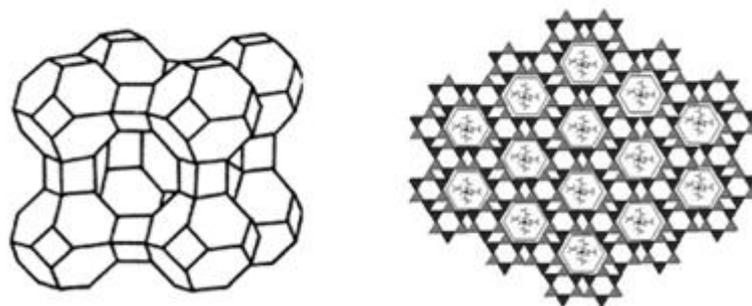


Figura 18 – Estrutura do Zeólito A. ^{12,32}

3.1.3. Agentes alcalinos

As agentes alcalinos são sais solúveis de metais alcalinos como Na e K,^{4,6,10} que melhoram a eficiência do processo de lavagem.¹⁰ Inicialmente, as matérias-primas usadas eram cinzas de plantas mas atualmente são feitas a larga escala por indústrias de produção de matérias-primas químicas.⁶

Os agentes alcalinos aumentam o pH da solução de lavagem e tornam tanto as fibras como as sujidades carregadas negativamente pelo que se repelem mutuamente, facilitando a lavagem.¹⁰

Para além desta finalidade, os agentes alcalinos promoviam a precipitação dos iões responsáveis pela dureza da água,¹⁰ contudo nos tempos atuais podem ser combinados com agentes quelantes para este fim.¹⁰

Alguns exemplos desta classe de ingredientes são os carbonatos de sódio e os silicatos de sódio, já referidos nos agentes quelantes de precipitação.⁴

Presentemente, o termo “alcalino” refere-se a um agente que é básico, ou seja o oposto de um ácido e os agentes usados como agentes alcalinos são hidróxido de sódio, também chamado de soda cáustica, e hidróxido de potássio, também designado por potassa cáustica.⁶

3.1.4. Agentes oxidantes

É praticamente impossível remover sujidades, nódoas e manchas coloridas de tecidos e fibras usando unicamente tensioativos. Portanto, a maioria dos detergentes contém até 25% de agentes oxidantes, comumente designados por lixívias.^{1,12}

O intuito destes compostos é branquear por oxidação química, sendo que para tal atuam oxidando ou decompondo os sistemas cromóforos existentes nas sujidades e manchas que aderem às fibras e tecidos.¹⁰

Não obstante, um agente oxidante pode também tornar certas sujidades mais solúveis em água e por isso mais suscetíveis à solubilização pelos tensioativos. Normalmente este efeito é alcançado pela inclusão de compostos polares nas moléculas que compõem a sujidade.¹

Um agente oxidante pode ter como base cloro ou oxigénio, sendo que podem ser usados consecutivamente ou consoante o tipo de roupa.¹²

Clorados

O primeiro uso de hipoclorito como agente branqueador de lavagem de roupa ocorreu em França, em 1785, impulsionado pelo cientista Claude Berthollet. Berthollet descobriu que o gás de cloro podia branquear linho e expôs a sua descoberta à Academia Francesa de Ciências.¹ Como o gás de cloro era altamente inseguro para a saúde dos trabalhadores que o empregavam foi rapidamente substituído pelo uso de soluções de hipoclorito.¹

Em meio alcalino, o hipoclorito é convertido no seu anião, como exemplifica a Figura 19:

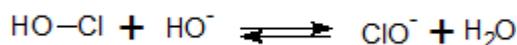


Figura 19 – Reação de formação do anião hipoclorito.¹⁰

Normalmente a fonte de hipoclorito ativo é uma solução de hipoclorito de sódio.^{1,10}

Existem algumas vantagens do uso de hipoclorito: é eficiente na oxidação de manchas mesmo a baixas temperaturas e é capaz de promover a desinfeção dos tecidos, mesmo a baixas concentrações.^{1,10}

Todavia, o hipoclorito apresenta determinados inconvenientes: tem de ser adicionado ao ciclo de lavagem em separado ao passo que outros agentes oxidantes do grupo dos oxigenados podem ser incorporado diretamente no detergente; uma dosagem incorreta de hipoclorito pode provocar danos permanentes às roupas e tecidos, nomeadamente em roupas

de cor; apresentam menor estabilidade de armazenamento uma vez que o hipoclorito pode ser decomposto pela luz solar e reagir com metais pesados que sejam contaminantes dos recipientes onde são guardados, podendo provocar danos graves à saúde humana.¹⁰

Oxigenados

Na Europa, o agente oxidante mais utilizado é o perborato de sódio tetra hidratado ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$), Figura 20,^{10,12} apesar de existirem outros como o percarbonato de sódio ($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$).^{4,10} Os percarbonatos são usados em países cuja regulamentação baniu ou restringiu o uso de boro por questões ambientais.¹⁰

Estes compostos, também chamados de branqueadores de oxigénio (do inglês, “*oxygen bleach*”) existem tanto na forma sólida como na forma líquida.⁴

Os agentes oxidantes oxigenados são preferidos em relação aos clorados quando se trata da lavagem de tecidos e fibras com cor uma vez que são mais suaves.⁴

A alta temperatura, acima de 60 °C, o perborato é hidrolisado em água para formar peróxido de hidrogénio, oxidando as fibras e tecidos e, por consequência, as manchas e nódoas que estes apresentam.^{4,10,12} Quimicamente, o perborato de sódio mono hidratado apresenta maior conteúdo de oxigénio ativo do que o tetra hidratado, pelo que tem sido o predileto na utilização em detergentes.¹⁰

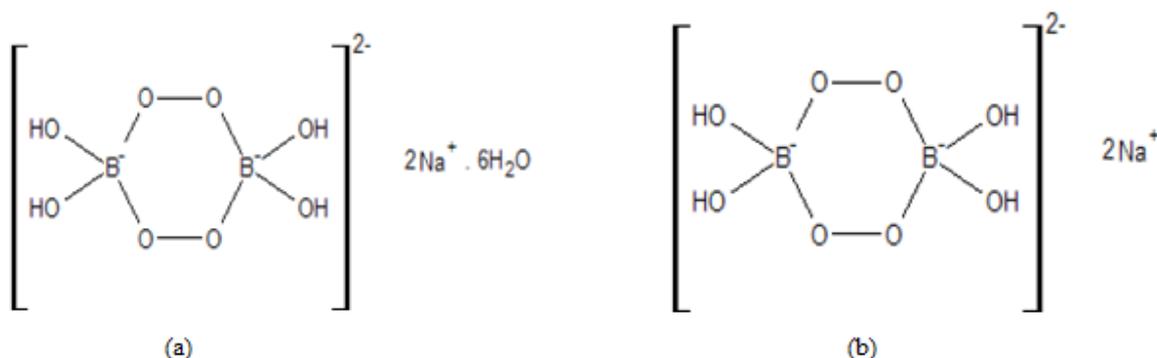


Figura 20 – Perborato de sódio tetra hidratado (a) e perborato de sódio mono hidratado (b) no estado cristalino. Como podemos ver pelas estruturas, o tetra hidratado é na realidade hexa hidratado e o mono hidratado é na realidade um sal anidro.¹⁰

A temperatura baixa (≤ 60 °C), é necessária a presença de ativadores que são habitualmente compostos acilados, como por exemplo o tetraacetileno diamina,^{10,12} representado de seguida na parte esquerda da Figura 21, e que reage com o peróxido de

hidrogénio e forma perácidos orgânicos, como por exemplo o ácido peracético, um agente oxidante mais eficiente que o próprio peróxido de hidrogénio.^{10,12}

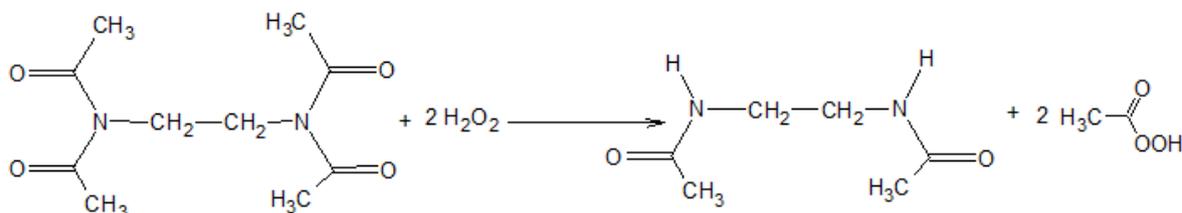


Figura 21 – Reação entre o tetraacetileno diamina e o peróxido de hidrogénio que dá origem a ácido peracético e a diacetileno diamina.¹²

Como estes agentes são sintetizados durante a própria lavagem, a sua concentração é baixa, não perdendo o seu potencial oxidante, e desta forma são menos agressivos para os corantes embutidos nas fibras em comparação com o hipoclorito.¹⁰

Para além de agentes oxidantes eficientes, estes compostos apresentam capacidade biocida, pelo que podem ser usados para higienizar os tecidos.¹⁰

3.1.5. Enzimas

As enzimas são muito populares na indústria dos detergentes⁴ uma vez que auxiliam na remoção de sujidade e partículas, normalmente de origem proteica mas não só.^{1,4,10}

Bioquimicamente, uma enzima é uma proteína, altamente específica, que funciona como catalisador de reações que ocorrem em sistemas biológicos. A atividade catalítica de uma enzima depende das estruturas secundárias, terciárias e quaternárias e, desta forma, a desnaturação que desfaz estas estruturas leva à perda da função da enzima. Este facto explica a sensibilidade que estas moléculas apresentam em relação ao pH, temperatura e outras características do meio em que se encontram.^{1,33}

As enzimas são específicas porque apresentam uma “cavidade” designada por centro ativo. Ao centro ativo liga-se o substrato, sendo que, por norma, cada centro ativo tem um substrato ou grupo de substratos específicos.³³

No que diz respeito à catálise, as enzimas são classificadas de acordo com os substratos que catalisam, pelo que, no contexto desta dissertação podemos falar de proteases, que clivam ligações proteicas; lipases, que catalisam a hidrólise de ligações lipídicas; amilases,

que clivam ligações entre resíduos de açúcares, em polímeros como a amilose e a amilopectina e as celulases, que clivam fibrilas de celulose.^{1,10,33,34}

O primeiro uso de enzimas em detergentes foi patenteado pelo cientista alemão Otto Röhm em 1913, no entanto, o seu uso inicial não vingou na indústria dos detergentes pois as enzimas eram extraídas de animais mortos e extremamente sensíveis a condições alcalinas e a agentes oxidantes.^{1,10,34} Somente em 1959 começaram a ser produzidas a larga escala, por fermentação com estirpes específicas de bactérias. A grande mudança ocorreu em 1962, quando a empresa Novozymes[®] disponibilizou a enzima alcalase, uma protease estável a pH entre 8 e 10.¹

Assim chegaram aos mercados os primeiros detergentes com enzimas: o Bio 40[®] na Suíça e o Biotex[®] (que continha alcalase, Figura 22) nos Países Baixos.^{1,10}



Figura 22 – Um dos primeiros detergentes com enzimas, produzido pela Kortman & Schulte, nos Países Baixos.³⁵

Desde meados de 1970 que as enzimas estão comercialmente disponíveis para o uso em detergentes, no entanto ainda muita investigação é feita neste campo seja na produção, na eficácia ou na estabilidade destas moléculas.^{1,10}

De forma que sejam apropriadas para o uso em detergentes, as enzimas devem cumprir os seguintes critérios:^{10,12,34}

- Atividade ótima a pH alcalino;
- Eficácia a baixa temperatura, entre 20° a 40°C;
- Estabilidade a alta temperatura, até 60°C;
- Estabilidade na presença de outros ingredientes: tensoativos, quelantes, oxidantes, tanto durante o armazenamento, como durante o uso;
- Especificidade “ampla”, degradação de vários tipos de sujidade.

Como seria de esperar, a partir de determinada temperatura e pH a eficácia das enzimas decresce, como podemos verificar na Figura 23. Este facto não é surpreendente uma vez que, como já foi referido, as enzimas catalisam reações que ocorrem em sistemas biológicos. Assim, estão “programadas” para funcionar de forma ótima nas condições típicas dos sistemas biológicos.³³

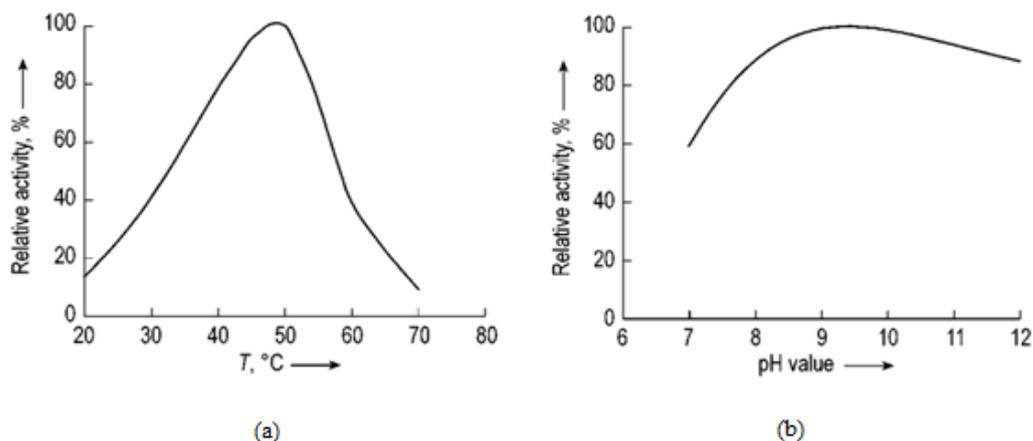


Figura 23 – Atividade da enzima savinase em função da temperatura (gráfico (a)) e em função do pH (gráfico (b)). A savinase é uma protease alcalina sintetizada por uma bactéria Bacillus, comercializada pela empresa Novozymes®.^{1,10}

As enzimas, ao quebrarem as ligações químicas existentes entre os compostos que constituem as nódoas, manchas e sujidades particuladas em pequenos monómeros, permitem que a sua solubilização e remoção por parte dos tensoativos e agentes oxidantes seja muito mais eficiente. Este processo de funcionamento está esquematizado na Figura 24. Como são agentes catalisadores, a concentração necessária para que funcionem é muito reduzida, cerca de 0,1% do peso total do detergente.¹

Na indústria dos detergentes podem ser usadas apenas um tipo de enzimas, por exemplo proteases, ou misturas contendo até 4 tipos de enzimas, proteases, amilases, lipases, celulases.^{4,10,12}

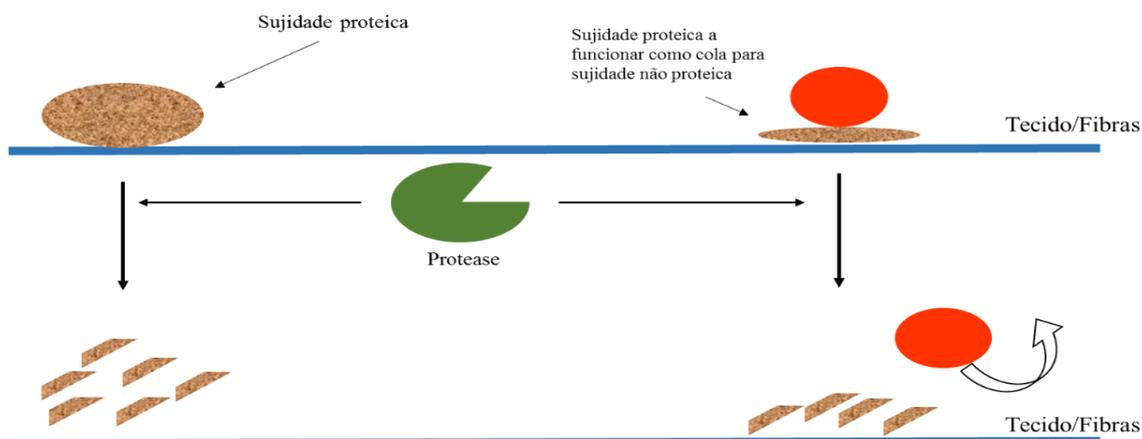


Figura 24 – Esquema de funcionamento de uma protease aplicada num detergente.¹

3.1.6. Polímeros e Agentes anti-redeposição

A principal característica exigida pelo consumidor ao utilizar um detergente é que a sujidade seja removida da superfície dos tecidos e fibras.¹⁰ As sujidades particuladas ficam dispersas na água de lavagem e, na situação ideal, não voltam a depositar-se à superfície dos tecidos.¹⁰

Contudo, num detergente mais simples, ou quando a dosagem de detergente é muito baixa para a sujidade em questão, pode ocorrer redeposição das partículas nos tecidos. Este processo começa a tornar-se ainda mais aparente depois da mesma peça sofrer vários ciclos de lavagem e começar a apresentar um aspeto desgastado e encardido.¹⁰

A prevenção deste processo pode ser largamente auxiliada pelo uso de polímeros e agentes que previnam o processo de redeposição.^{4,10}

Estes agentes funcionam ligando-se, não só às fibras mas também às partículas de sujidade, de forma irreversível e prevenindo a ligação entre ambos.^{4,10}

Os agentes anti-redeposição clássicos são derivados da celulose carboximetilada (do inglês, *Carboxymethyl Cellulose*, representada na Figura 25).^{4,10,22} No entanto estes polímeros só são eficientes em fibras que contenham celulose tais como algodão e misturas de algodão com fibras sintéticas.¹⁰

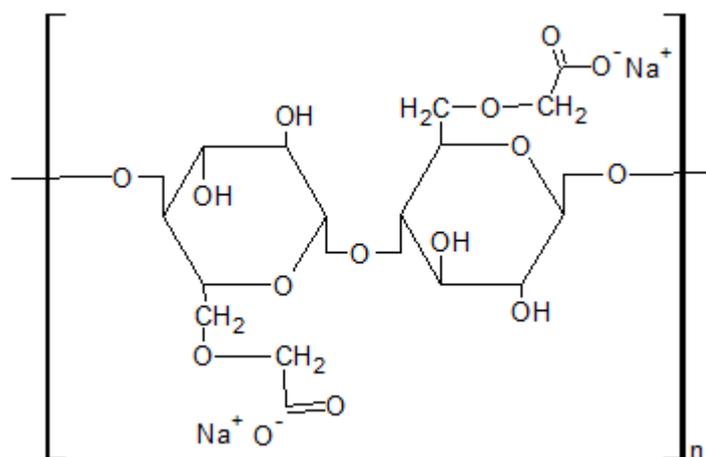


Figura 25 – Estrutura bond-line de uma molécula de celulose carboximetilada geral.¹⁰

Com um aumento da quantidade de tecidos feitos à base de fibras sintéticas intensifica-se a procura de novos polímeros: um exemplo é o polietilenoglicol, que demonstrou ser extremamente eficiente em fibras de poliéster e em misturas de poliéster-algodão.^{10,36,37}

No que diz respeito a polímeros que impedem a transferência de cor de uma peça para as outras peças, os mais comuns são a polivinilpirolidona, (do inglês, polyvinylpyrrolidone), e o óxido de *N*-polivinilpiridina.^{10,12}

O seu funcionamento é simples, ligam-se às moléculas dos corantes que se libertam dos tecidos e formam complexos muito estáveis com as mesmas e, desta forma, impedem a sua deposição noutras peças que estejam a ser lavadas, mantendo as roupas com uma aparência nova durante mais tempo.^{10,12}

3.1.7. Reguladores de espuma

Quimicamente, não há prova de que a espuma auxilie efetivamente o processo de limpeza, no entanto é um parâmetro estético que tem larga influência na opinião de um consumidor acerca do produto.¹

A quantidade e tipo de espuma que um consumidor espera é diferente de produto para produto, por exemplo ao usar um champô o consumidor espera obter uma espuma densa e cremosa, da mesma forma que espera que uma pasta dentífrica provoque uma espuma mais líquida e opaca.¹ Portanto, em certos produtos os consumidores associam a quantidade de espuma à limpeza efetuada.^{1,10}

Apesar desta ideia também se aplicar aos detergentes para lavagem de roupas e tecidos, e de se ter enraizado por várias gerações graças ao uso do sabão, já foi largamente ultrapassada na Europa, onde se usam máquinas de lavar de tambor com eixo horizontal.¹⁰ Nos EUA ainda se mantém o conceito, pelo que, ao invés de serem incorporados na fórmula dos detergentes agentes reguladores de espuma são incorporados intensificadores de espuma.^{4,10}

Todavia, uma vez que nos encontramos dentro do contexto Europeu, serão discutidos somente os reguladores de espuma.

No tipo de máquina de lavar empregue na Europa apenas pouca ou moderada espuma é permitida, pois uma quantidade excessiva de espuma pode bloquear o mecanismo de funcionamento da máquina, uma vez que interfere com o mecanismo de agitação, e pode comprometer o propósito final da lavagem, não permitindo fricção suficiente entre os tecidos e roupas e nem um contacto eficiente com a água de lavagem.^{1,12}

Os critérios aos quais um bom regulador de espuma deve obedecer são vários:¹

- Eficiência aceitável a baixa concentração;
- Eficiência numa gama larga de temperatura;
- Indiferença à dureza da água;
- Estabilidade no detergente onde vai ser aplicado;
- Boa relação valor/performance.

Por norma estes agentes são substâncias de superfície ativa, tal como os tensoativos, e pouco solúveis no detergente. Podem ser derivados de óleos e gorduras naturais, tal como o sabão, derivados do petróleo, como a parafina, ou derivados de silicone, como os siloxanos.^{1,10,12,22}

Atualmente os agentes mais comuns são o polidimetilsiloxano, também designado por dimetilsilicone e dimeticone, a sílica hidrofóbica e a parafina.^{1,10,12}

3.1.8. Inibidores de corrosão

Presentemente, a maioria das máquinas de lavar é feita com materiais resistentes à corrosão, por norma aço inoxidável, que é inerte à maioria dos produtos alcalinos. Todavia, para prevenir a corrosão são incorporados na fórmula dos detergentes de lavagem de roupa, compostos que inibem a corrosão das peças que constituem a máquina.¹⁰

O mais comum é o silicato de sódio, já discutido no capítulo 3.1.2, que forma, sobre as superfícies metálicas, uma fina película inerte e desta forma protege-as do ataque alcalino.^{4,10}

3.1.9. Branqueadores óticos

A roupa branca acabada de lavar apresenta, por definição, um certo tom amarelado^{10,12} que é o resultado da absorção parcial da radiação azul que chega ao tecido. Assim, a radiação refletida pelo tecido é parcialmente “defeituosa” na região azul do espectro.¹⁰

Os branqueadores óticos, também chamados de agentes branqueadores fluorescentes, FWA (do inglês, *Fluorescent Whitening Agents*), funcionam contrariando este “defeito”.^{10,38}

De forma simplificada são compostos orgânicos que absorvem radiação UV na zona dos 340 a 370 nm e a convertem em luz da gama do visível, no comprimento de onda da cor azul

(420 a 470 nm), como podemos observar na Figura 26.¹⁰ Desta forma acabam por compensar a ausência de radiação e a roupa parece mais branca e mais brilhante.^{10,12,38}

Os FWA's existentes para uso comercial derivam de 4 classes: estilbenos, distirilbifenilos, cumarinas e benzoxazoles, sendo as mais usadas das duas primeiras classes.^{10,12,38}

Na Figura 27 podemos examinar dois exemplos de FWA's, mais precisamente derivados do bifenilo (a) e do estilbeno (b).

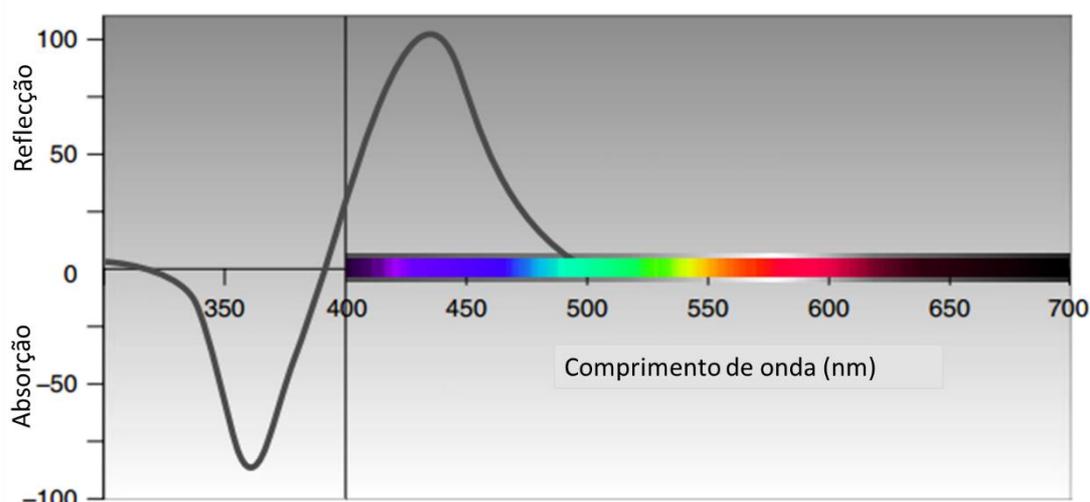


Figura 26 – Funcionamento dos FWA: absorção entre os 340 e os 370 nm; reflexão entre os 420 aos 470 nm.³⁸

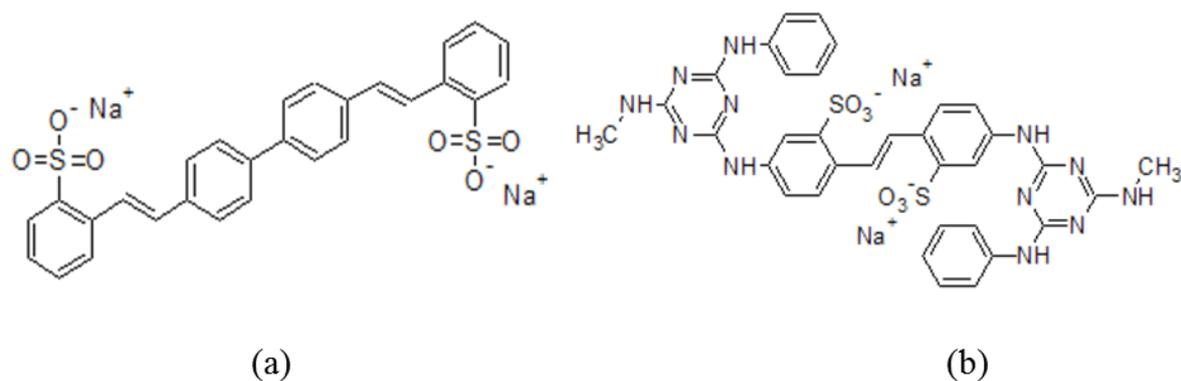


Figura 27 – Estrutura de dois FWA's: (a), derivado do bifenilo: Sal dissódico de 4,4'-di (2-sulfostiril) bifenilo; (b), derivado do estilbeno: Sal dissódico do ácido 4,4'-Bis [[6-anilino-4-(metilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2,2'-disulfônico.¹⁰

Quando se pretende fazer uso destes compostos em detergentes de lavanderia, os FWA's devem ser avaliados em dois momentos: antes de serem adsorvidos às fibras, mais precisamente na estabilidade e resistência no detergente; e depois de serem adsorvidos às fibras, mais precisamente na resistência química à luz, ao oxigênio e aos agentes oxidantes.¹⁰

3.1.10. Fragrância

Uma fragrância ou perfume é, quimicamente, um conjunto de compostos orgânicos voláteis, de estrutura e peso molecular muito variados.¹ Podemos afirmar que é o resultado de uma mistura entre vários terpenos e terpenoides, que são compostos naturais, sendo por isso constituintes dos óleos essenciais.³⁹

Perfumes e fragrâncias são incorporados na formulação dos detergentes de lavagem de roupa desde 1950.^{10,12}

A aplicação de um aroma num detergente tem vários intuitos: dissimular o aroma dos químicos usados para a formulação, embutir nos tecidos um aroma que os consumidores associem à limpeza e manter a roupa com um cheiro fresco e limpo durante mais tempo.^{10,12}

3.2. Temperatura e dureza da água

A água é o solvente principal de toda a lavagem, por isso dissolve o detergente e é o meio no qual as sujidades particuladas ficam dispersas.¹⁰

Tanto a temperatura como a dureza da água são fatores determinantes na lavagem, uma vez que influenciam as características físicas e químicas dos tensoativos, colocando em causa a performance do detergente.¹⁰

A temperatura da água é fulcral, pois um aumento da temperatura leva a um aumento da velocidade da maioria das reações químicas, incluindo as reações que ocorrem na lavagem das roupas.¹³

Apesar de a temperatura agilizar o processo, não é comum usar temperaturas acima dos 60-70°C uma vez que existem tipos de fibras que não são resistentes a temperaturas superiores a estas. Para além disso, do ponto de vista químico, é possível compensar o uso de uma temperatura mais baixa com uma maior concentração de tensoativo ou, em alguns casos, com o uso de enzimas.¹³

As temperaturas mais comuns de lavagem em equipamentos de lavandaria são: 30°C, 45°C e 60°C.

A dureza da água reflete a quantidade de sais de metais alcalinoterrosos, predominantemente magnésio e cálcio, presentes na água, e pode ser medida em função da concentração de carbonato de cálcio, em mg/L.^{10,12,40} Esta propriedade depende largamente

da natureza geológica do solo e pedra presentes na zona em que a água nasce, pelo que no mesmo país pode variar,^{10,40} como é o caso de Portugal.

A dureza pode ser temporária, quando é o resultado da presença de hidrogenocarbonatos e carbonatos de Ca^{2+} e Mg^{2+} , ou permanente, quando depende da presença de sulfatos e cloretos de cálcio e magnésio.⁴⁰

Não existe nenhuma convenção internacional em relação à classificação da dureza da água, mas a Organização Mundial de Saúde classifica a água como macia, quando $[\text{CaCO}_3] < 60$ mg/L, média quando $60 < [\text{CaCO}_3] < 120$ mg/L; dura quando $120 < [\text{CaCO}_3] < 180$ mg/L e muito dura quando $[\text{CaCO}_3] > 180$ mg/L.^{40,41}

Quando se usa um detergente e a água apresenta dureza elevada, os sais de magnésio e cálcio podem formar sais de ácidos gordos que são praticamente insolúveis e ficam incrustados nas roupas e tecidos.¹² Portanto a dureza da água não só compromete a lavagem como também danifica os tecidos.¹²

3.3. Energia mecânica associada

O tipo de energia mecânica depende do modelo da máquina de lavar industrial que é utilizada.¹³ Em Portugal, e na maioria dos países Europeus, utilizam-se máquinas de tambor horizontal, que permitem que as roupas e tecidos batam umas contra as outras e andem, literalmente, às “cambalhotas” dentro da máquina, o que fornece a força mecânica necessária ao processo de lavagem.¹³

Efetivamente, as máquinas de tambor horizontal apresentam menor força mecânica do que as máquinas de tambor vertical, usualmente empregadas nos EUA. Não obstante, esta falha é compensada por maiores tempos totais de lavagem e, na maioria dos casos, maior concentração de detergente, 4 g/L.¹³

Uma das grandes dificuldades das máquinas de tambor horizontal é a espuma que pode bloquear o funcionamento da máquina. É por este motivo que a maioria dos detergentes europeus utilizam compostos reguladores de espuma.¹³

Algumas das marcas de máquinas industriais usadas pelas lavandarias portuguesas são a Primus⁴² e a Imesa⁴³, cujo aspeto físico pode ser observado na Figura 28.



Figura 28 – Exemplos de máquinas de lavandaria usadas em Portugal: à direita da marca Imesa,⁴³ e à esquerda da marca Primus.⁴²

3.4. Tipo de fibra/tecido:

O tipo de fibra tem importância crucial na eficiência da lavagem dos tecidos, uma vez que muitas das funções promovidas pelo detergente podem ser prejudicadas ou auxiliadas pelo tipo de fibra.^{10,13} Desta forma, o tecido costuma determinar o programa de lavagem e por vezes pode condicionar o tipo de detergente e agente oxidante usados.^{10,13}

Para além do tipo de fibras, as cores e tonalidades dos tecidos também devem ser consideradas, uma vez que determinados produtos podem ser demasiado agressivos e retirar parte da cor aos tecidos.¹

Por norma as fibras são classificadas pela sua origem e desta forma existem dois grandes grupos: fibras sintéticas, tais como poliéster e nylon,⁴⁴ e fibras naturais, tais como algodão e linho, e dentro deste grupo ainda encontramos o grupo dos tecidos delicados: lãs e sedas.^{13,44}

Algodão

O algodão é uma fibra natural que cresce na planta do algodão.⁴⁴ É largamente usado na indústria têxtil graças às propriedades que apresenta: pode ser lavado e passado a ferro, mesmo a altas temperaturas; é muito resistente, mesmo a agentes oxidantes, é durável, versátil; pode ser tingido com os mais variados corantes e é suave e fresco ao toque.⁴⁴

No que diz respeito à sua influência na performance de uma lavagem, existem três fatores a reter:^{13,44}

- É muito hidrofílico, absorvendo bastante água;
- É carregado negativamente, pelo que atrai para si as sujidades e partículas;

- Apresenta zonas com a forma cristalina, onde existem microfibrilas que podem reter sujidade, e zonas com a forma amorfa que tende a prender partículas.

Ambos os casos tornam o tecido pouco viçoso graças a uma dispersão difusa da luz.

Outra das vantagens dos tecidos de algodão é que os FWA's ficam depositados nas fibras de forma muito eficiente.

Poliéster

O poliéster (tereftalato de polietileno) é um plástico/resina sintética, feita com base em monómeros de carbono e oxigénio, derivados do petróleo.^{13,44,45} Pode ser usado para a confeção de embalagens e têxteis muito resilientes.⁴⁵

Ao contrário das fibras de algodão, não apresentam zonas amorfas onde a sujidade pode ser retida,¹³ no entanto também não são muito resistentes, nem a altas temperaturas nem a agentes oxidantes fortes.¹³

Não obstante, as suas fibras são muito resistentes à deformação e por esse motivo conferem aos tecidos durabilidade e resistência à formação de vincos, sendo tecidos fáceis de tratar.⁴⁵

Como são fibras de origem sintética são altamente hidrofóbicas, absorvendo muito pouca água e por isso secando de forma rápida.⁴⁵ No entanto, e pelo mesmo motivo, apresentam o inconveniente de se ligarem de forma mais eficiente às nódoas hidrofóbicas, como gorduras e óleos.¹³

Fibras combinadas

Presentemente, vários tecidos são feitos da combinação de fibras naturais e sintéticas. O grande objetivo desta mistura é a combinação de propriedades de interesse para a indústria têxtil.⁴⁵

Dentro da combinação de propriedades podem ser destacadas as seguintes:^{44,45}

- O algodão combinado com o poliéster torna os tecidos mais suaves ao toque e menos hidrofílicos;
- Algodão combinado com lycra torna os tecidos mais flexíveis e confortáveis;
- Lã combinada com fibras acrílicas torna as peças muito mais acessíveis.

3.5. Tipo de sujidade

O tipo de sujidade a ser eliminada dita muitas das propriedades que se procuram num detergente, pois remover uma nódoa de azeite não é o mesmo que remover uma mancha de lama.¹³

Partículas

As sujidades particuladas incluem: óxidos de metais, carbonatos, silicatos, fuligem, cinzas, húmus, poeira, argila, entre outros.¹³ Respondem bem à mecânica das próprias máquinas e a detergentes que incluam agentes anti-redeposição, pois um dos desafios é impedir que se realojem nas fibras.^{10,13}

Nódoas oxidáveis

Este género de nódoas são as mais custosas de eliminar uma vez que não respondem ao uso de tensioativos. São produzidas por substâncias que apresentam compostos cromóforos naturais e requerem o uso de lixívias. As lixívias promovem a oxidação química dos cromóforos e as moléculas deixam de exibir cor. Alguns exemplos são: hemoglobina do sangue, ácidos húmicos no café e chá, antocianinas, taninos e flavonas presentes em vinho e fruta/sumo de fruta, clorofila, carotenoides e curcuminas existentes em concentrados de frutas e/ou vegetais.^{1,10,13}

Gorduras e Óleos

As manchas de gorduras e óleos respondem bem a altas temperaturas, tensioativos não-iónicos e a condições alcalinas, que são as condições preferencialmente usadas em lavandarias profissionais.¹³

As condições fortemente alcalinas clivam os lípidos, mais precisamente os triglicerídeos, em monómeros e estes são removidos de forma mais fácil e eficiente pelos tensioativos.¹³

Alguns exemplos destas manchas são: manteigas (gordura animal), azeite e óleo (gordura vegetal), massa lubrificante, ceras, sebo (gordura produzida pelas glândulas sebáceas que protegem a pele), óleo mineral (derivado do petróleo) e ainda maquilhagem.^{10,13}

Manchas e sujidades proteicas e lipídicas

Esta categoria de nódoas é muito vasta e existem diversas enzimas que podem ser empregues.¹³ Muitas vezes a grande vantagem das enzimas é na utilização em manchas antigas e ressecadas, que são muito trabalhosas de remover da maneira tradicional, e não em manchas recentes.¹

Em termos específicos, podem ser usadas proteases, para eliminar manchas de sangue, leite, ovo, relva e fluidos corporais e amilases para eliminar manchas de alimentos tão diversos como massas, batatas, pão, chocolate e restantes alimentos à base de amido.¹³

Apesar da eficiência das enzimas, o seu uso está condicionado pelo facto de serem menos estáveis em detergentes líquidos e, desta forma, são pouco usadas em detergentes profissionais de lavanderia.¹³

Uma das enzimas mais recentes para a eliminação de partículas são as celulases. Apesar de não removerem sujidades propriamente ditas, podem contribuir para um melhor funcionamento dos tensoativos, pois libertam solos e sujidades que estejam presos em microfibrilas que se formam naturalmente nos tecidos de algodão.¹

4. Mecanismos de funcionamento dos tensoativos

4.1. Concentração Micelar Crítica (CMC) e formação de micelas

A palavra micela deriva do termo *micella*, em Latim, que significa “pequeno pedaço”.¹

Quando se adiciona tensoativo a uma solução aquosa, as moléculas arranjam-se, naturalmente, à superfície do líquido, de modo a manter a parte hidrofílica em contacto com a água.¹ Eventualmente, quando se atinge uma concentração designada por Concentração Micelar Crítica (CMC), na qual existe excesso de tensoativo, a superfície da água fica saturada e as moléculas de tensoativo agregam-se naturalmente formando micelas.^{1,22}

Acima desta concentração, micelas e monómeros de tensoativo coexistem em equilíbrio dinâmico, na solução.¹

O processo de auto agregação das micelas está esquematizado na Figura 29, para melhor compreensão, sabendo-se pela literatura que as forças de Van der Waals são as principais forças de atracção na formação das micelas.⁴⁶

Os tensoativos não-iónicos são aqueles que apresentam menor valor de CMC, e, geralmente, um aumento de dois carbonos diminui a CMC num fator de 10, ou seja, o valor

de CMC dos tensoativos não-iônico depende em larga escala do número de carbonos do segmento hidrofóbico da molécula.^{1,9,22,23} Isto acontece porque um maior número de carbonos faz aumentar as atrações por forças de Van der Waals entre as zonas hidrofóbicas e por isso, as camadas que se formam à superfície da água estão empacotadas de forma muito mais eficiente, diminuindo drasticamente os valores da CMC, na ordem dos 10^{-5} a 10^{-4} mol/dm³, quando comparados aos outros grupos de tensoativos.⁹

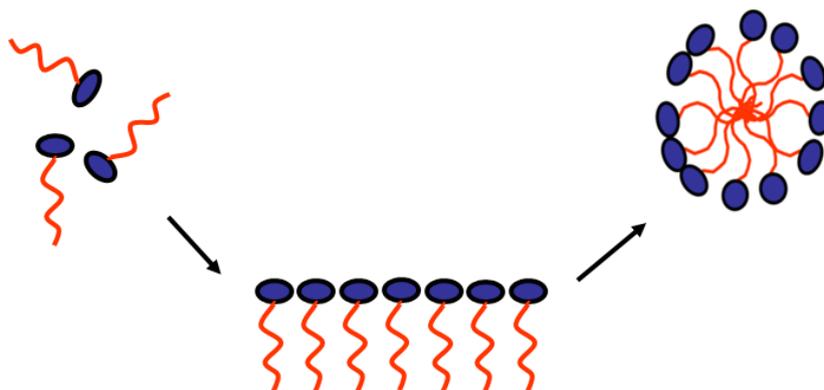


Figura 29 – Auto agregação natural de micelas acima da CMC.¹

Em laboratório, a formação de micelas é verificada pela mudança abrupta de vários parâmetros físico-químicos, como a condutividade, a tensão superficial, a pressão osmótica, entre outros, como podemos verificar na Figura 31.¹

Estas alterações resultam da mudança de tamanho das partículas presentes em solução, uma vez que as micelas passam a comportar-se como unidades monoméricas.¹

Uma vez que, a forma das micelas depende da estrutura dos tensoativos utilizados, nem todas as micelas são iguais. As micelas formadas por tensoativos não-iônicos apresentam maior espessura da zona hidrofílica do que da zona hidrofóbica, como podemos visualizar na Figura 30, em comparação com micelas de outras classes de tensoativos.^{22,23}

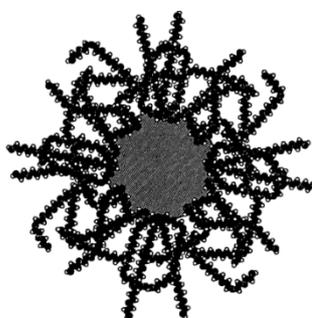


Figura 30 - Representação genérica de uma micela de tensoativos não-iônicos a baixa temperatura. Visualiza-se claramente a zona ocupada pela parte hidrofílica da molécula.²³

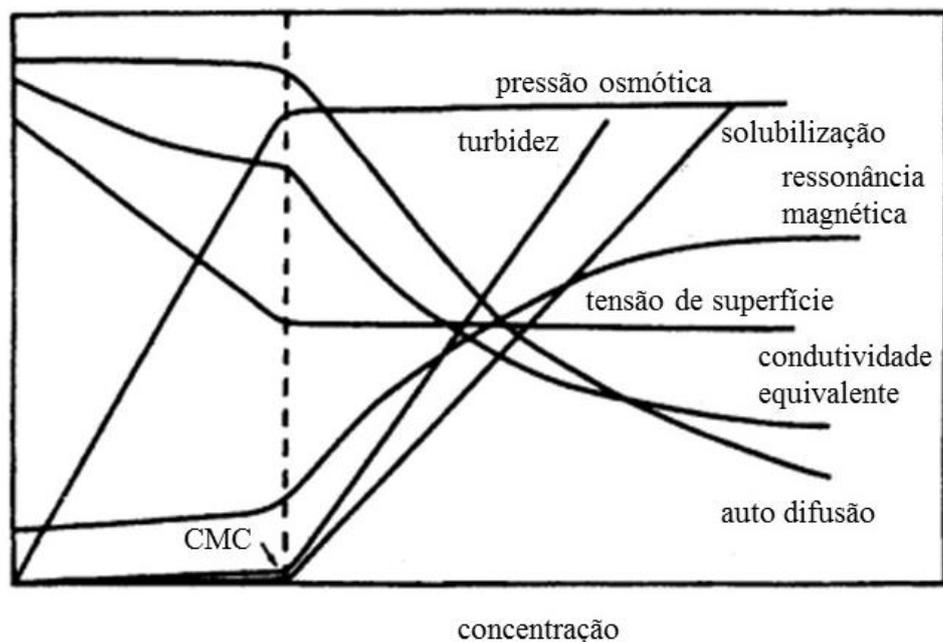


Figura 31 – Alteração de parâmetros físico-químicos provocada pela auto agregação de micelas acima da CMC. A CMC está representada no gráfico como a linha vertical, a tracejada.¹²³

4.2. Tensão superficial e Ação detergente

Todo o processo de lavagem começa com a introdução da água nas fibras, no entanto este processo não é tão simples como parece, uma vez que a água apresenta uma propriedade chamada de tensão superficial (γ).^{6,10}

A tensão superficial ocorre na interface de contacto entre uma substância líquida, neste caso a água, e uma substância gasosa, neste caso o ar,^{6,47,48} e resulta das forças coesivas entre moléculas de água, que provocam resistência a forças externas.⁴⁷

As forças coesivas são partilhadas entre todas as moléculas de uma substância líquida, no entanto as moléculas imediatamente à superfície do líquido não tem moléculas vizinhas em cima.^{6,47,48} Assim, as forças coesivas com as moléculas laterais são muito mais fortes do que o comum, como podemos visualizar na Figura 32, e formam uma espécie de membrana plástica à superfície da água.⁴⁷

A tensão superficial permite que pequenos objetos, como por exemplo um clip ou uma agulha, consigam flutuar à superfície de um copo com água, como na Figura 33, e que determinados insetos consigam “andar” sobre a superfície da água.⁴⁷

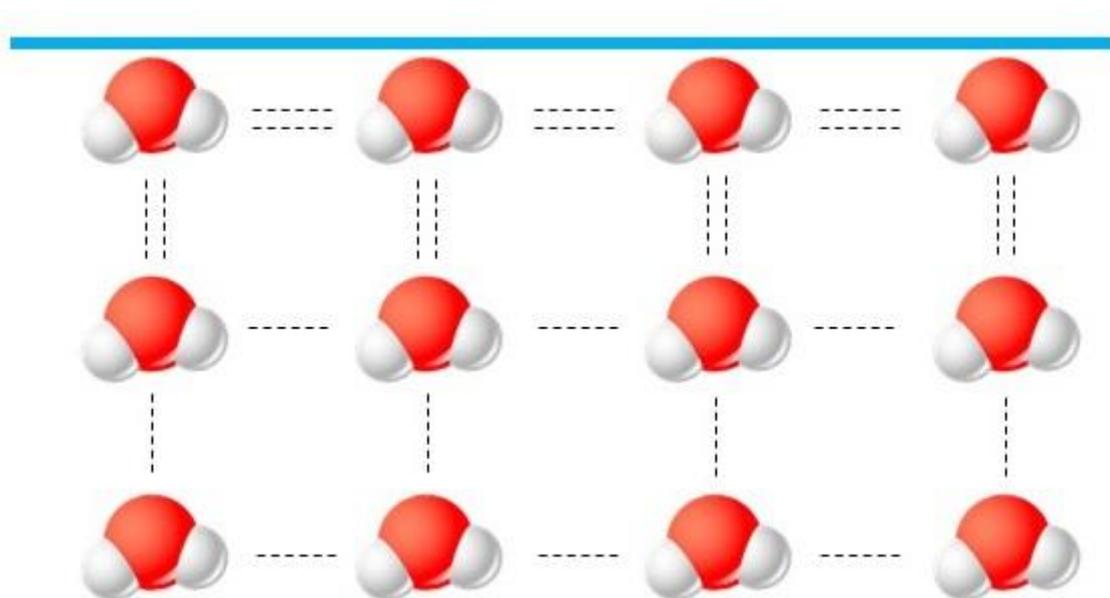


Figura 32 – Forças coesivas entre as moléculas de água. No caso das moléculas de água à superfície, as forças coesivas são mais fortes do que as forças no interior do líquido.⁴⁷



Figura 33 – A tensão superficial da água permite que pequenos objetos flutuem, sem interromper a barreira superficial formada pelas moléculas de água.⁴⁷

Esta propriedade é medida em newtons por metro (N/m, unidade do Sistema Internacional), se bem que em muitos casos, tal como nesta dissertação, é comum ser quantificada em dyne por centímetro (dyn/cm), sendo que 1 dyn/cm é igual a 1 mN/m.⁴⁸

A tensão superficial da água é muito elevada, quando comparada com outros líquidos, tendo um valor de 72 dyn/cm, a 20°C.¹⁰

É também graças à tensão superficial que, em alguns tecidos, a água tem imensa dificuldade em penetrar e molhar as fibras.⁶ Assim, uma das principais funções dos tensoativos é diminuir a tensão superficial da água, para que exista uma melhor e mais

eficiente molhagem dos tecidos, e diminuir a tensão de interface entre a água de lavagem e as sujidades líquidas, como por exemplo óleos.⁶ É por este motivo que, em Inglês, se designam por *Surfactants*, *Surface Active Agents*, pois são agentes que alteram ativamente as superfícies dos líquidos.¹

A capacidade de molhar de um detergente pode ser determinada pela equação de Young que tenta relacionar a tensão de superfície, as tensões de interface e o ângulo de contacto entre líquidos e sólidos:^{1,10}

$$j = \gamma_s - \gamma_{s-l} = \gamma_l \cos \theta$$

onde: j corresponde à capacidade de molhar, em mN/m; γ_s corresponde à tensão de interface entre o substrato (que neste contexto corresponde à sujidade existente num tecido) e o ar; γ_{s-l} corresponde à tensão de interface entre o substrato e o líquido (que neste contexto corresponde à água-detergente); γ_l corresponde à tensão superficial entre o líquido e o ar e o $\cos \theta$ corresponde ao cosseno do ângulo de contacto entre o líquido e o tecido.¹⁰

A molhagem total ocorre quando uma gota da solução água-detergente se espalha espontaneamente na superfície do tecido, isto é, quando θ é zero e $\cos \theta = 1$.¹⁰

Rolling-up

Existem vários mecanismos envolvidos no processo de limpeza, sendo um deles o processo de *rolling-up*, que em português significa “rolar para cima”.^{1,22} Este mecanismo foi revisto pela equipa de cientistas de Miller e Raney, em 1993,⁴⁹ mas existem outras hipóteses científicas para o mecanismo.

O *rolling-up*, Figura 34, é o mecanismo mais pertinente na eliminação de moléculas de óleo,^{1,4,22} depende da capacidade de molhar da água e está diretamente relacionado com as tensões de interface entre o óleo, o substrato e a água.¹⁰

Como já foi referido no capítulo 4.2, a utilização de detergentes diminui a tensão superficial entre o ar e água de lavagem, no entanto, este mecanismo está dependente das tensões de interface entre líquidos e sólidos, e não da tensão de superfície da água.

Quando uma gota de uma substância hidrofóbica, aqui designada por óleo, entra em contacto com a superfície de um tecido, também ele hidrofóbico, o ângulo de contacto entre eles é baixo e por esse motivo também a tensão de interface é baixa, pelo que a gota tem tendência a espalhar-se e penetrar no tecido (Figura 34, parte (a)).^{1,4}

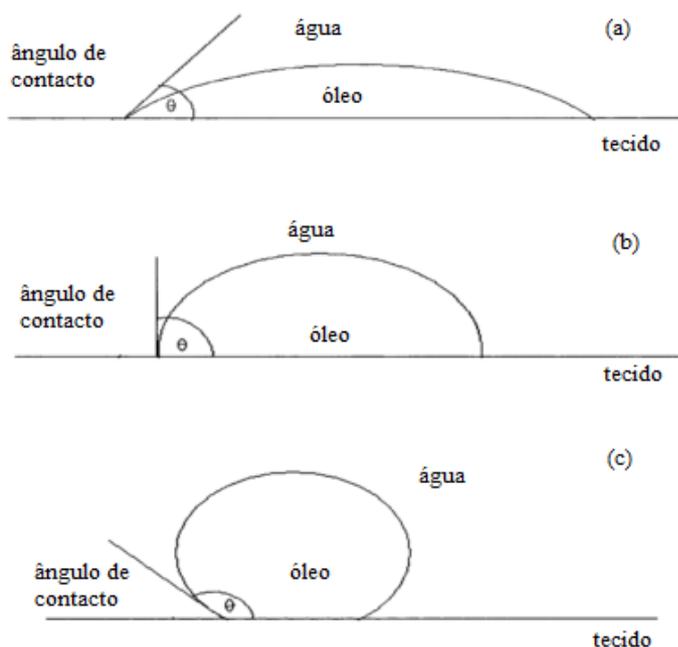


Figura 34 – Esquema explicativo do processo de *rolling-up*. Em (a) o ângulo de contacto é inferior a 90° e a gota está “esticada” no substrato, simulando uma mancha típica de óleo; em (b) o ângulo de contacto é 90° e a gota toma uma forma mais esférica, não estando em contacto com tanta área de substrato; em (c) o ângulo de contacto é superior a 90° e a possibilidade de a gota se descolar sozinha é muito maior.⁵⁰

A diminuição da tensão de interface aumenta o ângulo de contacto (θ , na figura) entre a “gota de óleo” e o tecido, como está esquematizado na Figura 34, parte (b). Se o ângulo de contacto aumentar até cerca de 180° (Figura 34, parte (c)), a gota de óleo “descola-se” espontaneamente do tecido, sendo este o processo de *rolling-up*.^{1,4,22}

Emulsificação

Uma emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, na qual um dos líquidos existe na forma de minúsculas gotículas no seio do outro, formando uma mistura minimamente estável.⁵¹

Na lavagem de tecidos, o detergente atua como um emulsificante, estabilizando a emulsão entre óleo e água e diminuindo a tensão de interface entre estes dois líquidos.¹⁰

Este processo ocorre quando a tensão de interface entre o óleo e a água é tão baixa que existe emulsificação não específica de todos os substratos oleosos.¹⁰

A formação de emulsões pode também evitar a reposição dos óleos nos tecidos.¹⁰

Solubilização

O processo de solubilização, esquematizado na Figura 35, é usualmente descrito como a incorporação de uma substância insolúvel em micelas de tensoativos, passando a ser “solúvel” na água de lavagem.¹⁰

Graças às propriedades anfifílicas das moléculas de tensoativos, a parte hidrofóbica pode ligar-se às sujidades, também elas hidrofóbicas, presentes nas fibras e tecidos.^{4,10,12}

A parte hidrofílica das micelas fica em contacto com a água da lavagem e desta forma a sujidade é “descolada” da superfície do tecido.¹²

Após o processo de solubilização, estas micelas são emulsificadas na água de lavagem.



Figura 35 – Esquema explicativo do processo de solubilização de uma sujidade hidrofóbica.¹²

II. Materiais e Métodos

1. Matérias-primas

Nos estudos efetuados durante este estágio foram desenvolvidas 18 formulações diferentes, sendo 9 formuladas com os tensioativos Neutronic e Tridac e as restantes 9 com os tensioativos Tensidrol e Tridac. Foram ainda feitas em laboratório as formulações atuais e usadas como padrão para todas as análises. Assim sendo, no total, foram realizadas 20 fórmulas diferentes.

As matérias-primas foram adicionadas à formulação pela ordem que são citadas a seguir:

Água desmineralizada

Água corrente é desmineralizada por um conjunto de vários processos: adição de um agente coagulante que promove a precipitação do ferro ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (sólido)); filtração através de um sistema de filtros de areia; tratamento com carvão ativado; filtração através de resinas de troca aniónica e catiónica e, por fim, adição de uma pequena quantidade de ácido clorídrico de modo a garantir o controlo de alguns parâmetros microbiológicos.

Corante verde Conacert 519^{52,53}

O Verde Conacert 519 é uma mistura de corante tartracina E-102 e azul brilhante E-133 padronizada com cloreto de sódio. Apresenta-se em forma de pó micronizado de cor verde e odor característico. Apresenta pH (1% sol) entre 4 a 9.

É adquirido à empresa *Proquimac Food&Pharma*.

Tinopal CBS-X⁵⁴

O tinopal é um agente branqueador fluorescente derivado do bifenilo, mais precisamente o sal dissódico de 2,2'- ([1,1'-bifenil]-4,4'-diildivinileno)bis(benzeno sulfonato).

Comercializa-se na forma de granulado de cor amarelo esverdeado fluorescente e com odor característico. Apresenta pH entre 7 e 8,5 e massa específica (22°C) de 1,49 g/cm³.

O tinopal absorve radiação ultravioleta a 349 nm.

É adquirido às empresas *Ciba Specialty Chemicals Inc* e *Basaf The Chemical Company*.

Cumeno-sulfonato de sódio 40%⁵⁵

O cumeno-sulfonato de sódio é um tensoativo aniônico, apresentando-se como um líquido cristalino com odor próprio, comercializado com uma concentração de 40% e que funciona como agente hidrótopo, eliminando problemas de separação de fases e aumentando a solubilidade dos tensoativos em água e, desta forma, promovendo a homogeneidade dos detergentes líquidos. Apresenta pH entre 6,5 e 9 e massa específica (25°C) de 1,2 g/cm³.

É adquirido à empresa *Sasol Germany GmbH*.

Monopropilenoglicol (MPG)^{56,57}

O Monopropilenoglicol é um diol, mais precisamente o 1,2-propanodiol. É um solvente de concentração superior a 99,6%, com massa específica (20°C) de 1,0361 g/cm³. Apresenta ponto de ebulição característico na ordem dos 189°C.

É adquirido à empresa *RMN – Produtos Químicos, Lda.*

Neutronic 1214.7.90^{58,59}

O tensoativo Neutronic é um tensoativo não-iônico, mais precisamente um álcool gordo etoxilado com 7 moles de óxido de etileno e uma cadeia carbonada que pode variar entre os 12 e os 14 carbonos. Apresenta-se como um líquido limpo e incolor de cheiro característico, com pH entre 5 e 7. É comercializado com uma concentração de 90%, apresentando uma massa específica (23°C) de, aproximadamente, 0,98 g/cm³. Apresenta Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) de 12,0.

É adquirido à empresa *Matéria Prioritária Lda.*

Tensoativo Tensidrol 135.7.1^{60,61}

O tensoativo Tensidrol é um tensoativo não-iônico, mais precisamente um álcool gordo etoxilado com 7 moles de óxido de etileno e uma cadeia carbonada que pode variar entre os 12 e os 14 carbonos. Apresenta-se como um líquido limpo e incolor de cheiro característico, com pH entre 5 e 7. É comercializado com uma concentração de 90%, apresentando uma massa específica (23°C) de, aproximadamente, 0,99 g/cm³. Apresenta HLB de 12,0.

É adquirido à empresa *RMN Produtos Químicos Lda.*

Butilglicol (BG)^{62,63}

O Butilglicol é um éter butílico de glicol com pureza de 99,0%. Apresenta-se como um líquido límpido sem matéria em suspensão. Tem ponto de ebulição característico entre 168 e 173°C. Apresenta um odor característico, com um travo doce. Nas formulações desenvolvidas é usado como solvente.

É adquirido à empresa *Univar Iberia Lda*.

Tensioativo Tridac ISO6^{64,65}

O tensioativo Tridac é um tensioativo não-iônico, mais precisamente um éter de álcool gordo com 7 moles de óxido de etileno e uma cadeia carbonada com 13 carbonos. Apresenta-se como um líquido turvo de cheiro característico, com pH entre 5 e 7. Possui ponto de ebulição superior a 250°C. É comercializado com uma concentração de 90%, apresentando uma massa específica (50°C) de, aproximadamente, 0,96 g/cm³. Apresenta CP (25% m/m H₂O) entre 72 e 73°C e um HLB de 12,1.

É adquirido à empresa *Sasol Italy S.p.A*.

Limoneno⁶⁶

O limoneno, ou (*R*)-*p*-menta-1,8-dieno, apresenta-se como um líquido cristalino de cheiro cítrico característico, insolúvel em água e tem como função fornecer à roupa um aroma agradável e que dê a sensação de limpeza. É comercializado com uma concentração de 95 a 99%, apresentando uma massa específica (20°C) de, aproximadamente, 0,842 g/cm³. Apresenta ponto de ebulição a 176°C.

É adquirido à empresa *Univar Iberia Lda*.

Agente regulador de espuma AF 9030E^{67,68}

O AF 9030E é uma emulsão a 30% de polidimetilsiloxano usado como regulador de espuma em soluções aquosas. Apresenta-se como um líquido branco leitoso, de massa específica (20°C) de 1,01 g/cm³.

É adquirido às empresas *GE Bayer Silicones* e *Momentive Performance Materials, Inc*.

2. Preparação das diferentes formulações:

A partir de uma fórmula existente e comercializada pela empresa, foram idealizadas 9 fórmulas diferentes da seguinte forma:

Combinações de Fórmulas de Tensioativos			
Fórmula	Limoneno (%)	Neutronic OU Tensidrol (%)	Tridac (%)
Atual com Tensidrol (FA-T)	1,50	12,20	6,00
Atual com Neutronic (FA-N)	1,50	12,20	6,00
1 (F1)	1,35	12,50	5,70
2 (F2)	1,35	12,85	5,35
3 (F3)	1,35	13,20	5,00
4 (F4)	1,15	13,50	4,70
5 (F5)	1,15	13,85	4,35
6 (F6)	1,15	14,20	4,00
7 (F7)	1,00	14,50	3,70
8 (F8)	1,00	14,85	3,35
9 (F9)	1,00	15,20	3,00

Uma vez que a fábrica adquiriu uma nova matéria-prima, tensioativo Neutronic, teoricamente semelhante ao tensioativo Tensidrol, foram executadas as mesmas fórmulas com o novo tensioativo Neutronic, com a adição de corante verde, para fácil identificação das fórmulas.

As diferentes formulações foram preparadas em gobelés de vidro, com capacidade de 1000 mL, à temperatura de 22°C e pressão atmosférica de 1atm. Os ingredientes foram adicionados pela ordem que são referidos em cima, de modo a não provocar precipitação e/ou diferenças de fase. Durante a produção das fórmulas foram usadas as seguintes balanças: balança eletrônica *Kern CKE Easy Count* e balança de precisão *Kern 440-35^a*, e ainda um agitador de varinha *AGV-8* da *Bunsen*. A agitação foi mantida contínua durante todo o processo e pelo menos 30 minutos após a adição do último composto, de modo a garantir total homogeneidade da fórmula.

3. Análises Químicas e Físicas

Leitura do pH

No final da execução de cada fórmula foi medido o pH com um C860 *Multiparameter analyser* da *Consort*. Quando o pH não se encontrava no intervalo de 6 a 7 aferiu-se a solução para este intervalo utilizando uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 50% e/ou ácido cítrico granulado. O pH foi analisado passados 3, 7, 14, 60 e 120 dias, da data da produção da solução desenvolvida, com 3 réplicas e registrando a temperatura.

Leitura da condutividade

No final da execução de cada fórmula, e após o acerto de pH para o intervalo pretendido, foi medida a condutividade com um C860 *Multiparameter analyser* da *Consort*. A condutividade foi medida novamente passados 7, 60 e 90 dias, com 3 réplicas e registrando a temperatura.

Determinação do *Cloud Point*:

Para cada formulação, incluindo as atuais, o CP foi determinado com uma placa de aquecimento. Um gobelé de 500 mL com água à temperatura ambiente foi colocado a aquecer numa placa de aquecimento. Para a medição do CP das formulações foi realizada uma diluição por percentagem de massa: 20% m/m em H₂O, isto é 20% de amostra diluída em 80% de água. Um frasco de vidro com tampa roscada contendo 5 mL de amostra e 20 mL de H₂O desmineralizada foi colocado dentro do gobelé e iniciou-se o aquecimento controlado até se chegar ao CP de cada fórmula. A medição do CP das matérias-primas foi feita da mesma forma mas utilizando valores entre 5 a 50% m/m em H₂O. A temperatura foi controlada usando o sensor de temperatura do medidor de pH C860 *Multiparameter analyser* da *Consort*.

O CP foi determinado visualmente pela mudança de aspeto de uma solução homogénea para uma solução com umas nuvens turvas, que se iniciam na base do frasco e vão ascendendo ao topo. Foi ainda verificado que continuando o aquecimento após este ponto observa-se a mudança de uma solução turva para uma solução de duas fases distintas.

Determinação da viscosidade:

A reologia é a ciência que estuda o comportamento da matéria quando sofre uma deformação.^{23,69,70} Os sólidos, líquidos e gases respondem de formas muito distintas à deformação, podendo fraturar, fluir ou assumir um comportamento mais elástico.^{23,69}

A reologia é uma ciência extremamente complexa na medida em que mudanças quase insignificantes numa fórmula ou sistema coloidal podem impactar grandes mudanças em termos de comportamento reológico.^{23,69}

Medir a viscosidade é nada mais nada menos que medir a resposta de um fluido simples a uma taxa de cisalhamento, ou seja, à deformação com deslocamento em planos diferentes, mantendo o volume constante.^{23,69-71} Os testes reológicos dão-nos informação sobre a fluidez do material, medindo as propriedades reológicas de fluidos complexos em função da velocidade de cisalhamento, também designada de tensão de cisalhamento ou tensão de corte (do inglês, *shear stress*) ou da frequência da deformação.⁷⁰

Nos testes rotacionais, a amostra é colocada entre dois pratos paralelos e é-lhe aplicada uma força controlada. Os pratos estão separados por uma certa altura h , muito inferior às dimensões dos pratos. Quando a força \vec{F} é aplicada, paralelamente ao prato superior (prato móvel), a porção de fluido em contacto com esse prato vai adquirir uma velocidade \vec{v} , enquanto a porção de fluido em contacto com o prato inferior (prato fixo) não se move, existindo portanto um gradiente de velocidades na amostra, como podemos visualizar na Figura 36.⁷⁰

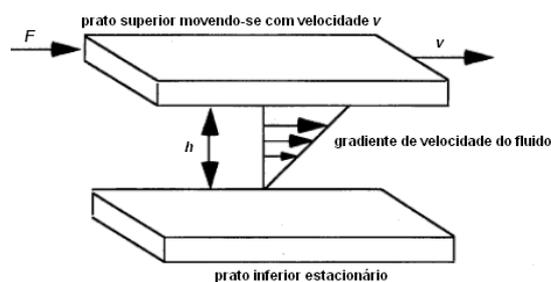


Figura 36 - Representação da velocidade de corte para pratos paralelos.⁷⁰

Se a viscosidade se mantiver constante com o aumento da tensão de corte estamos na presença de um fluido Newtoniano (Figura 37). Caso a viscosidade se altere com a variação da tensão de corte, estamos na presença de um fluido não-Newtoniano.^{23,69,70}

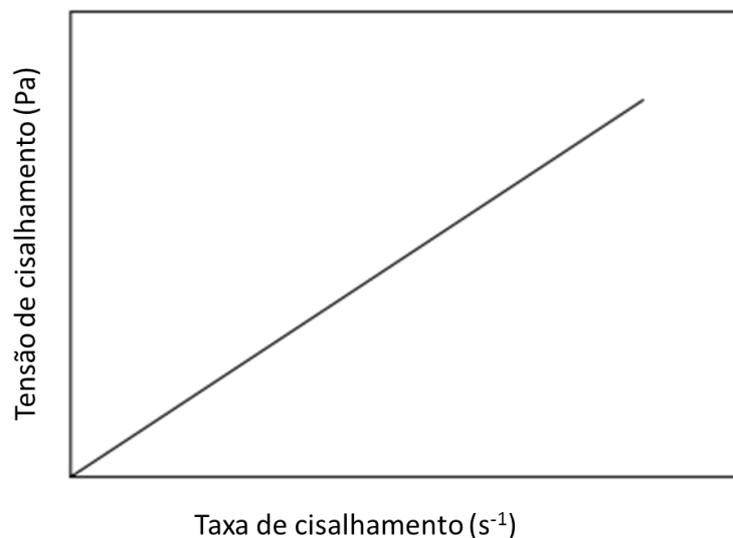


Figura 37 - Para um fluido com comportamento Newtoniano, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento e a viscosidade é constante.^{23,69}

Os testes de reologia efetuados no decorrer deste projeto foram efetuados num reómetro *Reologica StressTech*, usando a geometria cone e copo CC15 (cone e copo com 15 mm de diâmetro), com o controlo de temperatura efetuado pelo sistema de banho de água, usando a temperatura de 20°C, no laboratório de Coloides do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

Determinação da massa específica:

Para determinar a massa específica, as amostras foram colocadas no banho termostaticado a 20°C durante 4 horas. Foi utilizado um densímetro de massa específica da gama 1,000 a 1,100 ± 0,010 da marca *Alla France*, calibrado a 20°C e uma proveta graduada de 250 mL.

As amostras foram vertidas para dentro da proveta de 250 mL e a leitura foi realizada diretamente no densímetro. As leituras foram realizadas em triplicado e à temperatura de 22°C e pressão de 1atm.

Determinação do conteúdo de água e matéria ativa: Método de Karl Fischer⁷²

Usou-se o equipamento *TitroMatic 1S KF* da *Crison* para quantificar a percentagem de água existente em cada fórmula pela titulação de Karl Fischer e, por conseguinte, a percentagem de matéria ativa existente.

O método de Karl Fischer é um método analítico rápido e quase totalmente automatizado que permite a quantificação de água numa larga gama de produtos. Baseia-se na reação de oxidação entre o iodo (I_2) e o dióxido de enxofre (SO_2), em meio aquoso.



ROH= álcool

R'N = imidazol ($C_3H_4N_2$, base)

De forma simples, o dióxido de enxofre reage com o álcool, dando origem a um intermediário: um sal de alquilsulfito. Este intermediário é oxidado a sal de alquilsulfato, pelo iodo, gastando uma molécula de água. Toda esta reação ocorre numa solução aquosa com imidazol e um álcool anidros.

Existem dois métodos para determinar o ponto final da reação: Volumetria e Coulometria, sendo que o aparelho usado na Mistolin baseia-se no método volumétrico.

O ponto final da reação dá-se quando toda a água em solução foi consumida, sendo que a estequiometria da reação é de 1 mol I_2 : 1 mol de H_2O . Após o consumo de toda a água, o excesso de I_2 presente na solução é determinado pelo elétrodo presente no copo do aparelho. Este indica ao sistema informático o final da titulação.

O valor de água é então calculado pelo sistema informático, utilizando o volume gasto de solução de Reagente de Titulação de Karl Fischer e a concentração de I_2 nesta mesma solução.

A determinação do teor de água foi realizada para todas as formulações em triplicado.

Determinação do peso seco

O peso seco é a massa que resta de uma amostra após a perda de toda a água que é possível extrair através de um aquecimento feito em condições controladas de laboratório. Dependendo da composição da amostra, outros componentes podem evaporar, nomeadamente compostos orgânicos voláteis, álcoois, entre outros.

O método consiste em colocar cerca de 5 gramas da amostra num vidro de relógio, previamente pesado, posteriormente coloca-se o vidro de relógio dentro da estufa a $150^\circ C$, deixando a água e os solventes evaporarem durante 3 dias. O vidro é retirado de 24 em 24 horas para confirmar a descida de peso. Quando a massa passa a ser constante, retira-se o vidro de relógio da estufa, e coloca-se a arrefecer dentro do exsiccador. O arrefecimento no

interior do exsiccador impede a absorção de água pela substância enquanto sua temperatura se iguala à ambiente, para que seja posteriormente pesada.

Após arrefecimento, volta-se a pesar, e o quociente entre a massa de sólido pesado e a massa de amostra pesada, multiplicada por 100, dá-nos informação percentual de extrato seco.

$$\frac{m(\text{sólido})}{m(\text{líquido})} \times 100 = \text{peso seco \%}$$

A determinação do peso seco foi realizada numa estufa da marca *France Etuves* modelo XUII2, para todas as formulações em triplicado.

Com o valor de peso seco é possível também inferir o percentual de evaporado e compará-lo com o valor percentual de água obtido pelo método de Karl Fischer.

Avaliação da estabilidade a alta temperatura

Para analisar a estabilidade colocaram-se as formulações, previamente fotografadas, na estufa a 55°C durante 4 semanas, de modo a verificarmos se havia separação de fase, deposição ou sedimentação da solução.

Após as 4 semanas as amostras foram fotografadas, centrifugadas a 3600 rpm durante 15 minutos e avaliadas novamente em termos de viscosidade.

No método utilizou-se uma estufa da marca *Memmert* e uma centrifugadora *IECCentral-3c centrífuga*, do laboratório de Coloides da Universidade de Coimbra

Avaliação do volume de espuma

Para analisar o volume de espuma produzido por cada formulação foi utilizado o método interno da empresa.

Adicionaram-se 10 mL de água desmineralizada numa proveta graduada de 250 mL, acrescentaram-se 10 mL de solução aquosa de ácido acético a 4% e agitou-se ligeiramente. Adicionou-se 1 grama de detergente da formulação a testar e agitou-se lentamente. Por fim acrescentou-se, de uma só vez, 10 mL de solução aquosa de carbonato de sódio (NaCO₃) a 5%. Imediatamente após a adição da solução de NaCO₃ agitou-se a proveta 30 vezes.

O volume da espuma produzido foi lido em mL, diretamente na proveta.

Determinação da Tensão superficial pelo método do peso da gota⁷³

Como já foi explorado o conceito da tensão superficial na secção 4.2, chegou-se à conclusão que a descida do valor de tensão superficial da água que o uso de um detergente promove é um bom indicador da sua capacidade detergente.

A maioria dos métodos clássicos para a determinação da tensão superficial utilizam instrumentos ou aparelhos altamente especializados que não estão disponíveis na maioria dos laboratórios fabris de controlo de qualidade em Portugal, devido ao seu preço ascender, em muitos casos, a valores superiores a 10 mil euros.

Os métodos para a avaliação deste parâmetro são categorizados como métodos de equilíbrio ou métodos de não-equilíbrio.^{9,73} Os métodos de equilíbrio compreendem técnicas como o método da gota pendente, o método do perfil da gota séssil ou o método com a placa de Wilhelmy.⁹ Os métodos de não-equilíbrio, por vezes chamados de métodos dinâmicos,⁷³ compreendem o método do anel de DuNouy e o método do volume da gota (em peso).⁹

O método do peso da gota proposto por Behring *et al*⁷³ em 2004 apresenta-se como a adaptação do método tradicional do peso da gota⁷⁴, sendo exequível em laboratórios que possuam materiais mais simples e que não possuam aparelhos como o anel de DuNouy.

Para determinar a tensão superficial das fórmulas desenvolvidas neste trabalho foi então aplicado o procedimento experimental desenvolvido por Behring *et al*⁷³, utilizando-se uma bureta comum para a obtenção das gotas e uma balança de grau analítico para a determinação do seu peso.

A bureta foi fixa num suporte universal e colocada no interior de uma balança analítica, na qual se encontrava um gobelé de vidro. A parte inferior da bureta ficava o mais próximo possível do recipiente coletor e as janelas da balança encontravam-se fechadas, à exceção da superior, de modo a evitar a influência de correntes de ar sobre a formação das gotas.

Em primeiro lugar foi determinado o raio da bureta, uma vez que dados publicados em 1975⁷³ revelam a relação linear entre a massa de uma gota e o raio da extremidade do tubo onde esta se formou.

Para tal, a bureta é lavada com a água desmineralizada, e com o auxílio da torneira é ajustada a velocidade da queda das gotas em intervalos regulares. Para cada ensaio são coletadas 30 gotas, sendo que cada ensaio é realizado em triplicado, à temperatura e pressão de 22°C e 1 atm.



Figura 38 -Montagem experimental para a determinação da tensão superficial pelo método do peso da gota.

A massa das 30 gotas é obtida pela subtração do peso inicial, o peso do recipiente coletor, ao peso final, após a queda das 30 gotas. Com os 3 ensaios calculou-se a massa média de uma gota de água desmineralizada.

Com os valores obtidos foi possível calcular a tensão superficial da água de modo a efetuar a comparação do mesmo com os valores da literatura e avaliar a exatidão do método.

No que diz respeito às formulações, eram diluídas a 25%, uma vez que é a esta concentração que a maioria dos fabricantes apresentam valores de tensão superficial nas fichas técnicas das matérias-primas.

Com os valores de massa obtidos foi possível calcular a tensão superficial de cada formulação, sendo os cálculos e respetiva explicação apresentados no capítulo III, subcapítulo 12.

4. Análises Espectroscópicas

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada - FTIR-ATR

A Espectroscopia de Infravermelho (IR) estuda a interação da matéria com a radiação da zona do infravermelho do espectro eletromagnético mais precisamente a absorção de energia da zona infravermelha do espectro eletromagnético. As mudanças de energias que ocorrem refletem as transições de estados vibracionais que as ligações das moléculas sofrem quando interagem com a radiação.⁷⁵

Dos vários métodos de preparação de amostras a Refletância Total Atenuada (ATR) é hoje a ferramenta mais utilizada em análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O ATR geralmente permite a análise qualitativa ou quantitativa da amostra com pouca ou nenhuma preparação da mesma, o que diminui o tempo de análise para menos de metade. O principal benefício do ATR provém do percurso ótico de amostragem, muito fino e da profundidade de penetração do feixe de infravermelhos na amostra. Isto está em contraste com a amostragem tradicional de FTIR por transmissão na qual a amostra tem de ser misturada com um sal transparente a IR, por norma KBr, e prensada até formar uma pastilha de grossura adequada.⁷⁵

No ATR a amostra é colocada diretamente sobre um cristal, de relativamente maior índice de refração, e direciona-se o feixe de radiação infravermelha para o cristal. O feixe de radiação infravermelha reflete a partir do interior da superfície do cristal e cria uma onda evanescente, que projeta ortogonalmente na amostra em contato íntimo com o cristal de ATR. Uma parte da energia da onda evanescente é absorvida pela amostra e a radiação refletida é devolvida para o detetor.⁷⁵

Neste projeto foi utilizado o espectrómetro da empresa, um FTIR-ATR *Bruker*® *Alpha-P* com o acessório *ATR Platinum Diamond 1*. O *software* utilizado foi o *OPUS 6.5.97*, sendo que cada espectro teve como base 16 scans na amostra, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Antes de proceder à análise, o cristal era limpo com álcool isopropílico e era feita uma leitura atmosférica que o próprio *software* utiliza para fazer a subtração do impacto dos gases presentes na atmosfera. A amostra era então colocada à superfície do cristal com uma pipeta de Pasteur e feita a análise. Após a obtenção do espectro da amostra é feita a correção da linha de base.

O espectro obtido no final deste procedimento é o espectro de FTIR-ATR da amostra e é usado como base para todas as manipulações feitas no *software*, como por exemplo a subtração da água ou a comparação com outros espectros.

Dispersão Dinâmica de Luz - DLS

A técnica de DLS é um método que permite a avaliação da variação da intensidade de luz dispersa quando encontra pequenas partículas em suspensão, ou polímeros numa solução, que apresentam movimento browniano, isto é, ao acaso, em função do tempo.⁷⁶

Quando um feixe de luz passa através de uma solução com partículas dispersas, um movimento oscilante de dipolo é induzido nas partículas, irradiando assim a luz. A intensidade da luz dispersa será relacionada com a direção de polarização da luz incidente, do ângulo de dispersão e dos parâmetros da solução. Partículas dispersas num meio líquido apresentam movimento browniano. Esse movimento causa flutuações de concentração num dado volume da solução em função do tempo. Na dispersão dinâmica de luz, a intensidade de dispersão (em curtos intervalos de tempo) é registada como função do tempo, e flutuações nessa intensidade de dispersão são observadas como variações de concentração no volume de dispersão. O tempo necessário para que as flutuações na intensidade de luz dispersa aconteçam é a característica mais importante do sinal, uma vez que esse tempo contém informação sobre as propriedades dinâmicas das moléculas do soluto.⁷⁶

Com esta técnica e com recurso a um programa de correlação matemática adequada é possível determinar o tamanho das micelas presentes em solução.

Neste projeto foi usado um equipamento da marca *Malvern*, modelo *Zetasizer Nano S*, com ângulo de deteção de 173°, laser de He-Ne 4 mW executando a um comprimento de onda de 633nm e um detetor de foto díodo de avalanche, do laboratório de Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos da Universidade de Aveiro

Os testes de DLS foram efetuados a todas as formulações produzidas, diluídas com água destilada, em triplicado e a duas temperaturas diferentes, 25 e 50°C.

III. Resultados e Discussão

1. Análise de pH

O pH deve ser estudado uma vez que, a nível fabril, é um dos parâmetros de controlo de qualidade e aprovação de produtos. Tendo em conta que muitas vezes os produtos são armazenados no armazém da Mistolin até existir uma encomenda de um cliente, foi também importante analisar a estabilidade do pH a longo prazo.

No fundo o pH de uma solução é o logaritmo negativo da concentração do ião hidrogénio (H^+) em mol/L : $pH = -\log[H^+]$, sendo uma unidade adimensional.^{77,78}

Como se trata de uma função negativa, à medida que o pH aumenta, a concentração de iões de hidrogénio em solução diminui.^{77,78}

O primeiro passo na análise do pH às formulações desenvolvidas foi avaliar o pH após o seu fabrico em laboratório, dados que podemos observar na Figura 39:

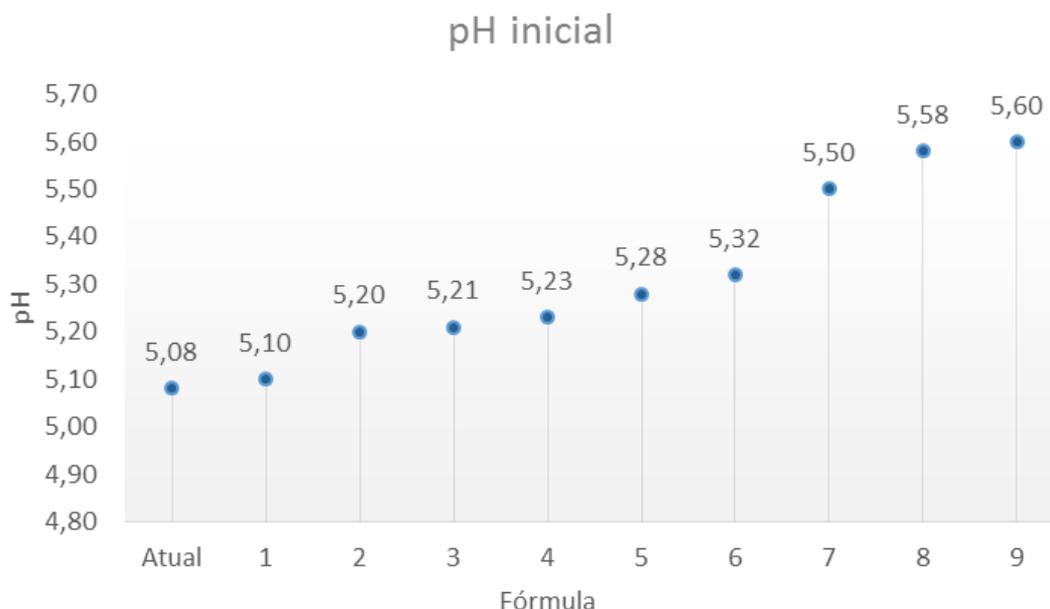


Figura 39 - Representação gráfica dos valores de pH das formulações feitas com Tensidrol, após o seu fabrico em laboratório.

É possível observar claramente que o pH das formulações desenvolvidas com Tensidrol tem uma tendência para aumentar ligeiramente, no entanto mantém-se na ordem dos 5,00 a 5,60, pelo que esta subida não é significativa e deve ser resultado do aumento da concentração do tensioativo Tensidrol.

Uma vez que a gama de pH requerida, pela empresa, para este produto é de 6,00 a 7,00, o mesmo foi acertado utilizando uma solução de hidróxido de sódio a 50% obtendo-se os seguintes valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação dos valores de pH iniciais das formulações feitas com Tensidrol e após o acerto manual em laboratório.

Fórmula	pH _{inicial}	pH _{final}
FA-T	5,08	6,40
F1	5,10	6,68
F2	5,20	6,58
F3	5,21	6,06
F4	5,23	7,01
F5	5,28	6,10
F6	5,32	6,82
F7	5,50	6,48
F8	5,58	6,77
F9	5,60	6,21

Para avaliar a estabilidade do pH após o acerto manual, o pH foi novamente medido em intervalos de tempo regulares, até um período de 2 meses, sendo os resultados apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Avaliação do comportamento do pH nas formulações com Tensidrol, ao longo do tempo. n=3

Fórmula	pH 1 dia	pH 7 dias	pH 14 dias	pH 60 dias	pH 120 dias
	$\bar{X} \pm \text{std}$				
FA-T	5,93 ± 0,02	5,94 ± 0,03	5,82 ± 0,01	5,46 ± 0,03	5,39 ± 0,02
F1	6,62 ± 0,08	6,11 ± 0,03	5,85 ± 0,02	5,59 ± 0,01	5,34 ± 0,01
F2	6,45 ± 0,01	6,16 ± 0,02	6,01 ± 0,03	5,50 ± 0,01	5,36 ± 0,01
F3	6,01 ± 0,06	5,80 ± 0,02	5,76 ± 0,02	5,39 ± 0,01	5,27 ± 0,02
F4	6,79 ± 0,03	6,36 ± 0,02	6,15 ± 0,01	5,63 ± 0,01	5,45 ± 0,01
F5	6,03 ± 0,04	5,88 ± 0,02	5,87 ± 0,01	5,56 ± 0,01	5,44 ± 0,01
F6	6,68 ± 0,02	6,33 ± 0,01	6,12 ± 0,05	5,64 ± 0,02	5,46 ± 0,01
F7	6,44 ± 0,03	6,18 ± 0,04	6,09 ± 0,02	5,78 ± 0,01	5,64 ± 0,01
F8	6,64 ± 0,01	6,55 ± 0,07	6,41 ± 0,02	6,08 ± 0,04	6,00 ± 0,01
F9	6,22 ± 0,07	6,07 ± 0,03	6,08 ± 0,03	5,84 ± 0,02	5,75 ± 0,01

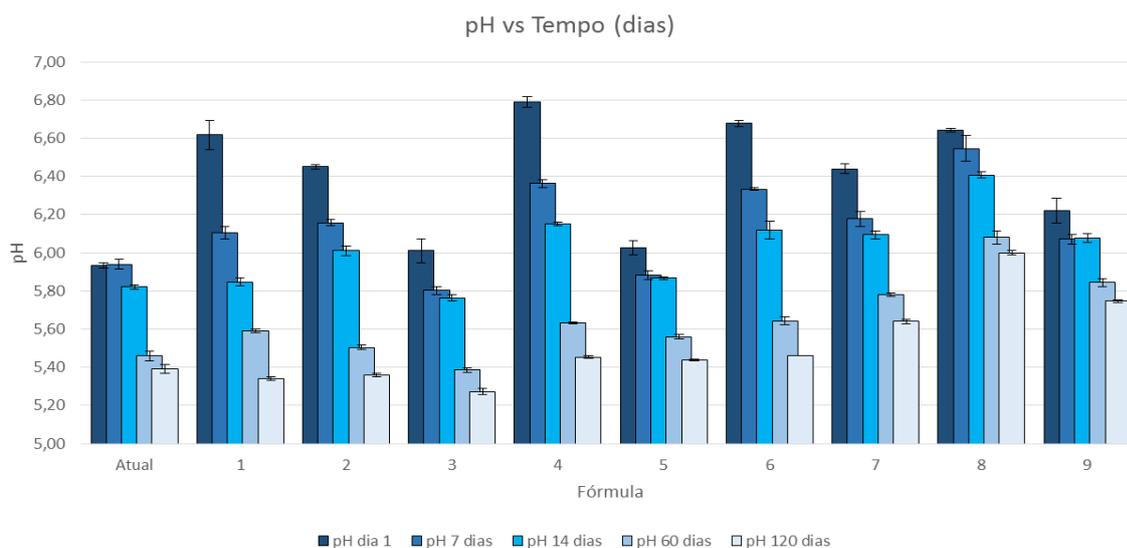


Figura 40 - Representação gráfica do comportamento do pH, nas fórmulas com Tensidrol, ao longo do tempo.

É possível verificar que o pH diminui ao longo do tempo até se aproximar do pH inicial de cada fórmula, sendo que se conclui que se o produto for armazenado durante muito tempo pode chegar ao consumidor com um dos parâmetros de aprovação do produto fora da gama desejada.

Na avaliação das fórmulas feitas com o tensioativo Neutronic, em substituição do tensioativo Tensidrol, verificamos uma situação ligeiramente diferente:

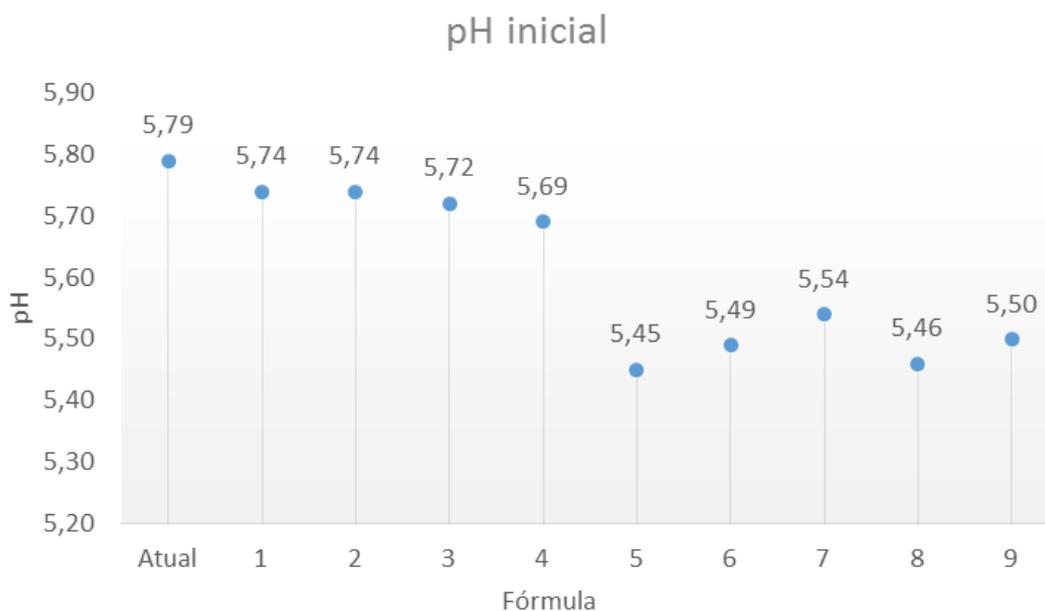


Figura 41 - Representação gráfica dos valores de pH das formulações feitas com Neutronic, após o seu fabrico em laboratório.

Como podemos verificar pelos dados apresentados na Figura 41, e posteriormente na Tabela 3, os valores de pH diminuem muito ligeiramente à medida que vamos avançando de FA para F9.

Uma vez que esta diminuição não chega a ser meia unidade de pH, pode ser desprezada.

Tal como nas formulações feitas com a matéria-prima Tensidrol, estas formulações feitas com Neutronic necessitaram de um acerto de pH utilizando uma solução de hidróxido de sódio a 50%, obtendo-se os valores de pH apresentados na 3ª coluna da Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação dos valores de pH iniciais das formulações feitas com Neutronic e após o acerto manual em laboratório.

Fórmula	pH _{inicial}	pH _{final}
FA-N	5,79	7,39
F1	5,74	6,66
F2	5,74	7,17
F3	5,72	6,91
F4	5,69	7,07
F5	5,45	6,75
F6	5,49	6,46
F7	5,54	7,35
F8	5,46	6,56
F9	5,50	7,09

No entanto, mais uma vez se verifica que o pH das fórmulas diminui ao longo do tempo, como podemos verificar pela Tabela 4 e pela Figura 42, tendencialmente para valores muito semelhantes aos valores obtidos imediatamente após a formulação.

Tabela 4 - Avaliação do comportamento do pH nas formulações com Neutronic, ao longo do tempo. n=3

Fórmula	pH 7 dias	pH 30 dias	pH 60 dias	pH 120 dias
	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA-N	7,33 ± 0,03	7,31 ± 0,02	7,11 ± 0,02	7,03 ± 0,01
F1	6,46 ± 0,02	6,34 ± 0,01	6,07 ± 0,01	5,83 ± 0,02
F2	6,60 ± 0,02	6,46 ± 0,02	6,17 ± 0,01	5,89 ± 0,01
F3	6,39 ± 0,01	6,27 ± 0,01	6,12 ± 0,01	5,82 ± 0,01
F4	6,42 ± 0,02	6,20 ± 0,02	5,95 ± 0,01	5,74 ± 0,01
F5	6,53 ± 0,03	6,21 ± 0,03	5,93 ± 0,01	5,71 ± 0,01
F6	6,22 ± 0,04	5,90 ± 0,01	5,60 ± 0,01	5,34 ± 0,01
F7	6,92 ± 0,08	5,64 ± 0,02	6,13 ± 0,03	6,08 ± 0,01
F8	6,12 ± 0,02	6,02 ± 0,01	5,43 ± 0,02	5,31 ± 0,01
F9	6,91 ± 0,01	6,89 ± 0,02	6,50 ± 0,01	6,48 ± 0,01

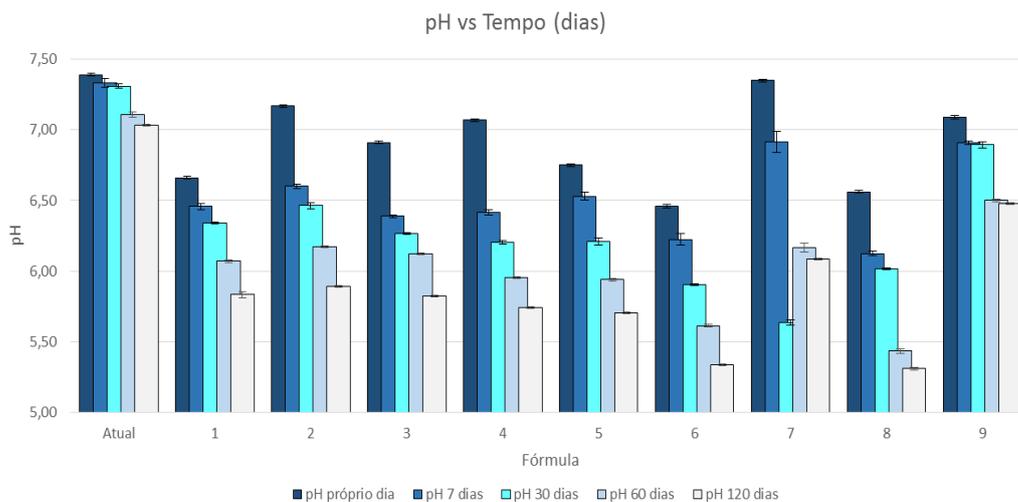


Figura 42 - Representação gráfica do comportamento do pH, nas fórmulas com Neutronic, ao longo do tempo.

Para além da instabilidade do ponto de vista do armazenamento pós-produção, de outra perspectiva podemos também inferir que, mesmo que o produto chegue ao consumidor com o pH na gama definida, durante o uso de um recipiente de 10 litros da fórmula em questão não se pode garantir que este parâmetro se mantenha consistente desde o início do uso, até ao final do uso.

Se para o fabrico de uma tonelada se utilizar 0,05 kg de solução de hidróxido de sódio para o acerto de pH, podemos afirmar que a formulação fica 1 cêntimo mais cara por tonelada, uma vez que a solução de hidróxido de sódio custa 20 cêntimos/kg.

Pode-se então afirmar que o reagente gasto para promover o acerto manual da formulação é, no fundo, um desperdício de recursos e tempo para a empresa, na medida em que não promove um resultado duradouro.

A forma mais correta de abordar esta situação seria alterar a gama de aprovação de pH para 5,00 a 6,00 ou utilizar outro reagente de acerto de pH que demonstrasse resultados mais estáveis.

2. Análise da condutividade

A condutividade elétrica é também um dos parâmetros controlados na aprovação de produtos numa unidade fabril. É um parâmetro que reflete o transporte de corrente elétrica pelos iões presentes em solução, sejam iões H^+ ou outros como metais alcalinos ou alcalino terrosos. Desta forma, permite aos técnicos de laboratório de uma unidade fabril saber se uma determinada formulação está homogênea ou não.

Quando se mensura a condutividade é também importante registar a temperatura, uma vez que um aumento de temperatura leva a um aumento do valor da condutividade, isto porque a mobilidade dos iões aumenta.

Uma vez que se tratam de fórmulas com tensioativos não-iónicos, que não ionizam em solução, não será de esperar grandes valores de condutividade. No entanto, esta também não será nula uma vez que as formulações em estudo também contém um tensioativo aniónico, embora em baixa percentagem e, a própria água utilizada na formulação apresenta valores de condutividade na ordem dos $8 \mu S/cm$, sendo portanto um eletrólito muito fraco, mas não contribuindo para a condutividade das formulações.^{77,78} Adicionalmente, muitos dos compostos presentes em solução, nomeadamente o branqueador ótico, os corantes e o

| Estudo da fórmula de um detergente de lavanderia não-iônico.

cumeno sulfonato de sódio, estão na forma de sais dissódicos, existindo por isso a presença de Na⁺ em solução.

Tabela 5 - Avaliação do comportamento da condutividade elétrica nas formulações com Tensidrol, ao longo do tempo. n=3

Teste de Condutividade (mS/cm) Tensidrol		
Fórmula	7 dias	90 dias
	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA-T	3,61 ± 0,01	3,88 ± 0,01
F1	3,86 ± 0,01	4,19 ± 0,01
F2	3,70 ± 0,01	3,91 ± 0,01
F3	3,69 ± 0,01	3,91 ± 0,01
F4	3,71 ± 0,01	3,92 ± 0,01
F5	3,78 ± 0,01	3,99 ± 0,01
F6	3,72 ± 0,01	3,93 ± 0,01
F7	3,72 ± 0,01	3,93 ± 0,01
F8	3,80 ± 0,01	4,01 ± 0,01
F9	3,75 ± 0,01	3,96 ± 0,01

Condutividade vs Tempo (dias)

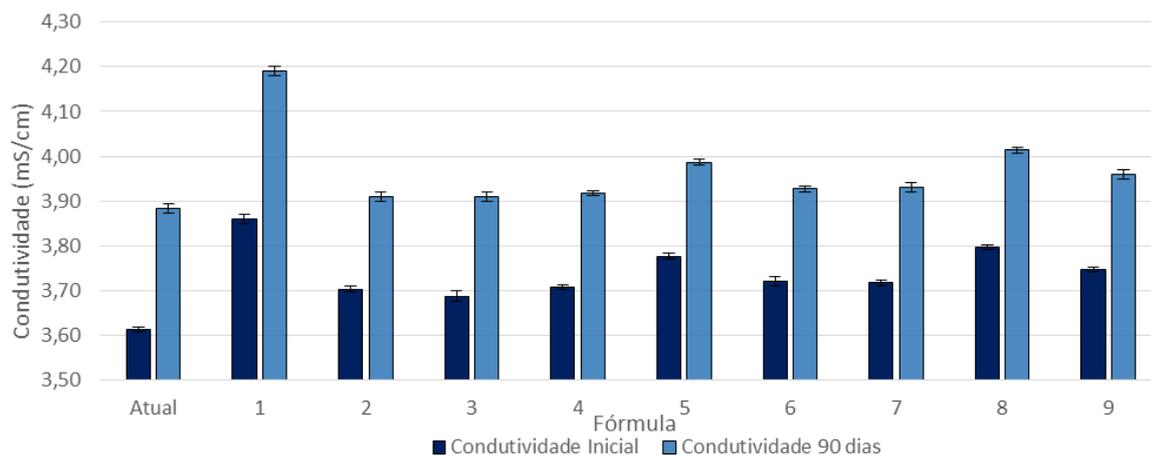


Figura 43 - Representação gráfica dos resultados obtidos durante a monitorização da condutividade ao longo do tempo, nas fórmulas com Tensidrol.

Tabela 6 - Avaliação do comportamento da condutividade elétrica nas formulações com Neutronic, ao longo do tempo. n=3.

Teste de Condutividade (mS/cm) Neutronic		
Fórmula	7 dias	60 dias
	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA-N	4,02 ± 0,01	3,82 ± 0,01
F1	3,93 ± 0,01	3,66 ± 0,01
F2	3,95 ± 0,01	3,72 ± 0,01
F3	4,27 ± 0,01	3,99 ± 0,01
F4	3,95 ± 0,01	3,66 ± 0,02
F5	3,68 ± 0,01	3,69 ± 0,01
F6	3,67 ± 0,01	3,65 ± 0,02
F7	4,06 ± 0,02	4,06 ± 0,02
F8	3,84 ± 0,01	3,72 ± 0,01
F9	4,06 ± 0,02	3,77 ± 0,03

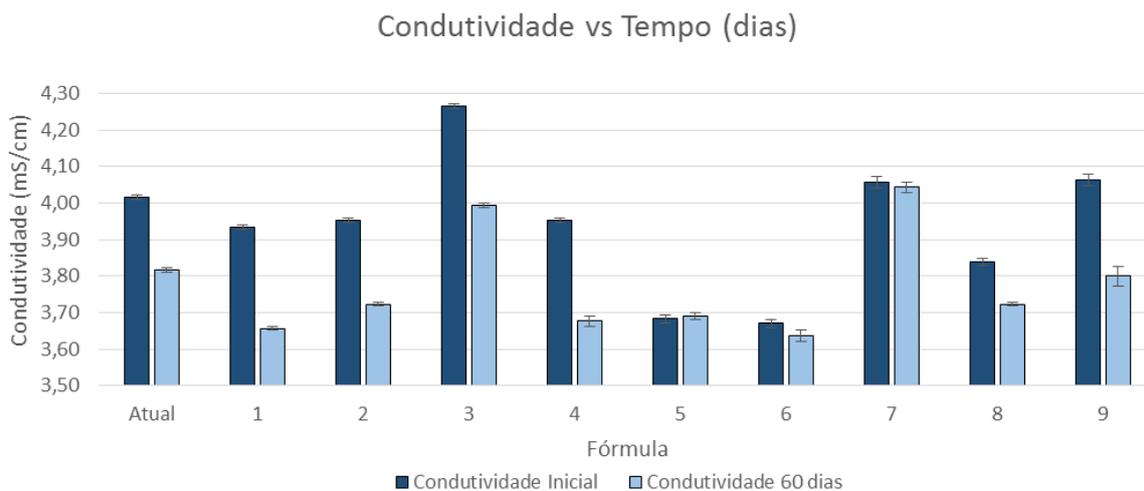


Figura 44 - Representação gráfica dos resultados obtidos durante a monitorização da condutividade ao longo do tempo, nas fórmulas com Neutronic.

Verifica-se um pequeno aumento nos valores de condutividade elétrica nas fórmulas desenvolvidas com Tensidrol, sendo que nas fórmulas realizadas com Neutronic é possível verificar a situação inversa, isto é, existe uma pequena descida nos valores de condutividade elétrica. Apesar de estas mudanças ocorrerem, não são muito significativas uma vez que são ínfimas e, dessa forma, não terão influência no desempenho do detergente, servindo meramente como um parâmetro de controlo de qualidade fabril.

3. Análise da massa específica

A massa específica, é uma propriedade intensiva da matéria, o que significa que não depende da massa da amostra que estamos a avaliar.^{77,78}

Funciona como um bom indicador da presença de contaminantes na fórmula, que no fundo corresponde a uma mistura de vários componentes líquidos e, por vezes, sólidos.

Determinando a massa específica de cada fórmula é possível comparar o valor obtido com o valor da fórmula de referência. Assim, é possível inferir se a composição das novas misturas é semelhante, ou não, à fórmula de referência.

Tabela 7 - Resultados obtidos na leitura da massa específica das fórmulas com Tensidrol e com Neutronic. n = 3

Massa específica (g/cm ³)		
	Tensidrol	Neutronic
Fórmula	$\bar{x} \pm \text{std}$	$\bar{x} \pm \text{std}$
FA	1,010 ± 0,010	1,009 ± 0,010
F1	1,010 ± 0,010	1,009 ± 0,010
F2	1,010 ± 0,010	1,009 ± 0,010
F3	1,009 ± 0,010	1,010 ± 0,010
F4	1,009 ± 0,010	1,010 ± 0,010
F5	1,010 ± 0,010	1,010 ± 0,010
F6	1,009 ± 0,010	1,009 ± 0,010
F7	1,008 ± 0,010	1,010 ± 0,010
F8	1,010 ± 0,010	1,010 ± 0,010
F9	1,009 ± 0,010	1,010 ± 0,010

Como se pode verificar tanto pela Tabela 7 é possível concluir que a massa específica das novas fórmulas com Tensidrol e com Neutronic é semelhante à massa específica da fórmula produzida atualmente com Tensidrol.

4. Análise da percentagem de água

Usou-se o equipamento Karl Fischer para quantificar a quantidade de água existente em cada fórmula e, por conseguinte, a percentagem de matéria ativa existente, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 8 - Resultados de percentagem de água, obtidos pelo método de Karl Fischer para todas as formulações desenvolvidas e percentagem de água livre teórica.

% de H ₂ O			
Fórmula	Teórica	Tensidrol	Neutronic
		$\bar{x} \pm \text{std}$	$\bar{x} \pm \text{std}$
FA	70,80	78,84 ± 0,098	78,49 ± 0,470
F1	70,85	78,04 ± 0,222	79,33 ± 0,488
F2	70,85	78,60 ± 0,369	78,46 ± 0,355
F3	70,85	79,94 ± 0,283	78,44 ± 0,405
F4	71,05	79,22 ± 0,165	78,92 ± 0,239
F5	71,05	79,85 ± 0,296	78,81 ± 0,191
F6	71,05	80,04 ± 0,491	79,53 ± 0,205
F7	71,20	79,71 ± 0,289	80,64 ± 0,478
F8	71,20	79,14 ± 0,130	80,64 ± 0,480
F9	71,20	79,29 ± 0,147	80,48 ± 0,149

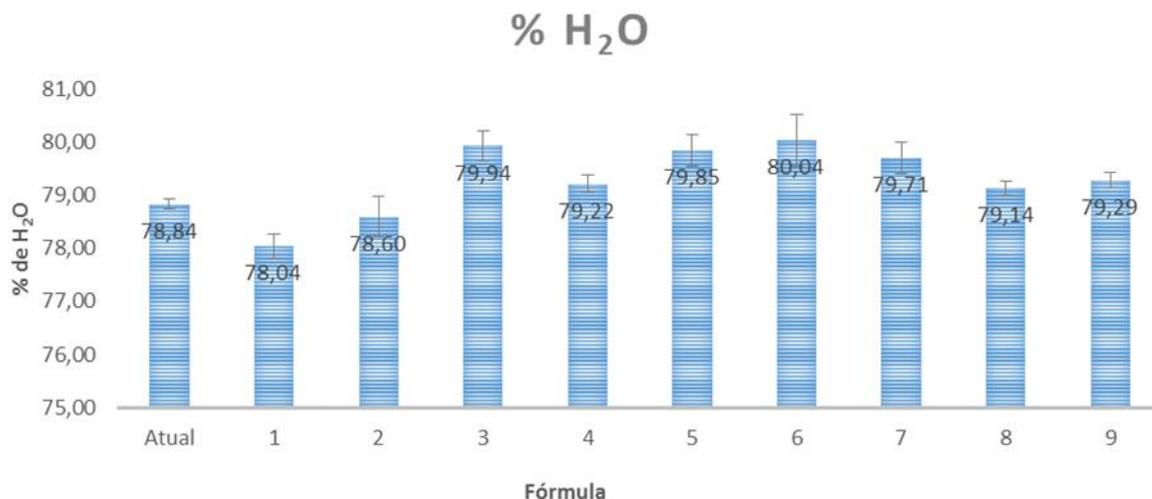


Figura 45 - Representação gráfica da percentagem de H₂O obtidos para cada formulação com Tensidrol.

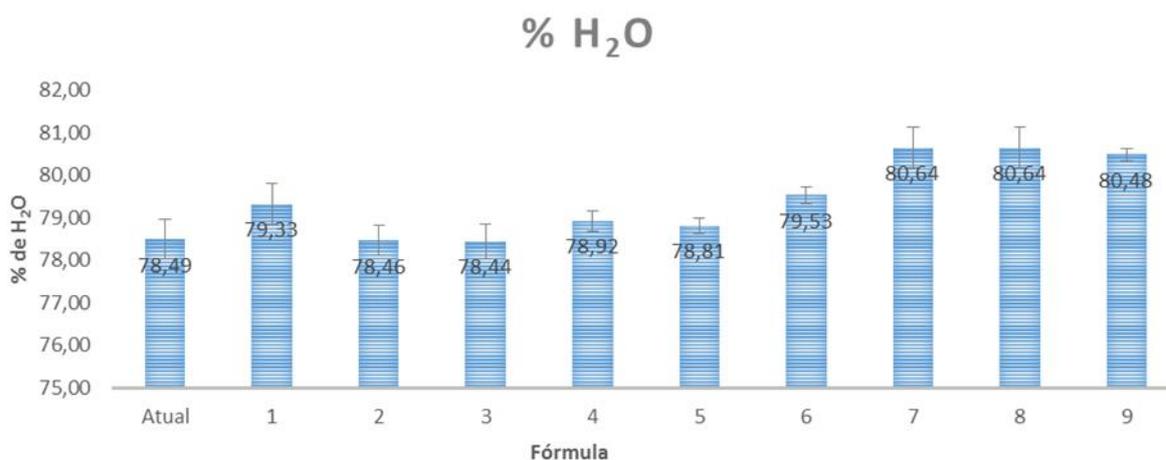


Figura 46 - Representação gráfica da percentagem de H₂O obtidos para cada formulação com Neutronic.

Conclui-se que na maioria dos casos a percentagem de água aumenta ligeiramente em relação à fórmula atual, tanto no caso das formulações com Tensidrol como nas formulações com Neutronic. Nas fórmulas com Tensidrol, a diferença de água entre a fórmula atual e as fórmulas desenvolvidas apresenta um valor máximo de 1,2% de água, na formulação F6, que à partida não irá ser significativa no desempenho das formulações. Verifica-se que no caso das fórmulas desenvolvidas com Neutronic esta diferença máxima apresenta um valor de 2,15%, mas em relação às fórmulas F7 e F8.

É possível também encontrar uma concordância destes valores das fórmulas desenvolvidas com Neutronic, com os resultados obtidos nos testes de reologia, uma vez que as últimas 3 fórmulas (7, 8 e 9) de cada grupo apresentam os valores de viscosidade mais baixos, o que indica maior percentagem de água.

Analisando a Tabela 8, verifica-se de imediato a disparidade de valores entre a percentagem de H₂O teórica, que no fundo corresponde à água utilizada na formulação do produto e, por esse motivo, corresponde à água no seu estado livre e a percentagem de H₂O determinada pelo método de Karl Fischer. Contudo, como já foi explicado nas páginas 49 e 50, o método de Karl Fischer termina quando se consome toda a água presente em solução, esteja ela na sua forma livre ou não. Assim, é fácil compreender as diferenças de 7 a 9% de H₂O entre os valores teóricos e os valores reais quantificados por Karl Fischer.

Se considerarmos os dados das matérias-primas referidos na secção II, capítulo 1 obtemos as seguintes informações:

- Cumeno sulfonato de sódio apresenta uma concentração de 40%, o que significa que 60% da massa de cumeno adicionado corresponde a água;
- MPG apresenta uma concentração de 99,6, o que significa que 0,04% da massa de MPG adicionado corresponde a água;
- Tensidrol/Neutronic apresenta uma concentração de 90%, o que significa que 10% da massa de tensioativo adicionado corresponde a água;
- BG apresenta uma concentração de 99,0%, o que significa que 1% da massa de BG adicionado corresponde a água;
- Tridac apresenta uma concentração de 90% o que significa que 10% da massa de Tensioativo adicionado corresponde a água;
- Limoneno e AF9030E podem ser desprezados uma vez que a concentração destes compostos na fórmula é reduzida.

Desta forma, tomando como exemplo um fabrico de 100 kg da fórmula F9, podemos concluir que:

Tabela 9 - Estimativa teórica da massa de água ligada num fabrico de 100 kg da formulação F9.

MP	[fabricante] (%)	H ₂ O ligada (%)	H ₂ O ligada (kg)
Cumeno	40	60	2,94
Monopropilenoglicol	99,6	0,4	0,0072
Tensidrol/Neutronic	90,0	10,0	1,52
Butilglicol	99,0	1,0	0,026
Tridac	90,0	10,0	0,3
			4,79

Sabendo a percentagem de água teórica de cada fórmula, como indicado na Tabela 8, e tendo em consideração a estimativa de 4,7 kg de água ligada a um fabrico de 100 kg da fórmula comercializada atualmente, podemos afirmar que o valor teórico real da % de H₂O da fórmula atual feita com Tensidrol deveria ser de aproximadamente 75,6% (70,81+4,79), sendo este valor muito mais próximo do valor obtido com o método de Karl Fischer (78,8%), existindo uma diferença de 3,2%.

Com os valores de % de H₂O é possível calcular os valores de matéria ativa, isto é, a quantidade de matéria que efetivamente é responsável pelo desempenho do produto:

Tabela 10 - Comparação da percentagem de matéria ativa da fórmula comercializada atualmente com as fórmulas desenvolvidas neste projeto.

Fórmula	% de matéria ativa	
	Tensidrol	Neutronic
	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA	21,16 ± 0,10	21,51 ± 0,47
F1	21,96 ± 0,22	20,67 ± 0,49
F2	21,40 ± 0,37	21,54 ± 0,36
F3	20,06 ± 0,28	21,56 ± 0,41
F4	20,78 ± 0,16	21,08 ± 0,24
F5	20,15 ± 0,30	21,19 ± 0,19
F6	19,96 ± 0,49	20,47 ± 0,21
F7	20,29 ± 0,29	19,36 ± 0,48
F8	20,86 ± 0,13	19,36 ± 0,48
F9	20,71 ± 0,15	19,52 ± 0,15

Neste caso, tomamos como padrão os valores de matéria ativa das fórmulas comercializadas atualmente. Tendo em consideração que a fórmula que apresenta um custo de produção menos elevado é a F9, e sabendo pela Tabela 10 que a diferença de percentagem de matéria ativa entre a fórmula comercializada atualmente com Tensidrol e a F9 com Tensidrol é de 0,45%, o que é muito pouco significativo, podemos assumir que as fórmulas irão apresentar o mesmo desempenho quando utilizadas.

5. Determinação do peso-seco

Usou-se uma estufa para quantificar a percentagem de extrato seco existente em cada fórmula e, por conseguinte, a percentagem de matéria que se evaporou, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 11 - Resultados obtidos nos ensaios de peso seco para todas as formulações.

Fórmula	Tensidrol	Neutronic
	$\bar{x} \pm \text{std}$	$\bar{x} \pm \text{std}$
FA	16,952 ± 2,069	17,117 ± 2,064
F1	16,376 ± 1,937	17,197 ± 1,338
F2	17,853 ± 0,556	17,170 ± 1,579
F3	17,063 ± 1,826	16,783 ± 2,154
F4	15,757 ± 1,956	16,724 ± 2,259
F5	16,952 ± 2,081	17,020 ± 1,512
F6	16,915 ± 1,844	16,864 ± 1,761
F7	16,876 ± 1,314	17,026 ± 2,106
F8	17,021 ± 1,764	16,826 ± 2,140
F9	17,071 ± 1,729	16,760 ± 2,116

Avaliando os resultados entre matérias-primas, podemos afirmar que se encontram entre os 16 e os 18%, excetuando no caso da formulação F4 com Tensidrol, que apresenta um valor particularmente baixo.

É possível verificar também que a percentagem de extrato seco é menor que a percentagem de matéria ativa, Tabela 10, pelo que durante os ensaios de extrato seco podem ter evaporado alguns dos solventes que fazem parte da matéria ativa.

Com o valor de peso seco é possível também inferir o percentual de evaporado e compará-lo com o valor percentual de água obtido pelo método de Karl Fischer:

Tabela 12 - Tabela comparativa entre valores de evaporado e percentagem de H₂O obtida pelo método de Karl Fischer.

Fórmula	% evaporado Tensidrol	% H ₂ O mét. KF Tensidrol	% evaporado Neutronic	% H ₂ O mét. KF Neutronic
FA	83,05	78,84	82,88	78,49
F1	83,62	78,04	82,80	79,33
F2	82,15	78,60	82,83	78,46
F3	82,94	79,94	83,22	78,44
F4	84,24	79,22	83,28	78,92
F5	83,05	79,85	82,98	78,81
F6	83,08	80,04	83,14	79,53
F7	83,12	79,71	82,97	80,64
F8	82,98	79,14	83,17	80,64
F9	82,93	79,29	83,24	80,48

Avaliando a Tabela 12, é possível verificar que a percentagem de evaporado é superior à percentagem de H₂O determinada com o método de Karl Fischer. Para tentar justificar estes valores foram consultados, novamente, os valores dos pontos de ebulição das matérias-primas nas fichas técnicas, concluindo-se que os cerca de 5% restantes podem ser o resultado da evaporação de outros componentes da fórmula, que não a água, nomeadamente o

limoneno, o butilglicol e o monopropilenoglicol que certamente terão contribuído para estes valores, aumentando a percentagem de evaporado.

O método de Karl Fischer, ao contrário da determinação do peso-seco, é um método específico, ou seja, se não ocorrer nenhuma reação paralela, somente a água será determinada e por isso os valores apresentados por este método não são concordantes com os valores de extrato seco, o que vai de encontro ao que se estava à espera.

6. Análise à eficiência do regulador de espuma

Como já foi discutido nas páginas 26 e 2726, uma quantidade excessiva de espuma pode bloquear o mecanismo de funcionamento da máquina e comprometer o propósito final da lavagem, não permitindo fricção suficiente entre os tecidos e roupas.

No entanto, na indústria de produção de detergentes é sempre necessário avaliar a espuma feita por um detergente, independentemente se se pretende que faça muita ou pouca espuma.

Utilizando o procedimento interno da empresa, foram obtidos os seguintes resultados, expressos em mililitros:

Tabela 13 - Resultados obtidos nos testes de avaliação da espuma, em mililitros.

Fórmula	Espuma (mL)	
	Tensidrol	Neutronic
	$\bar{X} \pm \text{std}$	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA	26 ± 1	76 ± 3
F1	23 ± 1	46 ± 3
F2	27 ± 2	38 ± 3
F3	35 ± 3	46 ± 1
F4	29 ± 4	42 ± 2
F5	30 ± 5	42 ± 2
F6	31 ± 6	46 ± 3
F7	33 ± 7	38 ± 3
F8	33 ± 8	48 ± 4
F9	38 ± 9	52 ± 3

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 13, é possível avaliar a capacidade de espuma de cada uma das fórmulas, sendo que esta propriedade corresponde ao volume de espuma imediatamente após o teste de espuma.

É possível verificar que as fórmulas feitas com diferentes matérias-primas apresentam uma capacidade de espuma diferente, sendo o fator mais notório o facto de a fórmula FA

desenvolvida com a matéria-prima Neutronic apresentar uma capacidade de espuma muito superior à fórmula análoga desenvolvida com Tensidrol.

Em todas as fórmulas, fossem elas com Tensidrol ou com Neutronic, foi verificada baixa estabilidade da espuma, o que significa que após o teste de espuma, esta diminuía o seu volume muito rapidamente, sendo portanto pouco estável.

Estes resultados confirmam mais uma vez que a matéria-prima Tensidrol é mais apropriada para o uso aplicado neste detergente do que o Neutronic, uma vez que existe menos probabilidade de bloquear o funcionamento das máquinas industriais por excesso de espuma.

No que diz respeito à solubilidade do regulador de espuma, por natureza, é diminuta, uma vez que o regulador de espuma é um polidimetilsiloxano, no fundo um derivado do silicone.

O que se verificou durante a duração deste estágio é que o regulador de espuma tem tendência a depositar-se no fundo do recipiente onde a fórmula é armazenada, formando uma espécie de flocos maiores do que o normal. Esta situação acaba por ser um dos problemas da fórmula em questão pois ao estar depositado no fundo do recipiente: 1) o regulador de espuma não está emulsificado na fórmula, o que significa que não poderá exercer a sua função; 2) pode ser aspirado pelo doseador automático nas primeiras lavagens, sendo que no restante volume não existirá o seu efeito benéfico.

Explorar o uso e incorporação de um regulador de espuma mais eficiente no que diz respeito à emulsificação, ou estudar formas de melhorar a emulsificação atual, poderá ser um dos projetos futuros para a empresa.

7. Análise do *Cloud Point*

A importância da determinação do valor do CP foi discutida na página 12. Quando se atinge o valor do CP começa-se a verificar a formação de filamentos brancos na solução que ascendem da base até ao topo do frasco, onde formam uma nuvem opaca, como podemos ver na Figura 47.

Os resultados do CP obtidos neste projeto foram os seguintes:

Tabela 14 - Valores de *Cloud Point* obtidos para as fórmulas com Tensidrol.

Cloud Point (°C)	
Fórmula	Tensidrol
	$\bar{X} \pm \text{std}$
FA	73,4 ± 1,4
F1	73,2 ± 0,6
F2	73,8 ± 1,2
F3	73,8 ± 1,1
F4	71,4 ± 1,0
F5	76,6 ± 1,0
F6	71,0 ± 0,3
F7	71,7 ± 1,5
F8	74,7 ± 1,2
F9	72,6 ± 0,2

É possível verificar que, no geral, o valor do CP encontra-se entre 71 e 76°C, sendo que os valores mais díspares podem ser o resultado do erro do analista, na medida em que não se trata de uma técnica facilmente reproduzível.

Tendo em consideração que o valor do CP fornecido pelo fabricante para o tensioativo Tridac é de 72 a 73°C e que o valor do tensioativo Tensidrol não é fornecido pelo fabricante, foi ainda determinado em laboratório, para diferentes concentrações, os valores do CP para estes dois tensioativos, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 15 - Resultados obtidos nos testes de *Cloud Point* para os dois tensioativos não-iônicos usados nas formulações, a diferentes concentrações, encontrando-se destacada a concentração 25%.

Cloud Point (°C)	
Fórmula	$\bar{X} \pm \text{std}$
Tridac 5%	71,6 ± 0,7
Tridac 10%	71,9 ± 1,0
Tridac 15%	73,1 ± 0,6
Tridac 20%	73,1 ± 2,1
Tridac 25%	73,0 ± 0,8
Tridac 50%	77,2 ± 1,4
Tensidrol 5%	87,6 ± 1,5
Tensidrol 10%	88,2 ± 0,3
Tensidrol 15%	85,4 ± 1,2
Tensidrol 20%	84,2 ± 0,7
Tensidrol 25%	83,7 ± 0,8
Tensidrol 50%	84,4 ± 0,7

Já sabemos que existem vários fatores que influenciam o valor do CP, sendo alguns deles o tamanho da cadeia carbonada, o número de moles de óxido de etileno e a concentração de detergente.

É possível verificar facilmente a influência da concentração de tensioativo na Tabela 15, uma vez que no caso do tensioativo Tridac o valor do CP vai aumentando muito ligeiramente com a concentração; sendo isto mais notório a 50% m/m de H₂O, ao passo que no caso do tensioativo Tensidrol o valor do CP aparenta diminuir muito ligeiramente com a concentração.

Verifica-se que o método utilizado para determinar os CP's é fiável, uma vez que determinou com sucesso um valor experimental muito semelhante ao valor teórico, no caso do tensioativo Tridac. Em relação aos tensioativos Tensidrol e Neutronic, não é possível tirar conclusões acerca da semelhança de valores teóricos e experimental, pois os fabricantes não disponibilizam os valores teóricos de CP nas fichas técnicas dos respetivos tensioativos.

Para além disso, segundo a literatura, valores na ordem dos 70 °C estão dentro do esperado para este tipo de tensioativos com cerca de 7 unidades de EO.²²

É também na literatura que está reportado que a presença de dois tensioativos não-iônicos, tal como neste caso, pode ter imensa influência nas propriedades físico-químicas da fórmula, tais como no CP e na tensão superficial.²²

Comparando os valores de CP da F9 da Tabela 14, 72,6°C, com os valores do tensioativo Tridac, é possível ver uma concordância nos resultados, indicando que a ordem dos 70°C talvez seja a temperatura ótima de utilização da fórmula. Também é possível compreender o porquê de muitas das formulações apresentarem valores superiores a estes, uma vez que o valor do CP do Tensidrol também influencia em larga escala o valor do CP final das fórmulas, incrementando-o, como é possível ver na F5.



Figura 47 - Exemplo da aparência visual do *Cloud Point*, numa das fórmulas testadas. Assinalado dentro de um círculo vermelho está a formação da nuvem que ascende à parte superior do frasco, resultado da formação de agregados de micelas.

Após a determinação do valor de *Cloud Point* foi possível verificar que com aquecimento contínuo a solução separa-se em duas fases, Figura 48, ficando a fase aquosa, mais densa, em baixo e a fase orgânica, onde se encontram os tensoativos, menos densa, em cima. É importante perceber esta dinâmica das duas fases: se a fase orgânica fica em cima da fase aquosa é porque a fase orgânica é menos densa, apresentando menor número de moléculas no mesmo volume que a fase aquosa.

O facto de se separarem em duas fases também indica que existem alterações na solubilidade dos tensoativos.

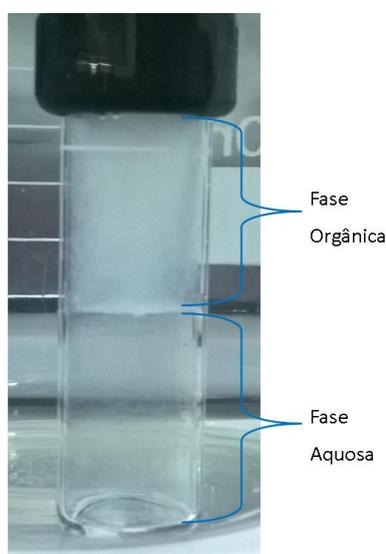


Figura 48 - Com aquecimento contínuo para além do CP chegamos à separação de fases, sendo que os tensoativos se encontram na fase orgânica uma vez que desidratam e deixam de ser solúveis em água.

Verificou-se que a separação de fases ocorreu em todos os casos acima de 96 °C, o que está de acordo com a literatura, uma vez que esta indica separação de fases a cerca de 98°C.²³

Está reportado na literatura que, apesar da água se apresentar como um bom solvente a baixa temperatura para tensoativos com moles de óxido de etileno, um aumento de temperatura não favorece as interações óxido de etileno-água, pelo que a molécula de tensoativo sofre desidratação e passa a ser cada vez menos solúvel em água.^{22,23}

Existem várias teorias para explicar este fenómeno, no entanto, uma das explicações tem por base as diferentes conformações estruturais (Figura 49) que os grupos de óxido de etileno podem apresentar na molécula. A baixa temperatura predominarão as conformações com menor energia, e maior dipolo, sendo mais solúveis em água. A alta temperatura existirão conformações muito energéticas, com cada vez menos dipolo, transformando a cadeia de

moles de óxido de etileno numa cadeia cada vez menos polar, e por consequência menos solúvel em água.²³

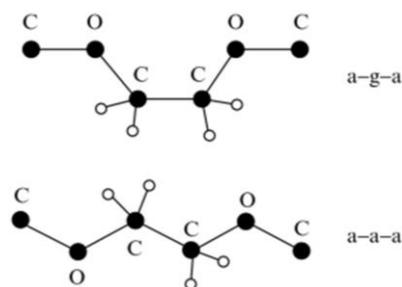


Figura 49 - Diferentes conformações dos grupos de óxido de etileno levam a diferente polaridade, sendo a conformação anti-gauche-anti (a-g-a) mais polar e a conformação anti-anti-anti (a-a-a) menos polar.²³

Além disso, no CP, devido à desidratação dos grupos de óxido de etileno, existe um grande aumento na atração de Van der Waals entre as micelas.^{46,79}

Também a forma e o tamanho micelar são largamente influenciados pela temperatura, crescendo de uma forma esférica para uma forma alongada entre outras, como podemos visualizar na Figura 50.²³

Sabendo que o número de agregação é o número de moléculas de tensioativo existentes numa micela, depois de atingido o valor de CMC,²³ nos tensioativos não-iônicos verifica-se que o número de agregação aumenta com um aumento de temperatura, podendo levar a alterações na estrutura e fórmula das micelas.²²

Uma das explicações para tal é que o aumento de temperatura leva à diminuição da área ocupada pela parte polar das moléculas, graças à perda de moléculas de água neste local da molécula. Esta desidratação da parte polar permite então um empacotamento mais eficiente, e por isso maior número de unidades de tensioativo, por estrutura micelar.

No caso dos tensioativos não-iônicos, o crescimento das micelas para outro tipo de estruturas depende da temperatura do sistema mas também do número de unidades de óxido de etileno: de 4 a 6 unidades, o crescimento ocorre rapidamente; de 8 ou mais unidades de óxido de etileno, o crescimento é quase desprezável.²³

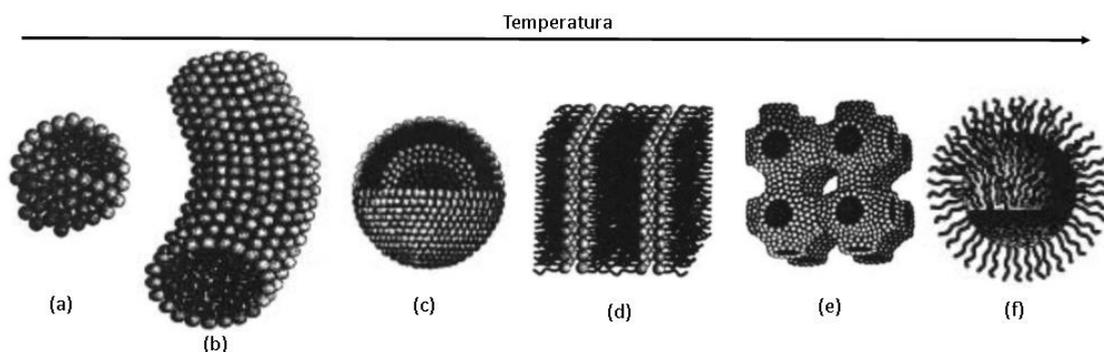


Figura 50 - Algumas das estruturas micelares possíveis de um tensoativo não-iônico, com aumento da temperatura: (a) micelas, cabeça polar virada para o exterior em contacto com a solução aquosa, apresentam um baixo número de agregação; (b) micelas cilíndricas, apresentam comprimento muito variável sendo que em termos de largura são semelhantes às micelas normais; (c) vesículas, apresentam uma bi-camada e por isso contém água no seu interior; (d) fases lamelares, apresentam uma zona central hidrofóbica com quase o dobro da espessura e alternam bi-camadas com água; (e) fase cúbica bicontínua, moléculas de tensoativos agregadas em filmes ligados caracterizados por duas curvaturas de sinal oposto. (f) micelas inversas, com a cauda hidrofóbica virada para o exterior.²³

8. Testes de estabilidade durante o armazenamento a 50°C

Sabendo que nos detergentes constituídos por tensoativos não-iônicos pode existir crescimento de agregados, uma vez que não possuem cargas, existe a possibilidade de haver junção de várias micelas, agregando-se, provocando instabilidade na solução e dando origem a uma separação de fase macroscópica.

Sendo assim, para avaliar a estabilidade a longo prazo e a alta temperatura, foram fotografadas as formulações antes e após estarem 4 semanas na estufa a 50°C, como descrito na página 51.

Uma vez que, no decorrer deste projeto foram formuladas e analisadas experimentalmente duas formulações atuais e dezoito formulações de proporções alteradas desenvolvidas em laboratório, num total de 20 fórmulas diferentes, no decorrer destes últimos capítulos iremos estudar e comparar apenas as duas formulações atuais e as duas formulações F9, uma vez que são as que apresentam custo de produção mais baixo.

Os restantes resultados irão ser incluídos em anexo.

Assim sendo, apenas se apresentam os resultados dos testes de estabilidade para estas quatro formulações:

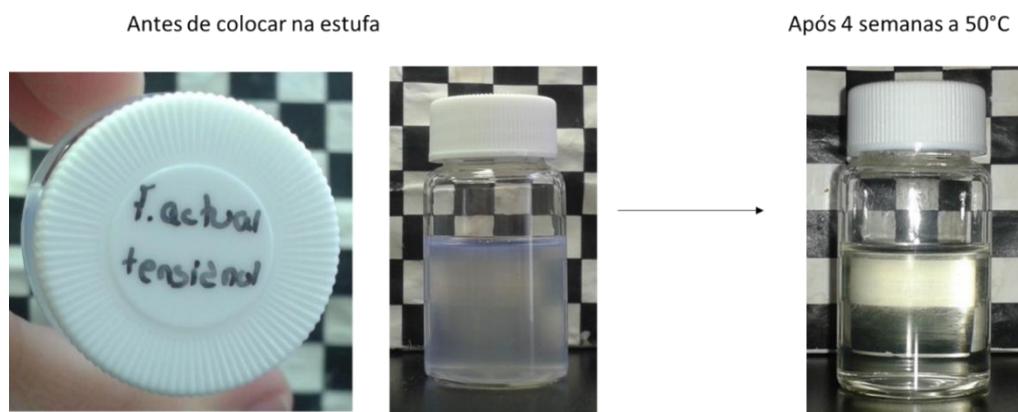


Figura 51 - Aparência macroscópica da FA com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

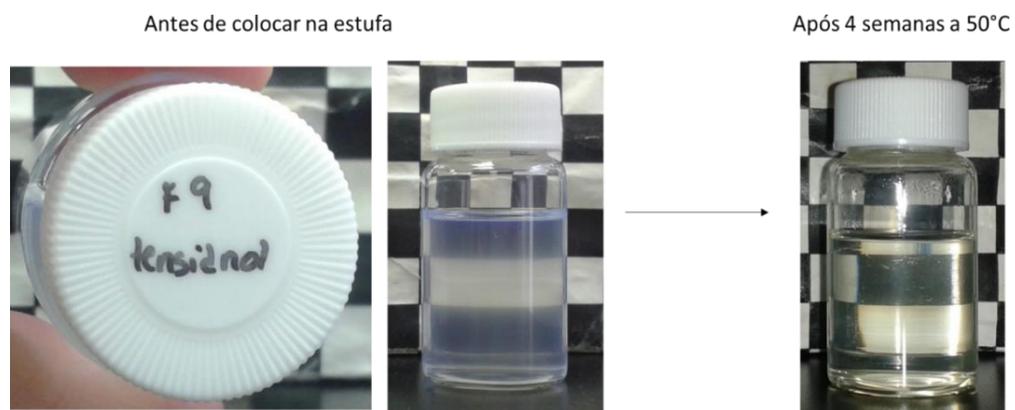


Figura 52 - Aparência macroscópica da F9 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

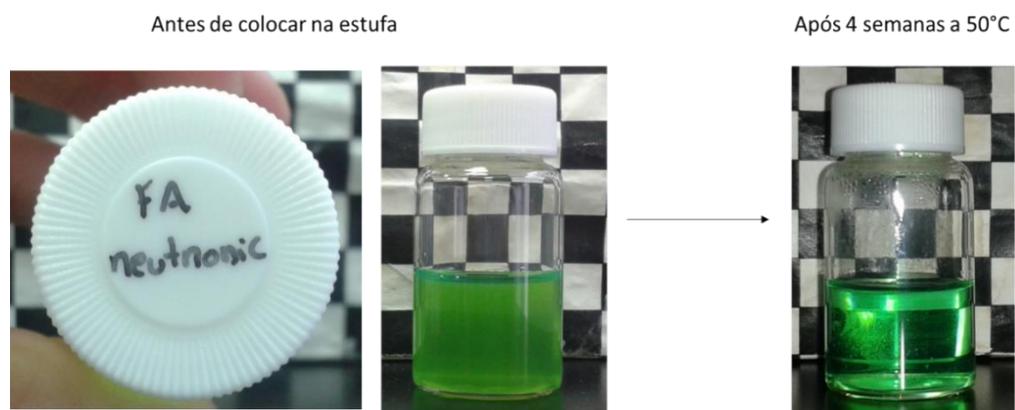


Figura 53 - Aparência macroscópica da FA com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 54 - Aparência macroscópica da F9 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

Podemos concluir que as formulações desenvolvidas apresentam boa estabilidade, uma vez que não se verifica, em nenhum dos casos, a formação de agregados, precipitados, ou separação de fases.

Verifica-se no entanto que a temperatura teve influência no corante, uma vez que a cor de algumas formulações alterou-se, passando de verde para azul. Esta alteração pode ser o resultado da degradação química da Tartracina, Figura 55, corante de tom amarelo, presente no corante utilizado, sendo que, aparentemente, o corante Azul Brilhante, não sofreu degradação.

Segundo a literatura, para que um corante apresente cor tem de apresentar as seguintes propriedades: 1) absorver luz na zona visível do espectro, de 400 a 700 nm; 2) conter, pelo menos, um grupo cromóforo; 3) apresentar um sistema de ligações π conjugadas, ou seja, um sistema alternado de ligações duplas e simples e 4) apresentar ressonância eletrônica.⁸⁰

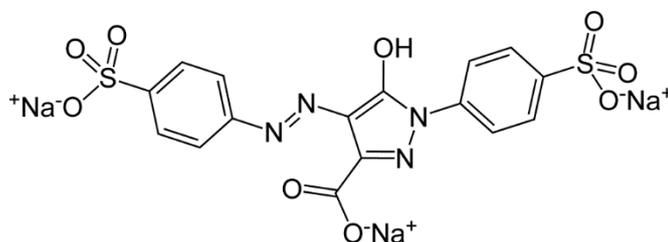


Figura 55 - Estrutura química da Tartracina, onde é evidente a conjugação de ligações duplas e simples e o grupo azo, que é o cromóforo nesta estrutura. O grupo $-SO_3^-$ confere um carácter ácido ao corante e tem como função aumentar a sua solubilidade em água.

O grupo de investigação de Oancea e Meltzer (2013)⁸¹ tinha já concluído que uma temperatura de 50°C (323K) promove a degradação do corante e, recentemente, está descrito na literatura por Dos Santos, *et al* (2014)⁸², a perda da cor da Tartracina pela utilização de luz solar/UV, devido à clivagem do grupo cromóforo, o grupo azo.

Assim, a perda de função do corante Tartracina pode ser o resultado da degradação do grupo cromóforo, influenciada pelo calor aplicado durante 4 semanas que, analogamente à luz solar, pode ter provocado a clivagem do grupo azo. Por outro lado não podemos excluir outras hipóteses, tais como a perda da ressonância eletrónica ou a alteração da estrutura de ligações duplas e simples levando à perda do sistema π conjugado. Sem qualquer tipo de dados experimentais referentes à estrutura do corante (ou possíveis produtos de degradação derivados do corante) depois dos testes de estabilidade, teremos de assumir que qualquer uma destas hipóteses é possível, mas pouco provável, pelo facto das condições serem pouco apropriadas para tal.

Avaliando as Figuras 51 a 54, é possível verificar também a perda da fluorescência, ou seja, a perda da função do agente branqueador fluorescente, Figura 56.

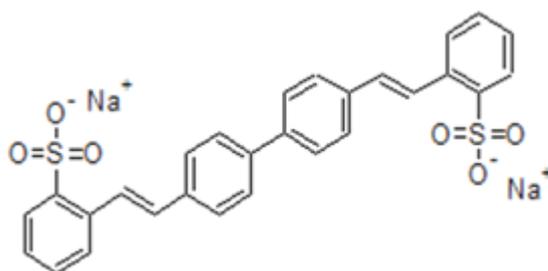


Figura 56 -Estrutura do branqueador fluorescente utilizado nas formulações.

No entanto, segundo o grupo de investigação de Assaad *et al* (2014)⁸³ pode também ser o resultado da isomerização da molécula, uma vez que os isómeros (E,E) e (Z,Z) são fluorescentes ao passo que o isómero (E,Z) não apresenta fluorescência.^{83,84}

9. Testes de Reologia

A formulação de detergentes de lavanderia deve possuir uma viscosidade baixa e deve, de preferência, apresentar um comportamento newtoniano, para facilitar o espalhamento sobre a superfície. Foi determinada a viscosidade das vinte formulações desenvolvidas, em função da tensão de corte.

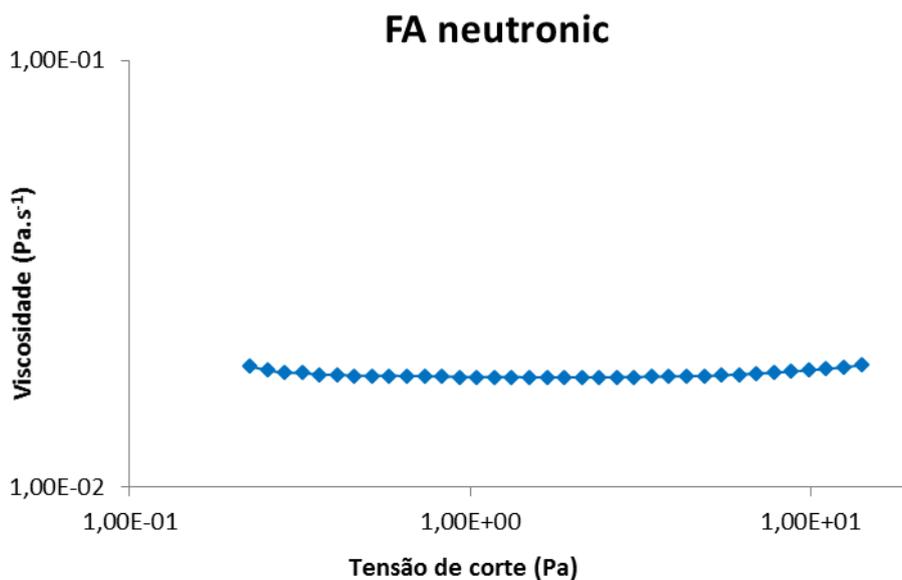


Figura 57 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Neutronic a 20°C.

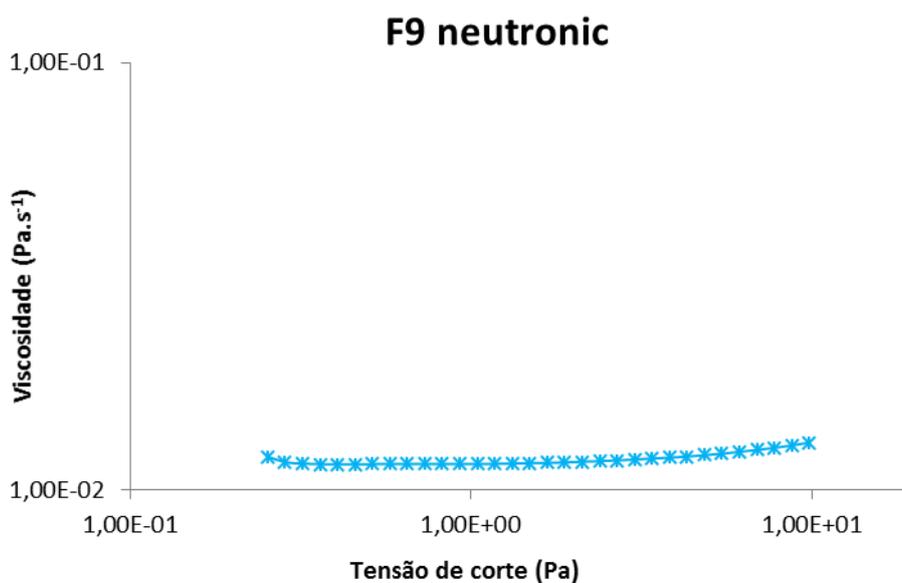


Figura 58 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Neutronic a 20°C.

Uma vez que todas as formulações desenvolvidas com a matéria-prima Neutronic apresentaram comportamento Newtoniano, foi possível calcular a sua viscosidade média, indicada na Tabela 16, e representá-las graficamente, para facilitar a visualização de uma tendência para a diminuição da viscosidade.

Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 16 - Viscosidade média das formulações com Neutronic a 20°C.

Viscosidade média (Pa.s-1)		
Fórmula	\bar{x}	std
FA	1,84E-02	3,36E-04
F1	1,60E-02	1,61E-04
F2	1,63E-02	1,62E-04
F3	1,40E-02	1,87E-04
F4	1,45E-02	1,95E-04
F5	1,38E-02	1,88E-04
F6	1,23E-02	2,24E-04
F7	1,12E-02	2,85E-04
F8	1,17E-02	2,39E-04
F9	1,17E-02	2,66E-04

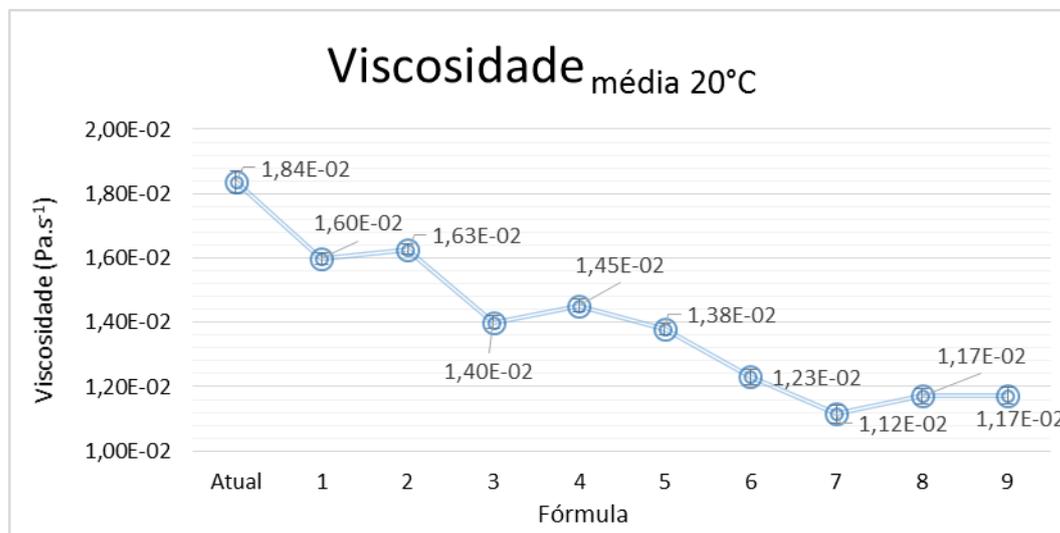


Figura 59 - Viscosidade média, a 20°C, das fórmulas com Neutronic.

Como podemos ver pela Figura 59, existe uma clara tendência para a diminuição da viscosidade média das fórmulas. Para verificar se esta tendência estava dependente da matéria-prima usada, foram também testadas todas as fórmulas desenvolvidas com Tensidrol.

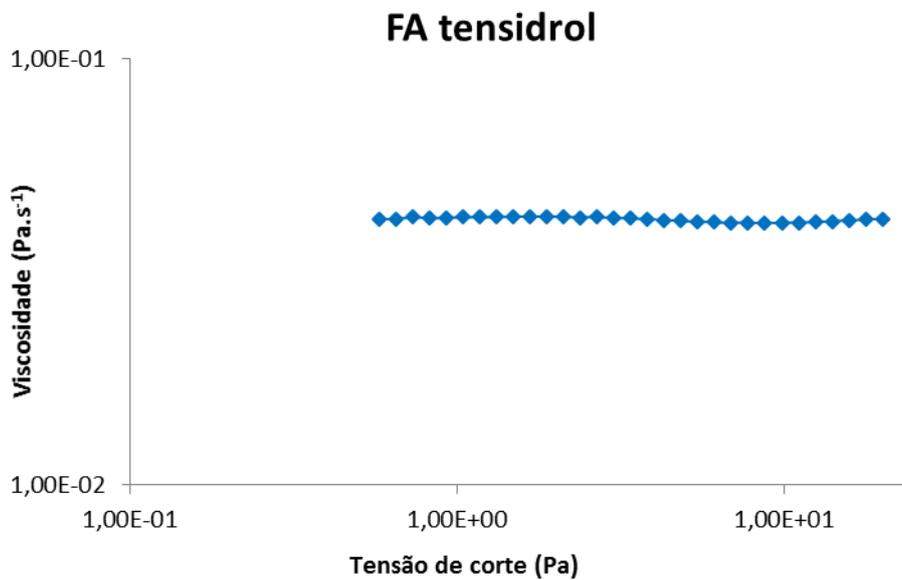


Figura 60 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Tensidrol a 20°C.

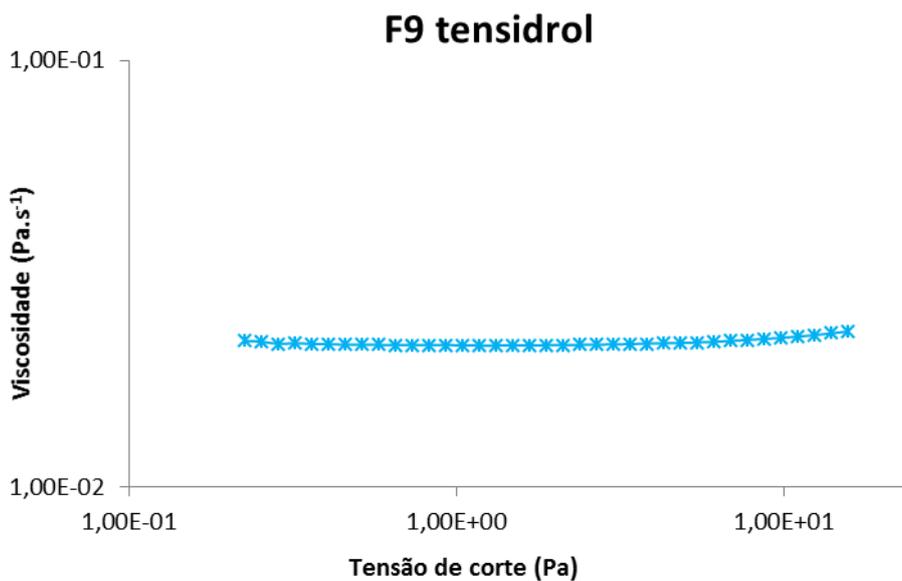


Figura 61 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Tensidrol a 20°C.

Tal como no caso das fórmulas com Neutronic, as fórmulas desenvolvidas com Tensidrol apresentam comportamento Newtoniano, sendo que dessa forma foram calculadas as viscosidades médias, não só para visualizar a tendência de diminuição ou aumento, mas também para facilitar a comparação entre fórmulas iguais, que diferem apenas na matéria-prima.

Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 17 - Viscosidade média das formulações com Tensidrol a 20°C

Viscosidade média (Pa.s-1)		
Fórmula	\bar{X}	std
FA	4,20E-02	5,09E-04
F1	2,60E-02	1,26E-04
F2	3,05E-02	1,68E-04
F3	2,93E-02	2,35E-04
F4	2,74E-02	2,24E-04
F5	2,83E-02	2,01E-04
F6	2,47E-02	2,24E-04
F7	2,08E-02	1,92E-04
F8	2,12E-02	1,50E-04
F9	2,17E-02	1,79E-04

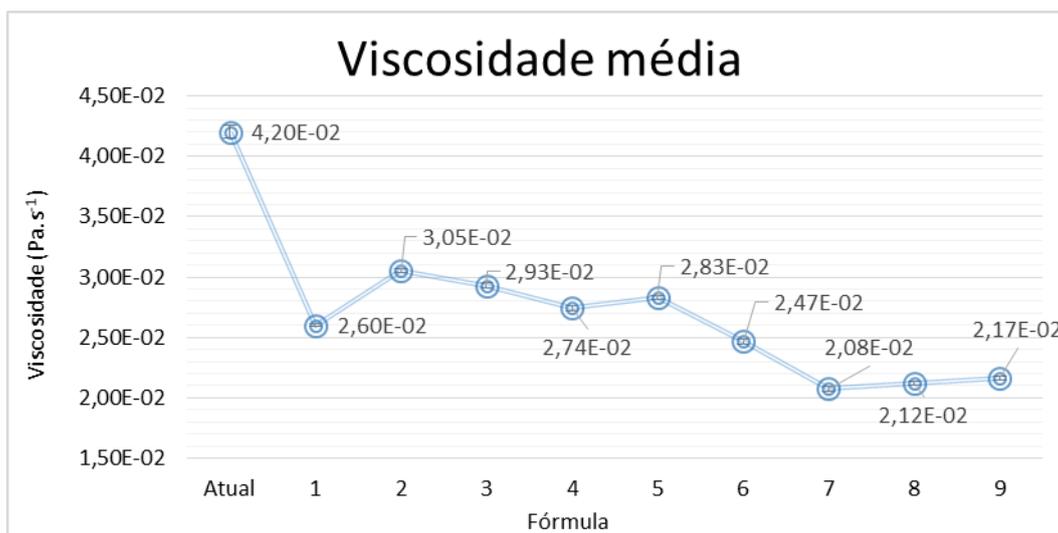


Figura 62 - Viscosidade média, a 20°C, das fórmulas com Tensidrol.

É possível verificar pela Tabela 17 e pela Figura 62 que a viscosidade da fórmula atual desenvolvida com Tensidrol é superior à viscosidade da fórmula atual desenvolvida com Neutronic.

Uma vez que todas as formulações foram testadas em termos de viscosidade, foram também comparadas entre si, Figura 63 e Figura 64.

No caso das fórmulas desenvolvidas com Neutronic, foi possível concluir que, em relação à viscosidade das fórmulas a 20 °C, verifica-se que a fórmula menos viscosa é a F7, seguida das fórmulas F8 e F9. Este valor está de acordo com os resultados obtidos no Karl Fischer em relação à percentagem de água.

No caso das fórmulas desenvolvidas com Tensidrol, conclui-se que, em relação à viscosidade das fórmulas a 20 °C, a fórmula menos viscosa é a F7, seguida das fórmulas F8 e F9. Ao contrário do caso anterior, este valor não está de acordo com os resultados obtidos no Karl Fischer em relação à % H₂O, uma vez que a fórmula com mais H₂O seria a F6. Poderá ser necessário repetir o Karl Fischer à F6.

Nota-se claramente que a fórmula atual apresenta viscosidade superior à das fórmulas desenvolvidas neste projeto, sendo que a utilização da F9 com Tensidrol poderá ser uma vantagem podendo eliminar a necessidade de outras formulações existentes de menor viscosidade e também garantindo que o produto não dificultará o funcionamento dos doseadores automáticos utilizados nas lavandarias industriais.

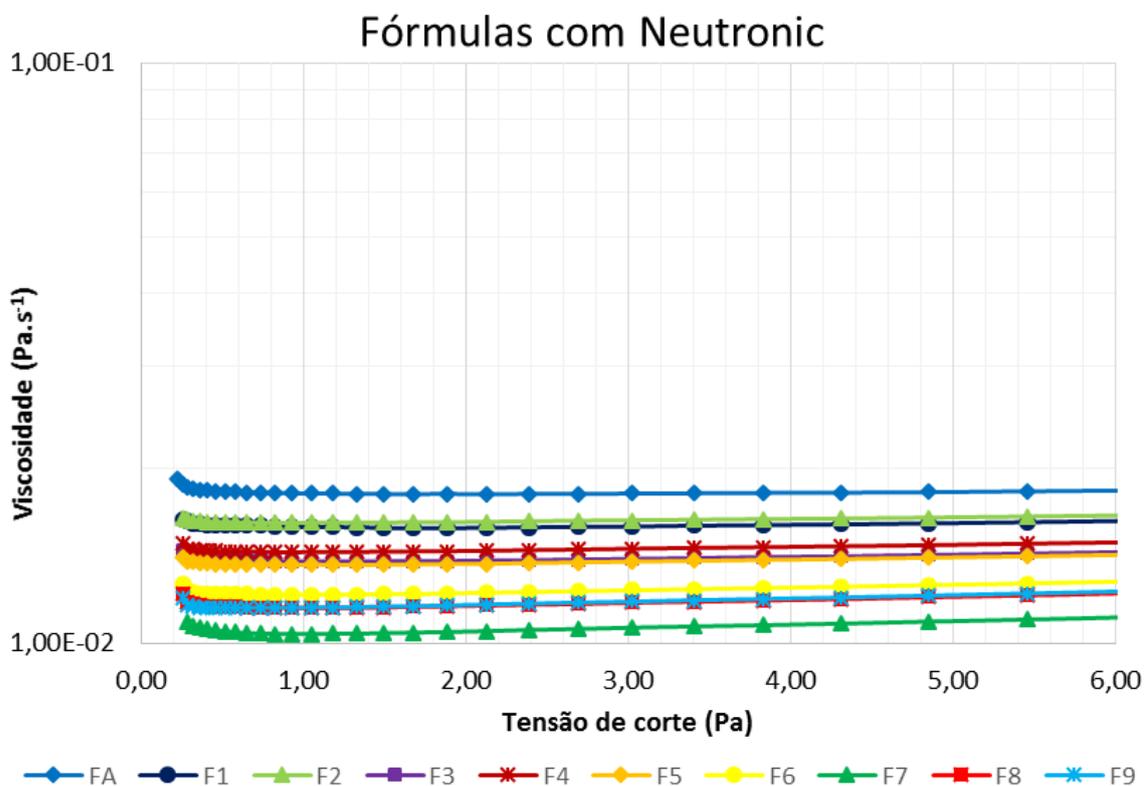


Figura 63 - Comparação da Viscosidade das fórmulas desenvolvidas com Neutronic.

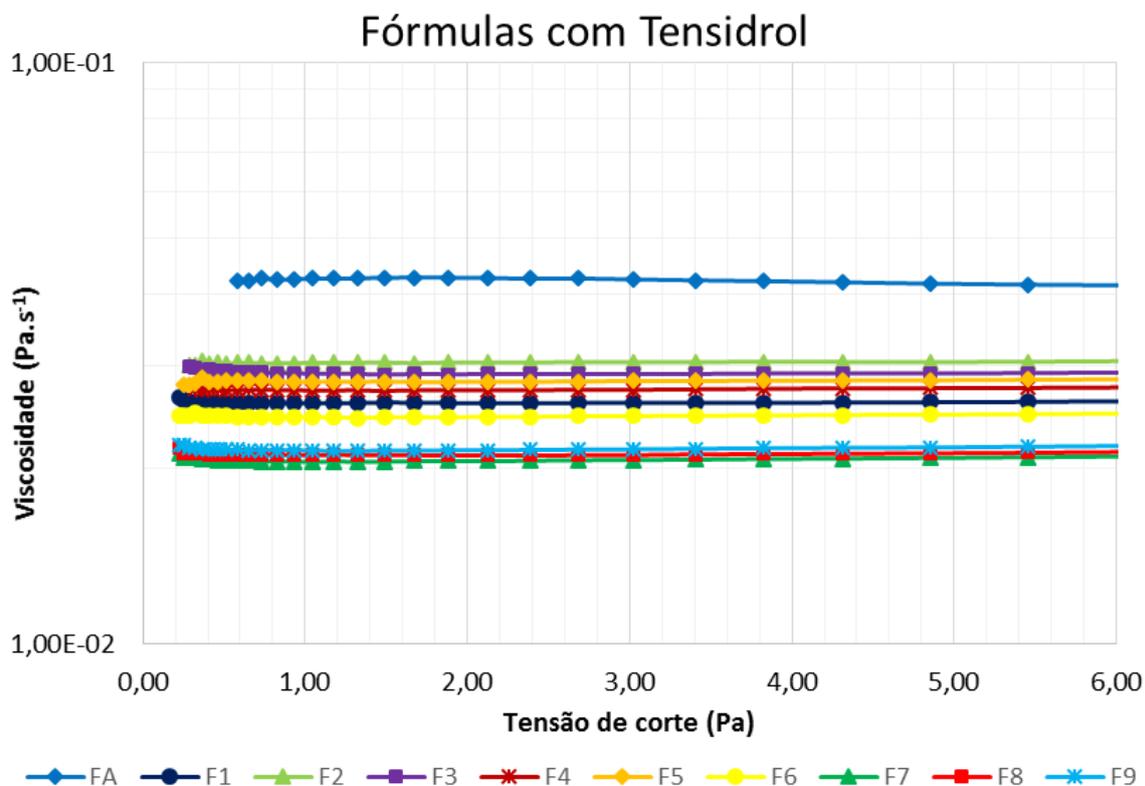


Figura 64 - Comparação da Viscosidade das fórmulas desenvolvidas com Tensidrol.

Para avaliar os efeitos da temperatura, a longo prazo, na viscosidade foram ainda realizados testes reológicos às fórmulas que permaneceram na estufa durante 4 semanas a 50°C.

Tabela 18 - Comparação das viscosidades médias antes e depois dos testes de estabilidade a longo prazo, a alta temperatura, nas fórmulas com Neutronic.

Viscosidade média (Pa.s-1)		
Fórmula	20°C	50°C
FA	1,84E-02	2,06E-02
F1	1,60E-02	1,40E-02
F2	1,63E-02	1,46E-02
F3	1,40E-02	1,19E-02
F4	1,45E-02	1,32E-02
F5	1,38E-02	1,33E-02
F6	1,23E-02	1,55E-02
F7	1,12E-02	1,14E-02
F8	1,17E-02	1,01E-02
F9	1,17E-02	1,03E-02

Tabela 19 - Comparação das viscosidades médias antes e depois dos testes de estabilidade a longo prazo, a alta temperatura, nas fórmulas com Tensidrol.

Viscosidade média (Pa.s-1)		
Fórmula	20°C	50°C
FA	1,84E-02	2,06E-02
F1	1,60E-02	1,40E-02
F2	1,63E-02	1,46E-02
F3	1,40E-02	1,19E-02
F4	1,45E-02	1,32E-02
F5	1,38E-02	1,33E-02
F6	1,23E-02	1,55E-02
F7	1,12E-02	1,14E-02
F8	1,17E-02	1,01E-02
F9	1,17E-02	1,03E-02

Os resultados presentes na Tabela 18 e na Tabela 19 permitiram verificar que, apesar dos valores iniciais de viscosidade serem efetivamente mais baixos após a permanência de 4 semanas na estufa a 50°C, a tendência para o decréscimo da viscosidade mantém-se em ambos os casos.

Em alguns casos, nomeadamente na FA e F6 com Neutronic e na F1 com Tensidrol, verifica-se um ligeiro aumento da viscosidade, em relação às fórmulas que não permaneceram na estufa. Isto pode ser explicado pela pequena evaporação de alguma da água existente nos frascos que foram colocados na estufa.

Conclui-se então que uma futura substituição da FA pela F9 com Tensidrol será benéfica em termos de viscosidade.

10. Testes de Dispersão Dinâmica de Luz

A técnica de DLS é extensivamente utilizada para a medição do tamanho de partículas, especialmente quando estas se encontram na gama de tamanho inferior ao micrómetro.^{9,85,86}

Como já foi explicado na página 55, esta técnica mede, em função do tempo, as variações na intensidade da luz dispersa provocadas por uma suspensão de partículas que se movem ao acaso, o movimento Browniano.^{9,85} A análise destas flutuações de intensidade permite a determinação dos coeficientes de difusão, o que por sua vez permite calcular o tamanho das partículas através da equação de Stokes Einstein, para a difusão de partículas esféricas através de um líquido com baixo número de Reynolds (um número adimensional usado em

mecânica de fluidos para calcular o regime de escoamento de um fluido sobre uma superfície⁸⁷).^{9,76,85,86}

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Onde D = coeficiente de difusão das partículas;

T = temperatura absoluta do sistema;

k_B = constante de Boltzmann;

η = viscosidade;

r = raio da partícula.⁷⁶

O programa da *Malvern Instruments* permite calcular os parâmetros necessários de acordo com a Norma Internacional de DLS, a ISO 13321.

Os testes de DLS foram efetuados a 25°C, uma vez que esta temperatura corresponde à temperatura ambiente, e a 50°C uma vez que a temperatura alta pode potenciar e acelerar a possível coalescência dos agregados em solução.

Apresentam-se nas próximas páginas, os resultados de DLS obtidos para as fórmulas FA e F9 com Tensidrol e com Neutronic, a duas temperaturas diferentes, estando os restantes resultados em anexo.

Tabela 20 - Resultados de diâmetro z médio e Índice de Polidispersibilidade (PDI) das fórmulas com Tensidrol, a duas temperaturas diferentes.

Fórmula	Z-average a 25°C (d.nm)	PDI	Z-average a 50°C (d.nm)	PDI
FA	49,39	0,163	66,00	0,098
F1	55,36	0,160	58,66	0,124
F2	63,75	0,217	117,8	0,173
F3	53,15	0,197	72,99	0,100
F4	41,45	0,276	66,18	0,158
F5	62,35	0,190	60,38	0,141
F6	36,64	0,191	125,6	0,237
F7	69,96	0,214	98,04	0,551
F8	34,70	0,231	69,98	0,089
F9	40,62	0,199	72,95	0,103

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 49,39	Peak 1: 58,25	100,0	24,30
Pdl: 0,163	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,967	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

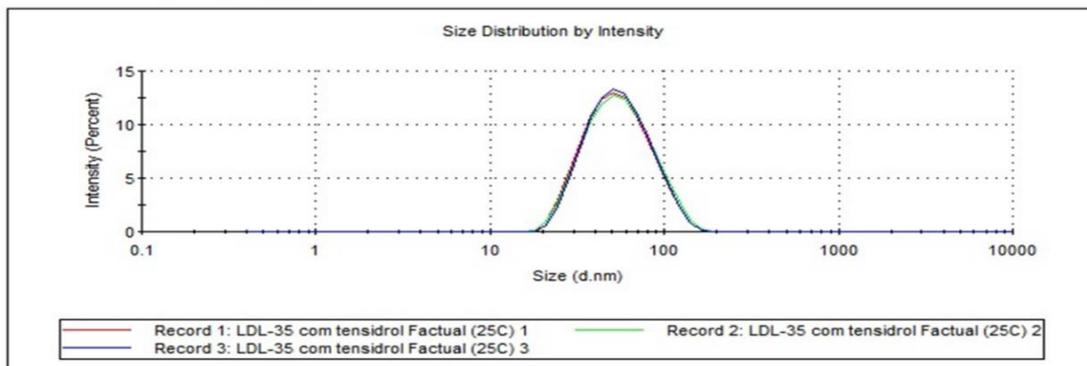


Figura 65 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 66,00	Peak 1: 73,14	100,0	23,62
Pdl: 0,098	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,953	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

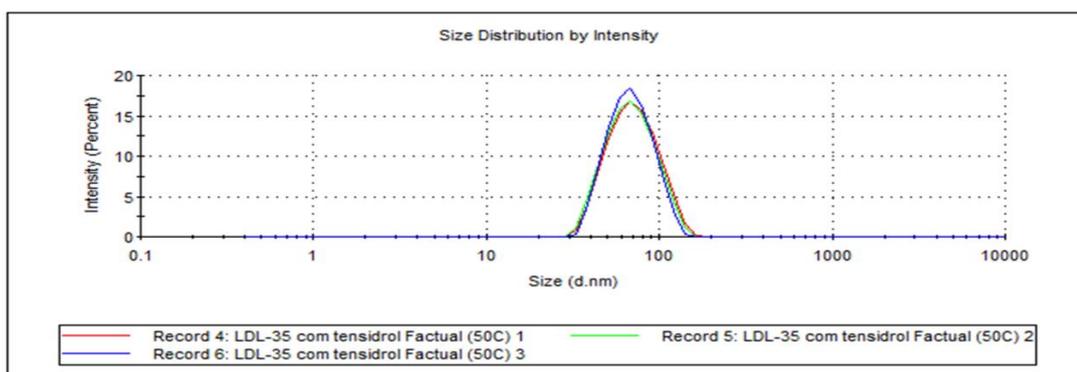


Figura 66 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 40,62	Peak 1: 51,22	100,0	21,35
Pdl: 0,199	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,964	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

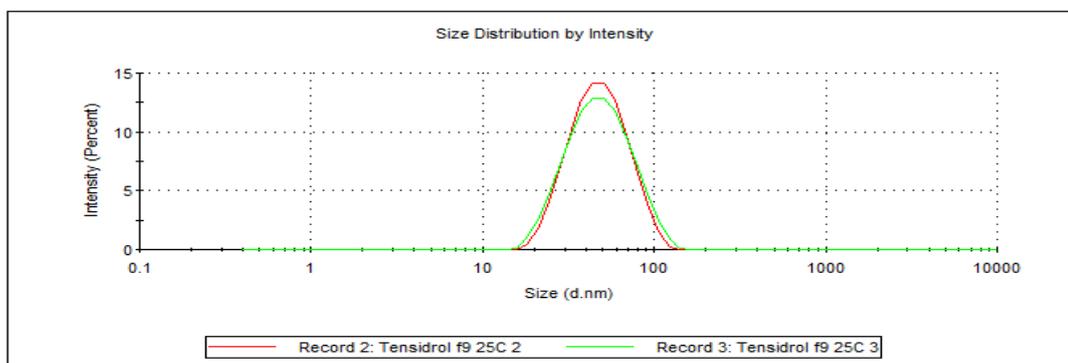


Figura 67 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 72,95	Peak 1: 81,75	100,0	27,15
Pdl: 0,103	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,942	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

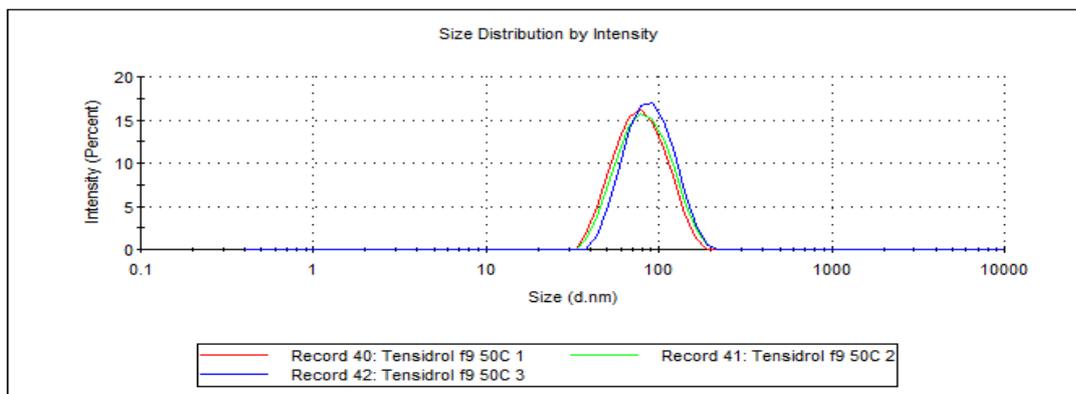


Figura 68 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

Analisando os resultados dos testes de DLS às fórmulas com Tensidrol podemos retirar várias conclusões:

- As fórmulas apresentam todas apenas um pico, indicando que na formulação possuímos micelas com um tamanho bem definido, constituídas pelos dois tipos de tensoativos em solução;

- O tamanho médio das micelas é baixo, entre 40 e 70 nm indicando maior poder de solubilização;

- Os valores dos índices de polidispersibilidade, que acabam por ser uma estimativa da largura da distribuição dos resultados, são todos inferiores a 0,700, indicando que as amostras apresentam distribuição de tamanho baixa e que são adequadas para análise pela técnica em questão;

- Verifica-se ainda que em quase todas as fórmulas, com o aumento de temperatura, ocorreu um aumento do valor de diâmetro z .

Este último ponto está de acordo com o esperado, uma vez que a uma temperatura elevada, a zona hidrofílica do tensoativo (as unidades de óxido de etileno) ficam menos hidratadas. Por conseguinte, no aquecimento de uma solução diluída da fórmula constituída por tensoativos não-iônicos, o número de agregação aumenta, aumentando o tamanho da micela.⁴⁶

Apesar do aumento de diâmetro z , o tamanho continua a ser baixo, indicando que a solução possui boa estabilidade ao longo do tempo de vida do produto e que dificilmente

existirá separação de fase. Para além disso, também é indicativo que não ocorreu coalescência de micelas ou agregados.

Tendo em consideração os resultados da Tabela 20, conclui-se então que uma futura substituição da FA pela F9 com Tensidrol terá, virtualmente, as mesmas características micelares.

No que diz respeito às fórmulas com Neutronic, os resultados não se mostraram tão objetivos: em todas as fórmulas a técnica de DLS detetou mais do que um pico, não permitindo fazer uma tabela de correlação de dados, tal como a Tabela 20, para as fórmulas com Neutronic.

Os resultados das fórmulas com Neutronic apresentaram valores de PDI mais elevados que o desejado, na ordem dos 0,4 - 0,5, existindo em um dos casos um PDI de 0,613, denunciando que as formulações podem não ser muito adequadas para a análise por DLS.

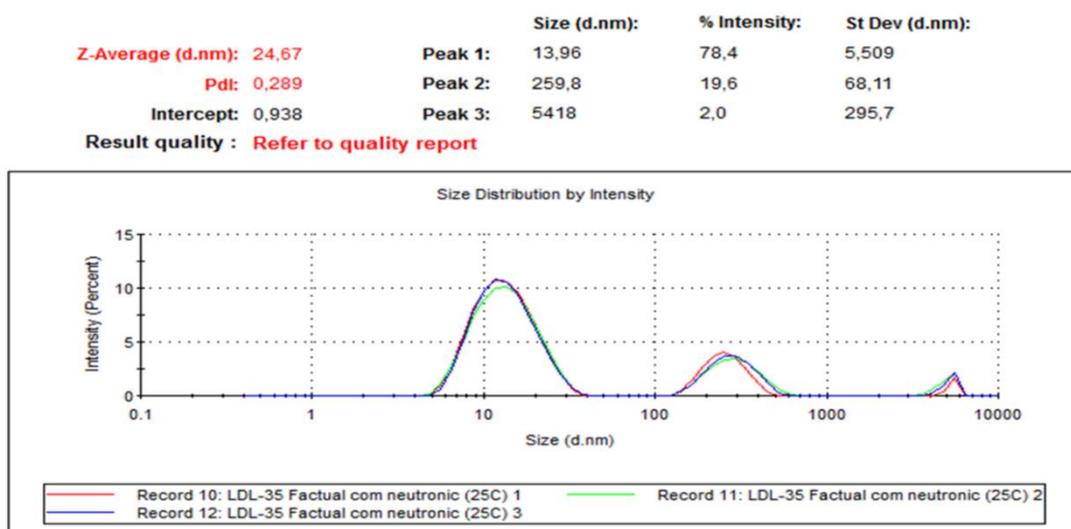


Figura 69 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 117,7	Peak 1: 206,5	74,6	63,36
Pdl: 0,475	Peak 2: 23,07	25,4	6,730
Intercept: 0,969	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

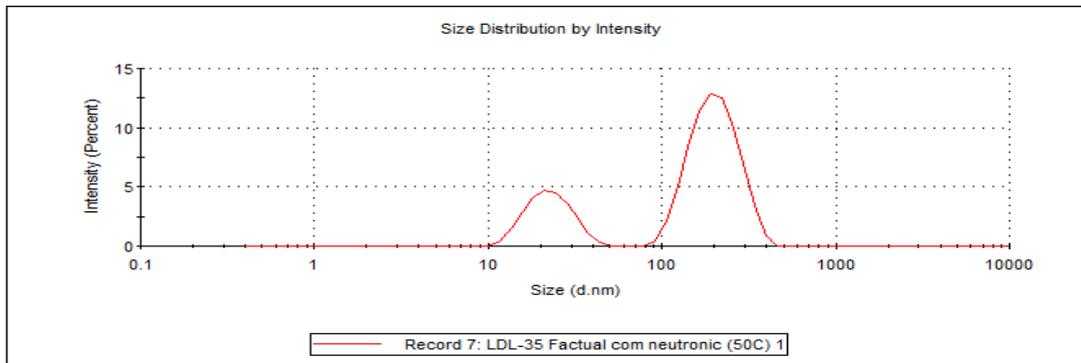


Figura 70 - Resultados dos 3 ensaios à FA com Neutronic à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 22,34	Peak 1: 14,01	89,1	5,517
Pdl: 0,216	Peak 2: 261,4	8,1	71,60
Intercept: 0,940	Peak 3: 5395	2,7	312,5

Result quality : Refer to quality report

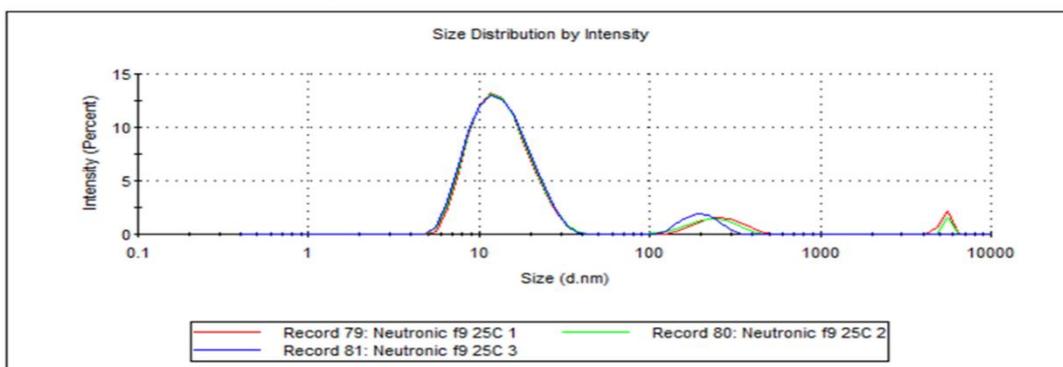


Figura 71 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 68,09	Peak 1: 219,8	65,2	106,0
Pdl: 0,613	Peak 2: 30,71	33,7	14,56
Intercept: 0,888	Peak 3: 5059	1,1	575,2

Result quality : Refer to quality report

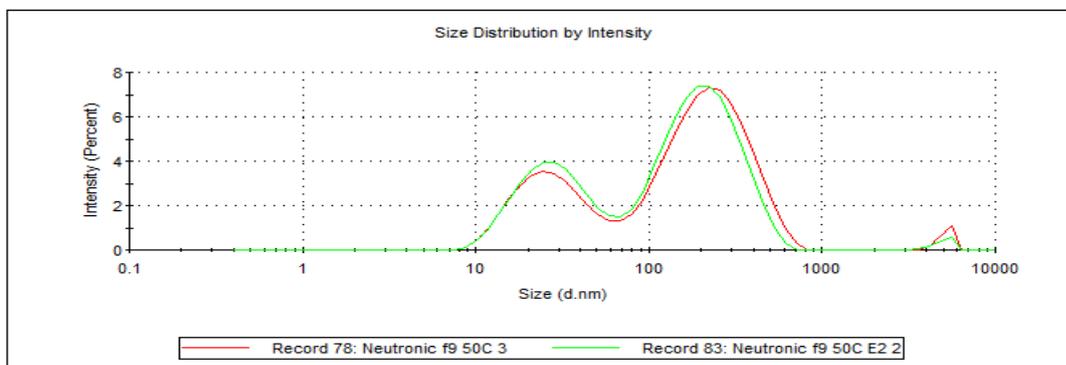


Figura 72 - Resultados dos 3 ensaios à F9 com Neutronic à temperatura de 50°C.

Tal como é possível visualizar nas Figura 69 a 73, as fórmulas com Neutronic apresentaram 2 a 3 picos, na maioria dos casos, sendo que é difícil entender a proveniência de alguns dos sinais.

Está descrito na literatura por Sharma et al (2007)⁷⁹ que um aumento na temperatura pode levar a alterações no tamanho e forma das micelas, mais precisamente, fazendo com que as micelas esféricas sofram transição para micelas alongadas semelhantes a uma haste, como observado no presente estudo.⁷⁹ A explicação para esta alteração de estrutura já foi explicada na página 77. Esta poderia ser a justificação para alguns dos picos de grande diâmetro, no entanto, estas incongruências também se verificam nas análises efetuadas a 25°C.

Existem também picos na ordem dos 5000 a 5500 nm que podem indicar a presença de impurezas de grande diâmetro nas fórmulas com Neutronic.

Sabendo que a única diferença entre as fórmulas é o uso da matéria-prima Tensidrol ou Neutronic, resta apenas assumir que a matéria-prima Neutronic é a responsável pela incoerência de picos aqui apresentada. Existem várias hipóteses para esta situação, como por exemplo a falta da pureza da matéria-prima, graças ao baixo controlo de qualidade na produção da mesma, mais precisamente na etoxilação, a formação de micelas heterogéneas que não sabemos identificar, a introdução de moléculas no core da micela, aumentando o seu diâmetro, ou falta de pureza dos ácidos gordos usados.

Uma vez que não se procedeu a um estudo mais profundo acerca da proveniência destes picos não identificados e sabendo que podem influenciar o funcionamento do detergente, uma das conclusões deste projeto é que, se possível, deveria ser evitada a utilização da matéria-prima Neutronic.

11. Análise de Espectros de FTIR-ATR

Este capítulo dedica-se à análise e caracterização, pouco extensivas, de algumas das formulações estudadas, mais precisamente da FA e da F9 feitas com Tensidrol, de forma a tentar identificar e explicar a atribuição de algumas das bandas características deste tipo de formulações.

Os restantes espectros encontram-se nos anexos desta dissertação.

Para facilitar o entendimento dos espectros, serão analisados segundo grupos funcionais, isto é, os picos serão identificados como zonas características de moléculas ou ingredientes específicos das fórmulas.

É importante definir também a nomenclatura utilizada para nos referirmos às vibrações que dão origem a picos, que será a seguinte:

δ - Vibração por deformação da ligação, isto é, alteração dos ângulos das ligações, e que pode ser do tipo tesoura ou baloiço (ambos no plano) ou torção ou meneio (ambos fora do plano);

ν - Vibração por alongação da ligação, isto é, alteração do comprimento das ligações, que pode ser simétrico ou assimétrico.

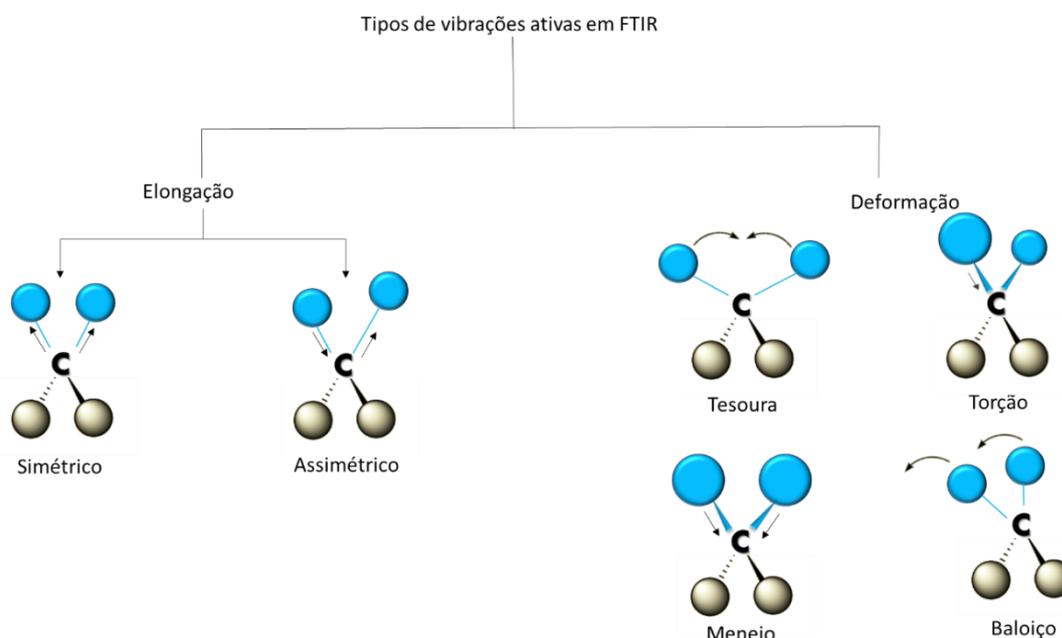


Figura 73 -Vibrações que dão origem a um sinal nos espectros FTIR.^{75,88-90}

Em IR, podemos distinguir duas regiões do espectro:

- acima de 1500cm^{-1} , os picos ou bandas são característicos de grupos funcionais bem conhecidos e podem ser relativamente bem identificados sem ambiguidades;
- abaixo de 1500cm^{-1} , entramos na zona de “impressão digital” de um composto, ou mistura, neste caso, e não podemos atribuir uma banda ou pico a somente um grupo funcional.

Devemos ter em mente que qualquer banda nesta região é o resultado do intrincado conjunto de vibrações e ligações existentes na mistura. Uma banda pode ser resultado de um grupo funcional, como pode não ser.⁸⁹

Com isto em mente, podemos então avaliar de forma muito simples os espectros aqui apresentados:

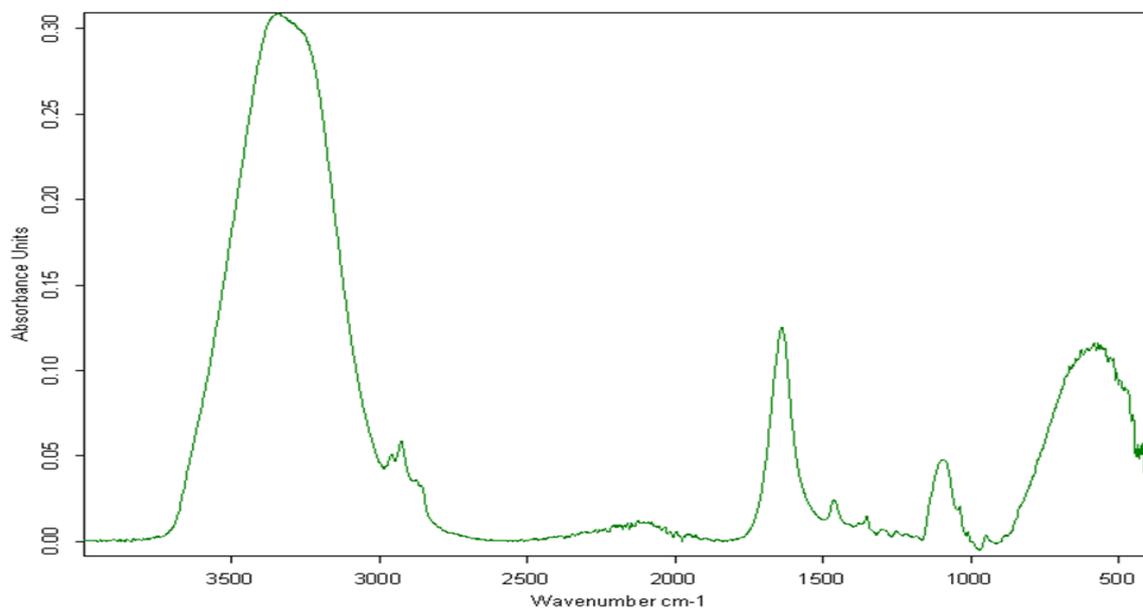


Figura 74 - Espectro FTIR-ATR da FA com Tensidrol, com a linha de base corrigida.

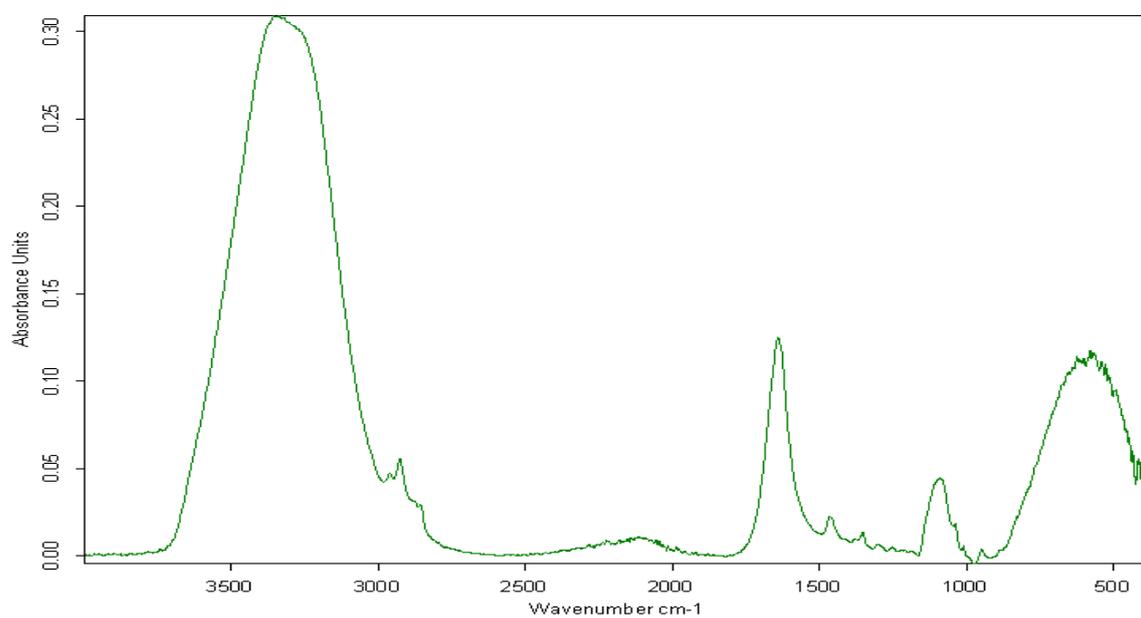


Figura 75 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol, com a linha de base corrigida.

Os espectros representados na Figura 74 e Figura 75, foram obtidos sem a manipulação do espectro ou da fórmula, sendo que a única correção que se fez foi a correção da linha de base.

A primeira observação em relação a estes dois espectros é que são idênticos no que diz respeito a números de onda, diferindo muito ligeiramente na intensidade de alguns picos menos fortes.

É possível verificar a existência de 4 bandas, que se destacam claramente e que se encontram na ordem dos 3400, 1700, 1100, e 900-400 cm^{-1} .

Em primeiro lugar, sabendo a elevada percentagem de água existente nesta formulação, começamos por identificar as bandas características da água. Para tal, foi necessário obter o espectro FTIR-ATR da água utilizada na fábrica para o fabrico dos produtos.

O espectro da água e da formulação F9 estão representados na Figura 76, onde é possível identificar a correspondência de bandas na ordem dos 3400, 1700 e 900-400 cm^{-1} .

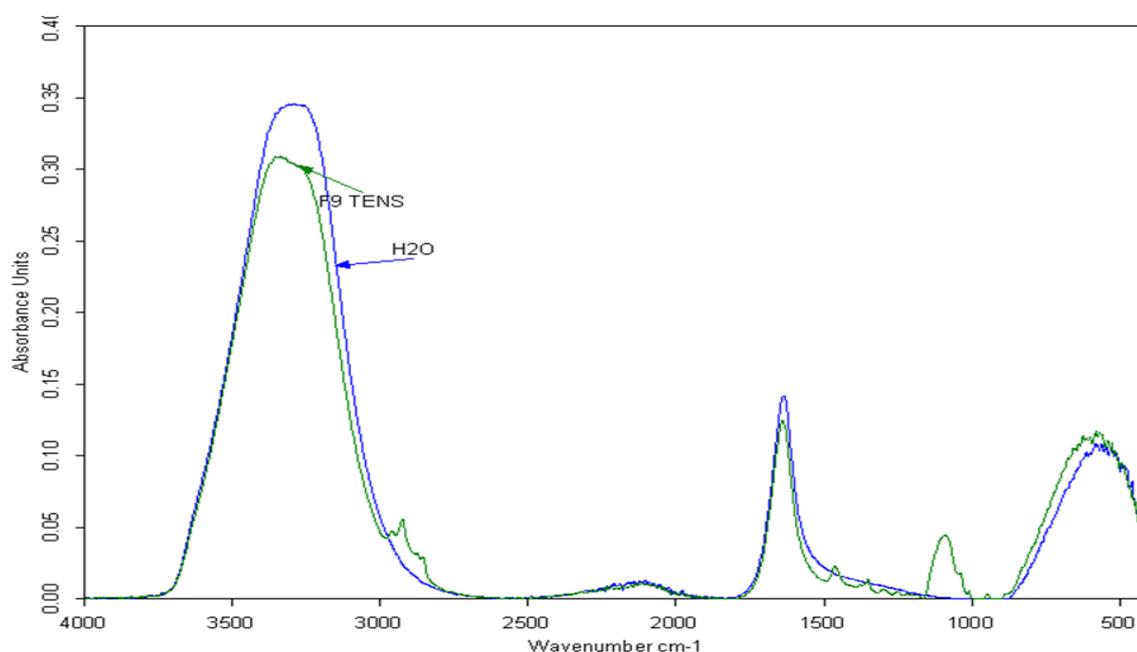


Figura 76 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

Resta então identificar as vibrações que dão origem a estas bandas:

- na ordem dos 3300-3400 cm^{-1} , existe uma banda, resultado da vibração por alongação da ligação $\nu\text{O-H}$;
- na ordem dos $\pm 1640-1700\text{cm}^{-1}$, existe uma banda, resultado da vibração por deformação da ligação $\delta\text{H-O-H}$;
- entre os 900 a 400 cm^{-1} , existe uma banda, resultado da vibração por deformação da ligação $\delta\text{O-H}$.⁸⁸⁻⁹⁰

No entanto, a água não é responsável pela presença do pico a cerca de 1100 cm^{-1} , sendo que é muito provável que seja o resultado da presença do regulador de espuma, mais

precisamente da presença de polidimetilsiloxanos, que apresentam uma banda característica na ordem dos 1080 e 1020 cm^{-1} , resultado das vibrações por alongamento assimétrico das ligações $\nu\text{C-Si}$ e $\nu\text{Si-O}$, respectivamente. Em contrapartida, esta banda também pode ser uma mistura das bandas dos polidimetilsiloxanos com uma das bandas características do grupo dos éteres.⁸⁸⁻⁹⁰

Para tentar avaliar o espectro sem a interferência da água, foi efetuada a subtração do espectro da água, anteriormente determinado, obtendo-se espectros como os representados na Figura 77 e na Figura 78.

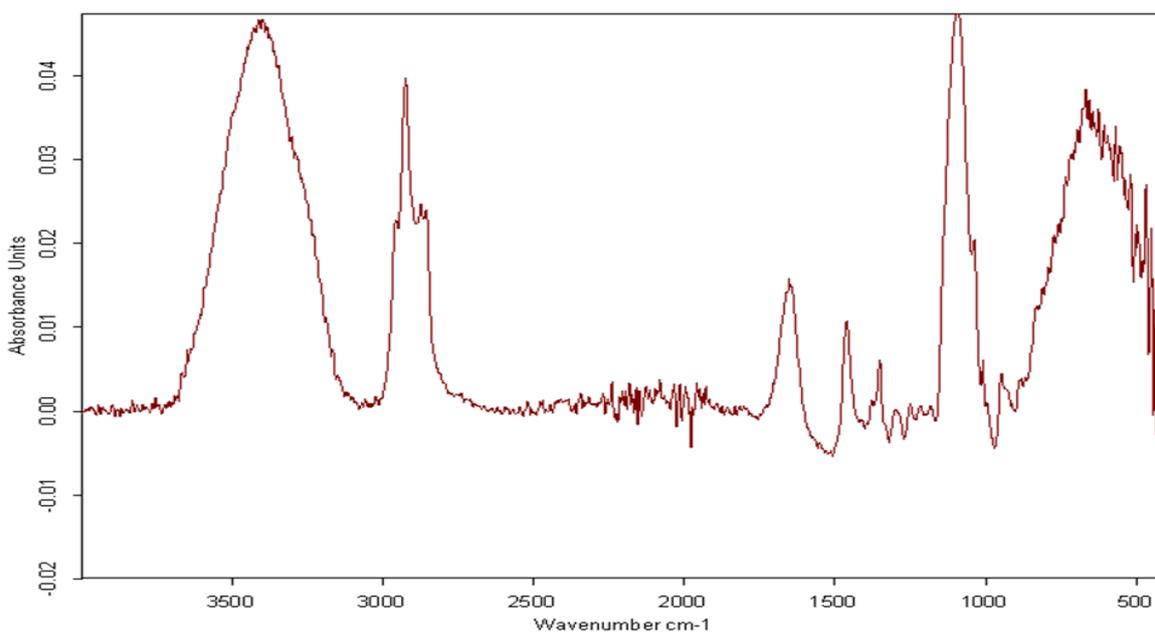


Figura 77 - Espectro FTIR-ATR da FA com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

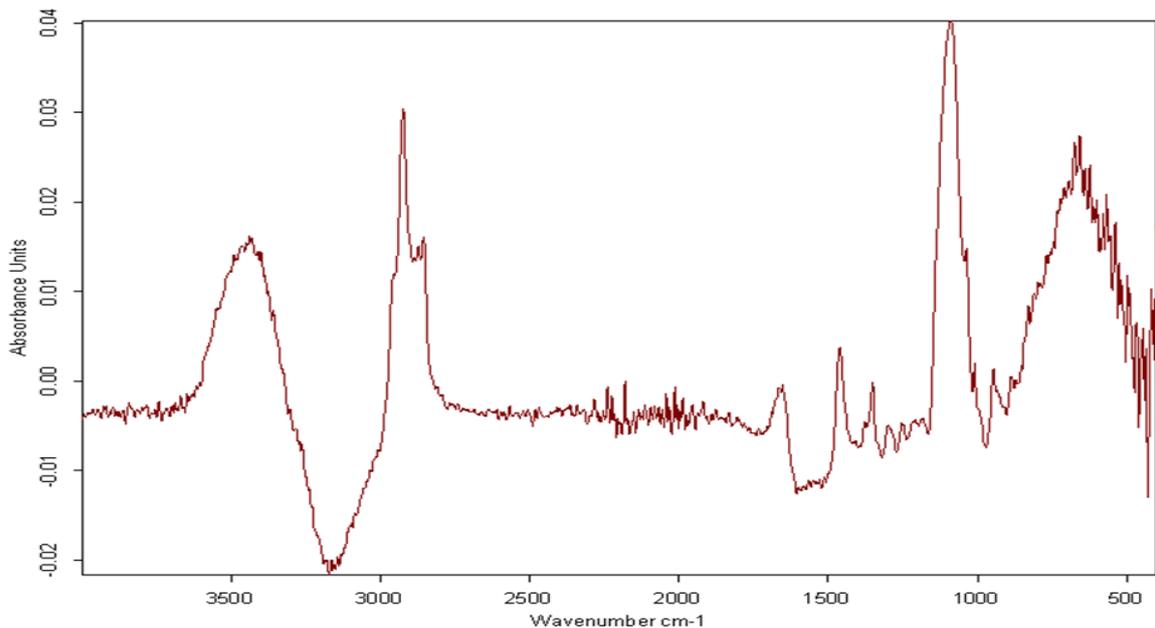


Figura 78 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

É possível verificar a existência de picos e bandas com o mesmo número de onda nas fórmulas FA e F9, provando, mais uma vez, a homogeneidade das mesmas.

Os picos/bandas a ressaltar destes dois espectros são:

- Pico a 3500cm^{-1} , pode corresponder à influência de um grupo álcool, mais precisamente vibração por alongação da ligação $\nu\text{O-H}$;

- Picos característicos da parte hidrofóbica do tensoativo que é uma longa cadeia de hidrocarboneto e por isso as vibrações observadas são: pico a 2920cm^{-1} , resultado da vibração por alongação simétrica da ligação $\nu\text{C-H}$ do grupo metilénico; pico a 2850cm^{-1} , correspondente à vibração provocada pela alongação assimétrica da ligação $\nu\text{C-H}$, do grupo metilénico; pico a 2950cm^{-1} , correspondente à alongação assimétrica da ligação $\nu\text{C-H}$, do grupo metilo e pico a 2870cm^{-1} correspondente à alongação simétrica da ligação $\nu\text{C-H}$ do grupo metilo;

- Pico a 1465cm^{-1} correspondente à vibração por deformação em tesoura da ligação $\delta\text{C-H}$; pico a 1370cm^{-1} correspondente à vibração por deformação em baloiço da ligação $\delta\text{C-H}$; pico a 1300cm^{-1} e a 720cm^{-1} correspondentes à vibração por deformação em torção e meneio da ligação $\delta\text{C-H}$ do grupo metilénico;

- Picos correspondentes à parte hidrofílica dos tensoativos não-iônicos serão característicos das ligações éter e da presença de álcoois primários e assim observam-se os seguintes picos: pico a 1100cm^{-1} característica da vibração por alongação simétrica dos grupos éter $\nu\text{C-O-C}$; pico a 1000cm^{-1} característica da vibração por alongação assimétrica dos grupos éter $\nu\text{C-O-C}$; picos 3100 , 1400 , 1180 e 780cm^{-1} , característico da vibração da ligação O-H e C-O , dos álcoois primários;

- Pico a 850cm^{-1} que anteriormente estava escondido pela presença da água, poderá corresponder à vibração por deformação em baloiço da ligação Si-CH_3 ;

- Picos característicos de compostos aromáticos existentes nos corantes e no branqueador ótico: a 3050 , 1600 , 1580 , 1500 e 1450cm^{-1} ;

- Picos característicos dos compostos azo aromáticos, presentes no corante utilizado, a 1380 e 1450cm^{-1} .⁸⁸⁻⁹⁰

Uma vez que, mesmo subtraindo o espectro da água, não foi possível eliminar a sua influência no espectro das fórmulas, fez-se o espectro FTIR-ATR do estrato seco das fórmulas. A comparação entre estes dois tipos de espectros está representada na Figura 79.

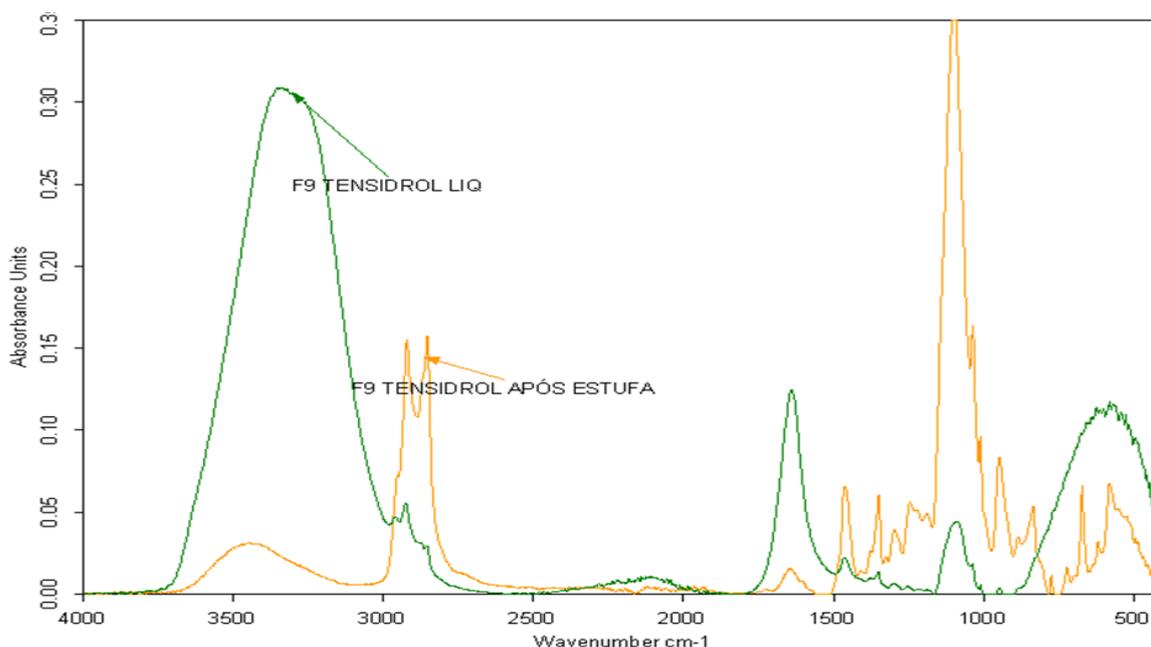


Figura 79 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma formulação.

A análise do espectro do extrato seco da F9 permite a visualização de picos mais definidos, ou que não eram possíveis de identificar corretamente nos espectros anteriores.

A zona de impressão digital do espectro, abaixo de 1500cm^{-1} , apresenta-se muito mais rica em informação que anteriormente, pelo que pode ser usada como identificação da fórmula em questão. No entanto, alguns dos picos podem ser o resto de produtos de degradação que se formem pela alta temperatura à qual o teste do peso seco é feito.

Para uma identificação mais completa, sugere-se que em trabalhos futuros, se compare os espectros das formulações com os espectros de todas as matérias-primas.

Não obstante, é possível concluir que as fórmulas FA e F9 são idênticas no que diz respeito ao IR e à maioria dos testes realizados neste projeto e, desta forma, podem ser prontamente substituídas.

12. Análise da Tensão Superficial

Como já explorámos o que significa a tensão superficial na secção 4.2, chegámos à conclusão que a descida do valor de tensão superficial da água que o uso de um detergente provoca, pode ser um bom indicador da sua capacidade de detergente.

Assim sendo, foi aplicado o método do peso da gota.

O peso da gota ideal é dado pela expressão:

$$Peso_{ideal} = 2\pi r\gamma \quad (1)$$

Isto significa que no momento de desprendimento da gota, podemos reformular esta equação e demonstrar que a força exercida pelo peso da gota é equilibrada pela tensão superficial (γ) multiplicada pela circunferência ($2.\pi.r$) da gota formada:

$$\gamma = \frac{Peso\ da\ gota}{2\pi r} \quad (2)$$

Se considerarmos que o peso é no fundo a multiplicação da massa pela força de aceleração da gravidade temos que:

$$\gamma = \frac{m \times g}{2\pi r} \quad (3)$$

Assim sendo, na teoria poderíamos calcular o valor da tensão superficial sabendo as restantes variáveis.

Dados publicados em 1975 revelam a relação linear entre a massa de uma gota e o raio da extremidade do tubo onde esta se originou. Assim, Behring *et al* contruíram a seguinte equação ($n=23$, $R^2=0,9992$):⁷³

$$r = -0,02815 + 3,81292 \times m \quad (4)$$

Desta forma parecem ser conhecidas todas as variáveis existentes na equação 3.

No entanto, no momento exato do desprendimento da gota, o peso da gota obtido é sempre menor que o peso da gota ideal, isto é, quando a gota se está a desprender da bureta observa-se que somente a porção mais externa da gota é a que alcança a posição de instabilidade e cai.⁹

Para compensar esta situação, o grupo de investigação de Harkins e Brown (1918)⁷⁴ propôs um fator de correção chamado f que depende da razão $r/V^{1/3}$, onde r corresponde ao raio da bureta e V corresponde ao volume da gota. O volume poderia ser determinado pela massa e pela massa específica do líquido, no entanto nenhuma equação matemática é adaptável à relação estabelecida.

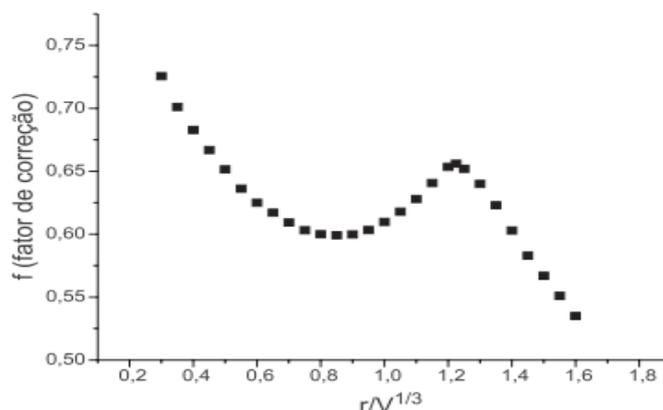


Figura 80 - Relação entre o fator de correção f e $r/V^{1/3}$, proposta por Harkins e Brown em 1918.^{73,74}

Incluindo o fator de correção f , a equação para calcular o valor da tensão superficial passa a ser a seguinte:

$$\gamma = \frac{m \times g}{2\pi r f} \quad (5)$$

Como o fator f depende do valor do raio da bureta usada, a primeira fase desta experiência foi um ensaio para o cálculo do raio, obtendo-se os seguintes resultados, pela aplicação da equação 4:

Tabela 21 - Valores de massa obtidos para o cálculo do raio da bureta utilizada para os ensaios de tensão superficial.

Determinação do raio da bureta				
Ensaio	m 30 gotas (g)	m 1 gota (g)	Média (g)	Raio (cm)
1	1,175	0,0392	0,0392	0,12132
2	1,170	0,0390		
3	1,179	0,0393		

Com o valor do raio, e sabendo a massa específica da água, foi possível calcular o valor de $r/V^{1/3}$, determinar o valor de f utilizando a relação ilustrada na Figura 80, e ainda calcular a tensão superficial da água:

Tabela 22 - Determinação do fator de correção f e da tensão superficial da água, pelo método do peso da gota.

Determinação de f e da tensão superficial da água					
Raio (cm)	massa específica H ₂ O 22°C (g)	V (cm ³)	$r/V^{1/3}$ (cm ⁻²)	f (tabelado)	γ (dyn/cm)
0,12132	0,9977	0,0393	0,3632	0,7011	71,89

Após a determinação do fator de correção, utilizou-se a equação 5 para calcular o valor da tensão superficial de cada fórmula obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela 23 - Resultados de tensão superficial obtidos pelo método do peso da gota.

Tensão superficial a 15% (dyn/cm)		
Fórmula	Tensidrol	Neutronic
	$\bar{x} \pm \text{std}$	$\bar{x} \pm \text{std}$
FA	27,3 ± 0,2	27,1 ± 0,2
F1	25,7 ± 0,6	27,3 ± 0,2
F2	26,2 ± 0,6	27,1 ± 0,2
F3	27,5 ± 0,2	27,1 ± 0,2
F4	27,0 ± 0,2	27,3 ± 0,2
F5	26,6 ± 0,4	27,7 ± 0,7
F6	26,8 ± 0,2	27,9 ± 0,2
F7	27,0 ± 0,2	27,9 ± 0,2
F8	27,0 ± 0,2	27,7 ± 0,2
F9	27,0 ± 0,4	27,7 ± 0,3

É possível verificar que a tensão superficial da maioria das fórmulas ronda a ordem dos 26 a 28 dyn/cm. De facto, este valor não está de acordo com a literatura, uma vez que esta reporta que em tensioativos não-iônicos na ordem dos $C_{12}E_8$, os valores de tensão superficial rondam os 30 dyn/cm.²² No entanto é também na literatura que se encontram referências à diminuição da tensão superficial na presença de impurezas.²² É importante ter em consideração que, para além da possibilidade da presença de impurezas, o detergente aqui estudado corresponde a uma mistura de várias matérias-primas, sendo que qualquer uma delas, muito provavelmente, influenciará os valores de tensão superficial da fórmula.

No entanto, comprova-se assim a eficiência da fórmula em diminuir a tensão superficial da água da ordem dos 72 dyn/cm para os 26-28 dyn/cm. É também de referir que, em todas as fórmulas, os valores não são muito díspares, provavelmente por se ter atingido o valor de CMC, a partir do qual a tensão superficial se mantém constante. Assim podemos também inferir que apesar das modificações efetuadas na fórmula inicial, as fórmulas apresentam uma certa homogeneidade no que diz respeito aos valores de tensão superficial.

Como o valor da tensão superficial é o melhor indicador da capacidade de detergente de uma fórmula, podemos concluir que o desempenho de lavagem não irá sofrer alteração se a fórmula atualmente comercializada for substituída pela fórmula mais económica, a F9 com Tensidrol, sendo esse o grande objetivo desta dissertação.

IV. Conclusão

Conclusão e Perspetivas Futuras

O grande objetivo desta dissertação era diminuir o custo de produção de uma fórmula de detergente não-iónico de lavandaria, sem comprometer quer as suas propriedades físico-químicas quer o seu desempenho durante a lavagem.

Para tal, foram identificados na fórmula os componentes responsáveis pela lavagem e também os componentes mais dispendiosos, e os seus rácios foram alterados, nunca diminuindo a quantidade total de matéria ativa presente no detergente, e desenvolvidas novas fórmulas em laboratório. As diferentes formulações dividiam-se ainda em dois grupos, tendo em consideração a combinação de tensioativos usada: Tridac + Tensidrol e Tridac + Neutronic.

Com os testes físico-químicos desenvolvidos foi possível chegar à conclusão que o acerto de pH realizado ao produto logo após a produção acaba por ser infrutífero, pois, com o tempo, diminui gradualmente até se aproximar do valor inicial. Esta diminuição acaba por indicar instabilidade do ponto de vista do armazenamento pós-produção, não sendo possível garantir homogeneidade de pH durante o tempo de utilização do cliente. O acerto do pH na fábrica encarece o custo de produção total de cada tonelada em 1 cêntimo, sendo também que envolve o gasto de energia e de recursos humanos associado a este processo. A forma mais eficiente de corrigir esta situação seria alterar a gama de aprovação de pH para o intervalo 5,00 a 6,00 ou utilizar outro reagente que demonstrasse resultados mais estáveis.

Foi também possível verificar que o agente regulador de espuma não é emulsificado de forma tão eficiente como a que se pretende, apresentando tendência a precipitar e aglutinar. Nos testes de espuma concluiu-se ainda que a matéria-prima Tensidrol é mais apropriada para o uso neste detergente do que a matéria-prima Neutronic, uma vez que a última produz demasiada espuma para o propósito da fórmula. Estudar a emulsificação do regulador de espuma ou testar novos reguladores de espuma pode ser um projeto futuro muito interessante para a empresa

Os estudos da condutividade, da massa específica e do peso seco, demonstraram que os dois grupos de fórmulas se comportavam de forma idêntica.

Ao analisar a quantidade de água pelo método de Karl Fischer, foi possível verificar que a água presente nas fórmulas foi superior ao que se estava à espera, mesmo tendo em

consideração a água ligada presente nas matérias-primas, o que pode indicar a ocorrência de alguma reação paralela, entre as matérias-primas, que produza água.

A verificação do *Cloud Point* das fórmulas permitiu verificar a semelhança entre as fórmulas produzidas com Tridac + Tensidrol, identificando uma temperatura ótima da sua utilização: cerca de 60°C. O método utilizado mostrou-se tanto exato, uma vez que o valor determinado para a matéria-prima Tridac foi muito semelhante à literatura; como preciso, uma vez o desvio padrão para resultados obtidos nos diferentes ensaios experimentais não ultrapassou os 2,1, o que é considerado aceitável.

Ao avaliar a estabilidade a longo prazo e a alta temperatura, verificou-se a degradação do corante e a perda da fluorescência, um dos parâmetros importantes deste detergente. Esta degradação é o resultado de possíveis alterações estruturais nas moléculas do corante e do branqueador fluorescente. Esta degradação pode impossibilitar a exportação desta fórmula para países com temperaturas médias mais elevadas.

Nos testes de reologia, comprovou-se o comportamento Newtoniano de todas as fórmulas, verificando-se ainda que a viscosidade das fórmulas desenvolvidas é menor que a viscosidade da fórmula atual. A baixa viscosidade poderá ser uma vantagem podendo eliminar a necessidade de outras formulações existentes de menor viscosidade na altura do inverno e também garantindo que o produto não dificultará o funcionamento dos doseadores automáticos utilizados nas lavandarias industriais.

Os testes de DLS foram uma ótima ferramenta de confirmação da presença de impurezas não identificadas na matéria-prima Neutronic e de provar que as fórmulas desenvolvidas com Tridac + Tensidrol formam apenas um tipo de micelas, certamente constituídas pelos dois tipos de tensoativos, com um tamanho adequado à solubilização de óleos e gorduras, na ordem de 40 a 70nm. Verificou-se ainda que o aumento da temperatura aumenta ligeiramente o tamanho das micelas, como se estava à espera.

Os espectros FTIR-ATR permitiram confirmar a presença de grupos funcionais importantíssimos no funcionamento do detergente, bem como para criar uma impressão digital de identificação da formulação.

A tensão superficial é por norma um bom indicador da capacidade detergente de uma fórmula, e neste projeto foi calculada a tensão superficial de todas as fórmulas, obtendo-se valores na ordem dos 26 a 28 dyn/cm, menores que o esperado, e por isso sugerindo a

presença de impurezas que contribuíram para essa mesma descida. Não obstante, um valor de tensão menor é benéfico para o propósito final do detergente.

Por fim, resta dizer que o preço da formulação F9 é 9,3% mais barato do que a da formulação FA, mantendo todas as propriedades físico-químicas e espectroscópicas, sendo que podem ser substituídas sem perda de desempenho.

V. Bibliografia

1. Broze G. Handbook of Detergents, Part A: Properties. 1.^a ed. Surfactant Science Series 82. New York - Basel: Marcel Dekker; 1999. 809 p.
2. Mistolin Lda. Mistolin - Produtos de Limpeza [Internet]. 2014 [citado 7 de Outubro de 2014]. Obtido de: <http://www.mistolin.pt/mistolin/index.php?vs=pt>
3. Mistolin L. Manual de Apresentação a Clientes. Ambiente & Sociedade. Vagos; 2012.
4. Bajpai D, Tyagi VK. Laundry Detergents: An Overview. Journal of Oleo Science. 2007;56(7):327–40.
5. Scheibel JJ. The evolution of anionic surfactant technology to meet the requirements of the laundry detergent industry. Journal of Surfactants and Detergents. 2004;7(4):319–28.
6. American Cleaning Institute. For Better Living [Internet]. 2014 [citado 21 de Outubro de 2014]. Obtido de: <http://www.cleaninginstitute.org/>
7. Yu Y, Zhao J, Bayly AE. Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2008;16(4):517–27.
8. Showell MS. Handbook of Detergents, Part D: Formulation. 1.^a ed. Surfactant Science Series. Boca Raton: Taylor & Francis; 2006. 530 p.
9. Tadros TF. Applied Surfactants: Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2005. 634 p.
10. Smulders E, Rybinski W, Sung E, Rähse W. Laundry detergents. 1.^a ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 270 p.
11. Linfield WM. Anionic Surfactants. 2.^a ed. Marcel Dekker; 1976. 674 p.
12. Schuler W. Laundry Detergents - Action and Ingredients - Division Functional Chemicals - Clariant. Muttenz;
13. Zoller U. Handbook of detergents, Part E: Applications. 1.^a ed. Surfactant Science Series 141. Boca Raton: Taylor & Francis; 2009. 482 p.
14. Cripe AT, Connor DS, Vinson PK, Burckett-st CTR, William K, John J, Stidham RE, Scott J. US Patent 6,020,303. United States of America; 2000.
15. Cripe A, Connor DS, Vinson PK, Burckett-st CTR, William K, Scott J. US Patent 6,06,443. United States of America; 2000.
16. Cripe AT, Connor DS, Vinson PK, Burckett-st CTR, William K. US Patent 6,008,181. United States of America; 1999.

17. Scheibel JJ, Kott KL, Cripe AT, Connor DS, Burckett-st CTR. US Patent 6,566,319 B1. United States of America; 2003.
18. Kott KL, Scheibel JJ, Severson RG, Cripe AT, Burckett-st CTR, Scheper WM, Kasturi C. US Patent 6,506,717 B1. United States of America; 2003.
19. Cavalli L, Cassani G, Lazzarin M, Maraschin C, Nucci G, Berna JL, Bravo J, Ferrer J, Moreno A. Iso Branching of linear alkylbenzene sulphonate (LAS). Biodegradation study of two model compounds. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 1996;54(1-4):167–86.
20. Russell AD. Mechanisms of Bacterial Resistance to Biocides. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 1995;36(3-4):247–65.
21. Russell AD. Mechanisms of bacterial resistance to non-antibiotics: food additives and food and pharmaceutical preservatives. *Journal of Applied Bacteriology*. 1991;71(3):191–201.
22. Schick MJ. *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*. 1.^a ed. CRC Press; 1987. 1158 p.
23. Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions*. 2.^a ed. John Wiley & Sons, Ltd; 2003. 545 p.
24. Belanger SE, Dorn PB, Toy R, Boeije G, Marshall SJ, Wind T, Van Compernelle R, Zeller D. Aquatic risk assessment of alcohol ethoxylates in North America and Europe. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2006;64(1):85–99.
25. Hsu FL. WO patent 2007/039026. United States of America; 2007.
26. Ware AM, Waghmare JT, Momin SA. Alkylpolyglycoside: Carbohydrate Based Surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2007;28(3):437–44.
27. Hreczuch IW. Ethoxylated rapeseed oil acid methyl esters as new ingredients for detergent formulations. *Tenside, Surfactants, Detergents*. 2001;38(2):72–9.
28. Renkin M, Fleurackers S, Szwach I, Hreczuch W. Rapeseed Methyl Ester Ethoxylates: A New Class of Surfactants of Environmental and Commercial Interest. *Tenside, Surfactants, Detergents*. 2005;42(5):280–7.
29. Kharkate S., Karadbhanjne VY, Gogte BB. Some resin based ecofriendly liquid detergents. *Journal of Scientific and Industrial Investigation*. 2005;42:752–5.
30. Parlamento Europeu. Regulamento (UE) N.o 259/2012. 2012.
31. Fürtig H, Wolf F. Untersuchung der Eigenschaften von ionenausgetauschten Molekularsieben des Typs A mit Hilfe der Gas-Chromatographie. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1965;69(9-10):842–8.

32. Zaarour M, Dong B, Naydenova I, Retoux R, Mintova S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;189:11–21.
33. Nelson DL, Lehninger AL, Cox MM. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 5.^a ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2008.
34. Enzytech. Advanced Enzytech Solutions [Internet]. 2014 [citado 27 de Outubro de 2014]. Obtido de: <http://www.enzytech.in/industrial-cleaning.htm>
35. Unilever. Unilever [Internet]. 2014 [citado 30 de Outubro de 2014]. Obtido de: www.unilever.be/nl/merken-in-actie/detail/Biotex/317882/
36. Kissa E. *Detergency: Theory and Technology - Surfactant Science Series Vol 20*. 1.^a ed. CRC Press; 1986. 568 p.
37. Grosselink EP. *Powdered Detergents - Surfactant Science Series Vol 71*. CRC Press; 1998.
38. Zoller U, Sosis P. *Handbook of Detergents, Part F: Production*. 1.^a ed. Surfactant Science Series. Boca Raton: Taylor & Francis; 2009.
39. Dewick PM. *Medicinal Natural Products: a biosynthetic approach*. 2.^a ed. John Wiley & Sons, Ltd; 2002. 507 p.
40. Associação Portuguesa de Drenagem e Distribuição de Água. Ficha Técnica - QI - 10 – Dureza Total [Internet]. 2012. Obtido de: http://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201311151216-ft_qi_10_dureza_total.pdf
41. World Health Organization. *Hardness in Drinking-water Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality* [Internet]. 2010. Obtido de: <http://www.who.int/iris/handle/10665/70168>
42. Primus. Laundry [Internet]. [citado 27 de Novembro de 2014]. Obtido de: <http://www.primuslaundry.com/>
43. Imesa. Imesa [Internet]. [citado 27 de Novembro de 2014]. Obtido de: http://www.imesa.it/web/en/prodotti.php?id_localita=1
44. BBC. British Broadcasting Corporation [Internet]. 2014 [citado 18 de Novembro de 2014]. Obtido de: <http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/design/textiles/fibresrev1.shtml>
45. Encyclopædia Britannica. Britannica [Internet]. 2014 [citado 21 de Novembro de 2014]. Obtido de: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468536/polyethylene-terephthalate-PET-or-PETE>

46. Rosen MJ. Surfactants and Interfacial Phenomena. 3.^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd; 2004. 444 p.
47. U.S. Geological Survey. The USGS Water Science School - Surface Tension and Water [Internet]. 2014 [citado 2 de Dezembro de 2014]. Obtido de: <http://water.usgs.gov/edu/surface-tension.html>
48. About Education. Physics Education - Surface Tension [Internet]. 2014 [citado 2 de Dezembro de 2014]. Obtido de: <http://physics.about.com/od/physicsexperiments/a/surfacetension.htm>
49. Miller CA, Raney KH. Solubilization-emulsification mechanisms of detergency. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1993;74:169–215.
50. Tsujii K. Surface activity: principles, phenomena, and applications. 1.^a ed. Polymers, Interfaces and Biomaterials Series. New York: Academic Press; 1998.
51. Porto Editora. Infopédia [Internet]. [citado 9 de Dezembro de 2014]. Obtido de: <http://www.infopedia.pt/>
52. Proquimac Food&Pharma S. Ficha de Dados de Segurança - Verde Conacert 519. Barcelona; 2008. p. 3.
53. Proquimac Food&Pharma S. Ficha Técnica de Produto - Verde Conacert 519. Barcelona; 2012. p. 1.
54. BASAF. Ficha Técnica do Produto - Tinopal CBS-X. Ludwigshafen; 2010. p. 3.
55. Sasol Germany G. Ficha Técnica de Produto - Cumeno Sulfonato de Sódio 40. Marl;
56. RMN Produtos Químicos S. Ficha Técnica de Produto - Monopropilenoglicol. Vila Nova de Famalicão; 2011. p. 1.
57. RMN Produtos Químicos S. Ficha de Dados de Segurança - Monopropilenoglicol. Vila Nova de Famalicão; 2012. p. 8.
58. Materia Prioritária S. Ficha de dados de segurança - Neutronic 1214.7.90. Barcarena; 2012. p. 7.
59. NovaGea. Ficha Técnica de Produto - Neutronic 1214.7.90. Coruña; 2013. p. 2.
60. RMN Produtos Químicos S. Ficha Técnica de Produto - Tensidrol 135.7.1. Vila Nova de Famalicão; 2012. p. 1.
61. RMN Produtos Químicos S. Ficha de Dados de Segurança - Tensidrol 135.7.1. Vila Nova de Famalicão; 2012. p. 7.

62. Sarcol Quimica S. Ficha Técnica de Produto - Butilglicol. Setúbal; 2008. p. 2.
63. Univar Iberia S. Ficha de dados de segurança - Butilglicol. Bio-Optica Milano Spa. Cacém; 2007. p. 6.
64. Sasol Italia S p. A. Ficha Técnica do Produto - Tridac ISO 6. Milão; 2007. p. 1–2.
65. Sasol Italia S p. A. Ficha de Dados de Segurança - Tridac ISO 6. Milano; 2011. p. 10.
66. Univar. Ficha de Dados de Segurança - Limoneno: (*R*)-*p*-menta-1,8-dieno. Lisboa; 2012. p. 1–8.
67. GE Bayer Silicones S. Ficha Técnica de Produto - AF 9030 E. p. 2.
68. Momentive Performance Materials I. Ficha Técnica de Produto - AF 9030E. Leverkusen; 2007. p. 3.
69. Kronberg B, Holmberg K, Lindman B. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. 1.^a ed. John Wiley & Sons, Ltd; 2014. 479 p.
70. Motyka AL. An Introduction to Rheology with an Emphasis on Application to Dispersions. Journal of Chemical Education. 1996;73(4):374.
71. Priberam. Dicionário Priberam da Língua Portuguesa [Internet]. Obtido de: <http://www.priberam.pt/dlpo/>
72. EMD Chemicals S. Karl Fischer Titration Basics. Gibbstown; p. 4.
73. Behring JL, Lucas M, Machado C, Barcellos IO. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: Um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da Química. Quimica Nova. 2004;27(3):492–5.
74. Harkins WD, Brown FE. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. Journal of the American Chemical Society. 1918;41(4):499–524.
75. Perkins WD. Fourier transform infrared spectroscopy. Part III. Applications. Journal of Chemical Education. 1987;64(12):A296–305.
76. Hallett FR. Particle size analysis by Dynamic Light Scattering. Food Research International. 1994;27(2):195–8.
77. Chang R, Overby J. General Chemistry - The Essential Concepts. 6.^a ed. McGraw-Hill Companies, Inc.; 2011. 853 p.
78. Chang R. Chemistry. 10.^a ed. McGraw-Hill Companies, Inc.; 2010. 1170 p.

79. Sharma KS, Hassan PA, Rakshit AK. Surface activity and association behavior of nonaoxyethylene n-dodecylether in aquo amino acid medium: Tensiometry, small-angle neutron scattering, dynamic light scattering and viscosity studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007;308(1-3):100–10.
80. Abrahart EN. *Dyes and Their Intermediates*. 2.^a ed. New York: Chemical Publishing; 1977. 265 p.
81. Oancea P, Meltzer V. Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013;44(6):990–4.
82. Dos Santos TC, Zocolo GJ, Morales DA, Umbuzeiro GDA, Zanoni MVB. Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*. 2014;68:307–15.
83. Assaad A, Pontvianne S, Pons MN. Photodegradation-based detection of fluorescent whitening agents in a mountain river. *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2014;100:27–33.
84. Gold H. The chemistry of fluorescent whitening agents. Major structural types. *Environmental quality and safety Supplement*. 1975;4:25–36.
85. Malvern Instruments. Surfactant micelle characterization using dynamic light scattering [Internet]. Zetasizer Nano application note. 2006. Obtido de: www.malvern.com
86. Dalglish DG, Hallett FR. Dynamic light scattering: applications to food systems. *Food Research International*. 1995;28(3):181–93.
87. Stokes GG. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*. 1851;9:1–86.
88. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. 3rd ed. Infrared and Raman characteristic group frequencies. John Wiley & Sons, LTD; 2001. 366 p.
89. Mayo DW, Miller FA, Hannah RW. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. John Wiley & Sons; 2003. 583 p.
90. Hollas JM. *Modern Spectroscopy*. 4th ed. John Wiley & Sons; 2004. 483 p.

Anexos

Anexos

Índice de Figuras

Figura 1 - Aparência macroscópica da F1 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	131
Figura 2 - Aparência macroscópica da F2 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	131
Figura 3 - Aparência macroscópica da F3 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	131
Figura 4 - Aparência macroscópica da F4 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	132
Figura 5 - Aparência macroscópica da F5 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	132
Figura 6 - Aparência macroscópica da F6 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	132
Figura 7 - Aparência macroscópica da F7 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	133
Figura 8 - Aparência macroscópica da F8 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	133
Figura 9 - Aparência macroscópica da F1 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	133
Figura 10 - Aparência macroscópica da F2 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	134
Figura 11 - Aparência macroscópica da F3 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	134
Figura 12 - Aparência macroscópica da F4 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	134
Figura 13 - Aparência macroscópica da F5 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	135
Figura 14 - Aparência macroscópica da F6 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	135
Figura 15 - Aparência macroscópica da F7 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.....	135

Figura 16 - Aparência macroscópica da F8 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.	136
Figura 17 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Tensidrol a 20°C.	137
Figura 18 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Tensidrol a 20°C	137
Figura 19 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Tensidrol a 20°C	138
Figura 20 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Tensidrol a 20°C.	138
Figura 21 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Tensidrol a 20°C.	139
Figura 22 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Tensidrol a 20°C.	139
Figura 23 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Tensidrol a 20°C.	140
Figura 24 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Tensidrol a 20°C.	140
Figura 25 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Neutronic a 20°C.	141
Figura 26 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Neutronic a 20°C.	141
Figura 27 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Neutronic a 20°C.	142
Figura 28 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Neutronic a 20°C.	142
Figura 29 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Neutronic a 20°C.	143
Figura 30 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Neutronic a 20°C.	143
Figura 31 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Neutronic a 20°C.	144

Figura 32 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Neutronic a 20°C.	144
Figura 33 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	145
Figura 34 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	145
Figura 35 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	146
Figura 36 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	146
Figura 37 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	147
Figura 38 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	147
Figura 39 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	148
Figura 40 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	148
Figura 41 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	149
Figura 42 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	149
Figura 43 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	150
Figura 44 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	150
Figura 45 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	151
Figura 46 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	151

Figura 47 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	152
Figura 48 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	152
Figura 49 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	153
Figura 50 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	153
Figura 51 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	154
Figura 52 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.	154
Figura 53 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F1 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	155
Figura 54 - - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F1 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	155
Figura 55 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F2 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	156
Figura 56 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F2 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	156
Figura 57 - Resultados dos 2 ensaios de DLS à F3 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	157
Figura 58 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F3 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	157
Figura 59 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F4 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	158
Figura 60 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F4 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	158
Figura 61 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F5 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	159

Figura 62 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F5 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	159
Figura 63 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F6 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	160
Figura 64 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F6 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	160
Figura 65 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F7 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	161
Figura 66 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F7 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	161
Figura 67 - Resultados dos 2 ensaios de DLS à F8 com Tensidrol à temperatura de 25°C.	162
Figura 68 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F8 com Tensidrol à temperatura de 50°C.	162
Figura 69 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F1 com Neutronic à temperatura de 25°C.	163
Figura 70 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F1 com Neutronic à temperatura de 50°C.	163
Figura 71 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F2 com Neutronic à temperatura de 25°C.	164
Figura 72 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F2 com Neutronic à temperatura de 50°C.	164
Figura 73 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F3 com Neutronic à temperatura de 25°C.	165
Figura 74 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F3 com Neutronic à temperatura de 50°C.	165
Figura 75 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F4 com Neutronic à temperatura de 25°C.	166
Figura 76 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F4 com Neutronic à temperatura de 50°C.	166
Figura 77 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F5 com Neutronic à temperatura de 25°C.	167
Figura 78 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F5 com Neutronic à temperatura de 50°C.	167

Figura 79 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F6 com Neutronic à temperatura de 25°C.	168
Figura 80 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F6 com Neutronic à temperatura de 50°C	168
Figura 81 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F7 com Neutronic à temperatura de 25°C	169
Figura 82 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F7 com Neutronic à temperatura de 50°C	169
Figura 83 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F8 com Neutronic à temperatura de 25°C	170
Figura 84 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F8 com Neutronic à temperatura de 50°C	170
Figura 85 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com linha de base corrigida.....	171
Figura 86 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.....	171
Figura 87 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	172
Figura 88 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	172
Figura 89 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com linha de base corrigida.....	173
Figura 90 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	173
Figura 91 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	174
Figura 92 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	174
Figura 93 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com linha de base corrigida.....	175
Figura 94 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	175
Figura 95 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	176
Figura 96 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	176
Figura 97 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com linha de base corrigida.....	177
Figura 98 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	177

Figura 99 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.	178
Figura 100 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	178
Figura 101 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com linha de base corrigida.	179
Figura 102 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	179
Figura 103 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.....	180
Figura 104 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	180
Figura 105 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol com linha de base corrigida.	181
Figura 106 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	181
Figura 107 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.....	182
Figura 108 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	182
Figura 109 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com linha de base corrigida.	183
Figura 110 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	183
Figura 111 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.....	184
Figura 112 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	184
Figura 113 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com linha de base corrigida.	185
Figura 114 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	185
Figura 115 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.....	186
Figura 116 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	186

Figura 117 - Espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com linha de base corrigida. ...	187
Figura 118 - Comparação do espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	187
Figura 119 - Espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic, após a subtração do espectro da água.	188
Figura 120 - Comparação do espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	188
Figura 121 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com linha de base corrigida.	189
Figura 122 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	189
Figura 123 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.	190
Figura 124 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	190
Figura 125 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com linha de base corrigida.	191
Figura 126 - - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	191
Figura 127 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.	192
Figura 128 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	192
Figura 129 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com linha de base corrigida.	193
Figura 130 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	193
Figura 131 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.	194
Figura 132 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	194
Figura 133 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com linha de base corrigida.	195
Figura 134 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	195

Figura 135 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.....	196
Figura 136 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	196
Figura 137 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com linha de base corrigida.	197
Figura 138 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	197
Figura 139 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.....	198
Figura 140 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	198
Figura 141 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com linha de base corrigida.	199
Figura 142 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	199
Figura 143 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.....	200
Figura 144 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	200
Figura 145 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com linha de base corrigida.	201
Figura 146 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	201
Figura 147 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.....	202
Figura 148 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	202
Figura 149 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com linha de base corrigida.	203
Figura 150 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	203
Figura 151 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.....	204
Figura 152 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	204

Figura 153 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com linha de base corrigida.	205
Figura 154 - - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.	205
Figura 155 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.	206
Figura 156 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.	206

Atividades desenvolvidas e desenvolvimento pessoal

No decorrer dos 8 meses do estágio curricular na Mistolin tenho sido responsável pelo estudo de um detergente neutro de lavanderia, sendo esse o principal objetivo deste projeto. Não obstante, tenho desenvolvido interesse pessoal em conhecer, aprender e explorar outras áreas de trabalho inerentes ao trabalho fabril:

- Participação na Newsletter mensal da empresa com artigos de “Química Descomplicada”;
- Aprovação e análise físico-química de produtos clorados;
- Aprovação e análise físico-química de produtos com peróxido;
- Aprovação de fabricos dos mais variados tipos de detergentes.

Para além de toda a aprendizagem ganha com os processos acima mencionados devo ainda ressaltar a evolução a nível pessoal, o desenvolvimento de espírito crítico, de novas competências, aumento da responsabilidade, comprometimento com a empresa e da capacidade de trabalho em equipa que este estágio curricular me proporcionou.

Estabilidade a longo prazo e a alta temperatura

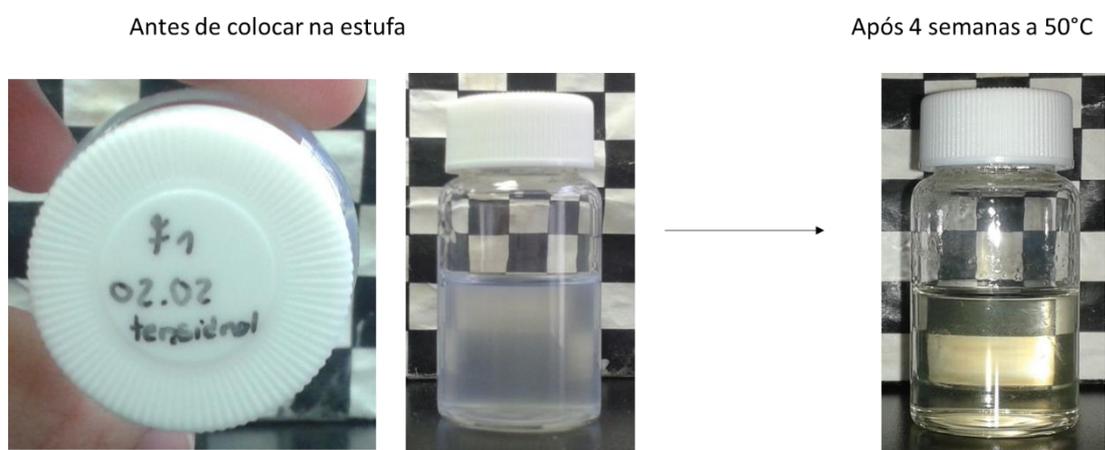


Figura 1 - Aparência macroscópica da F1 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 2 - Aparência macroscópica da F2 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

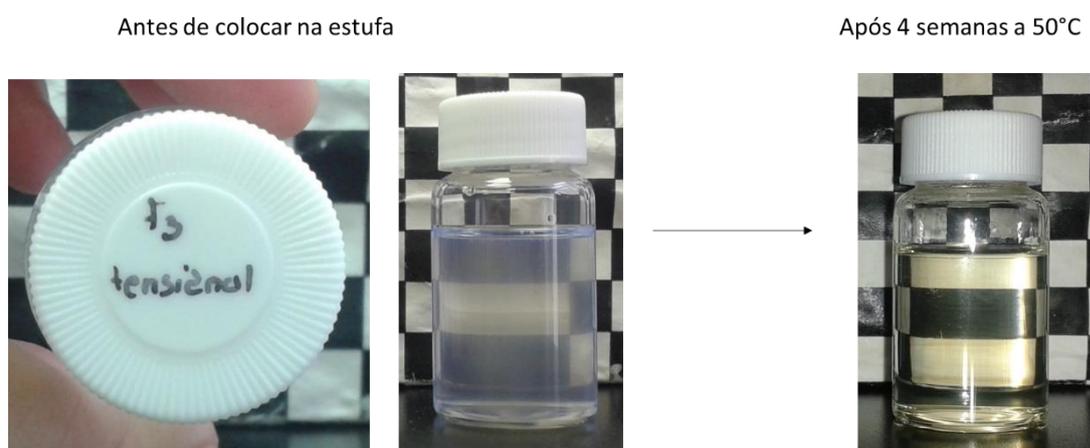


Figura 3 - Aparência macroscópica da F3 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

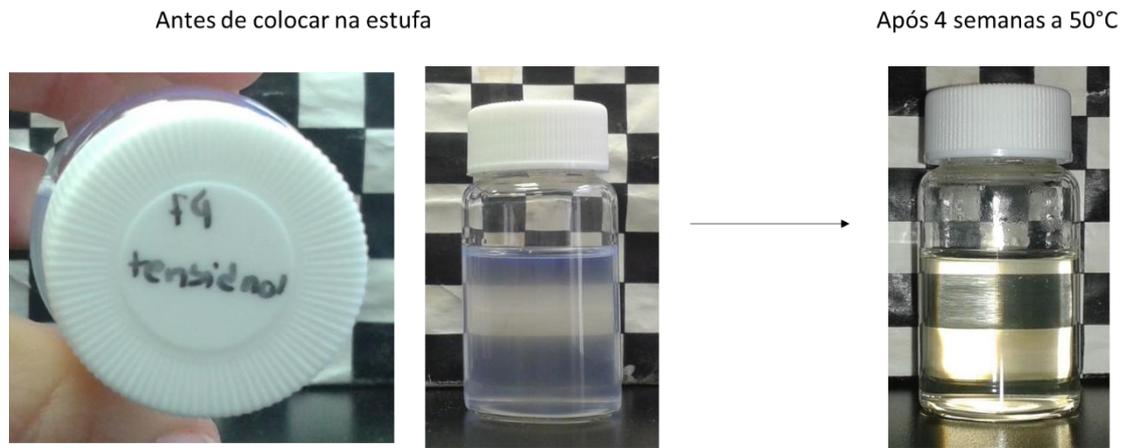


Figura 4 - Aparência macroscópica da F4 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 5 - Aparência macroscópica da F5 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

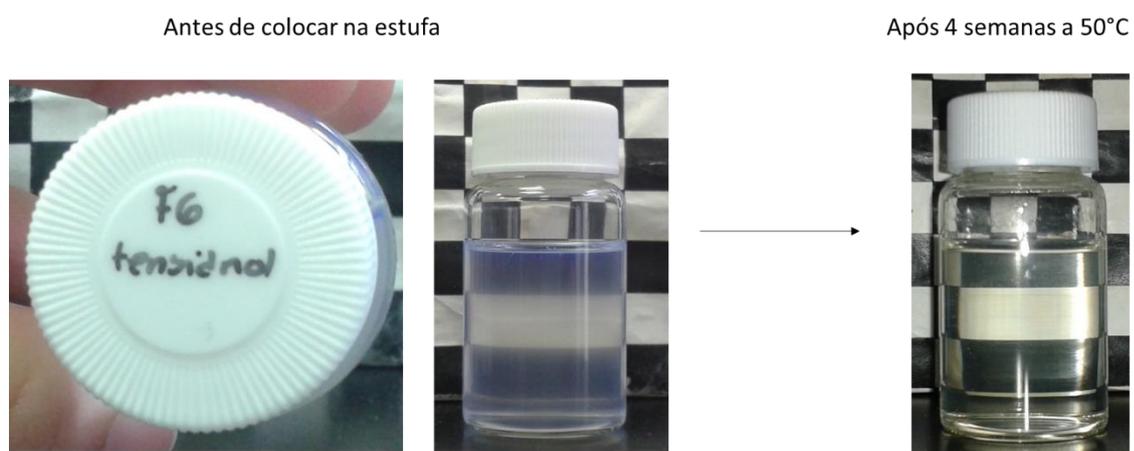


Figura 6 - Aparência macroscópica da F6 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

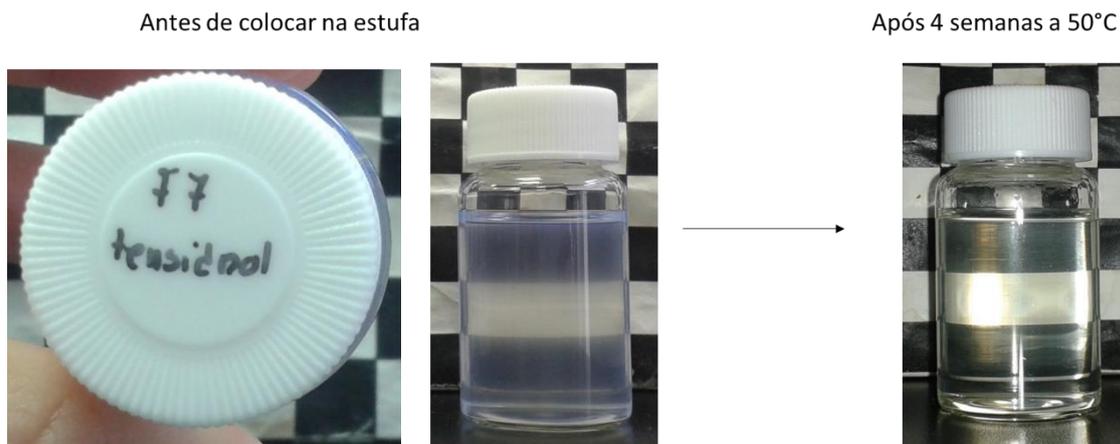


Figura 7 - Aparência macroscópica da F7 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

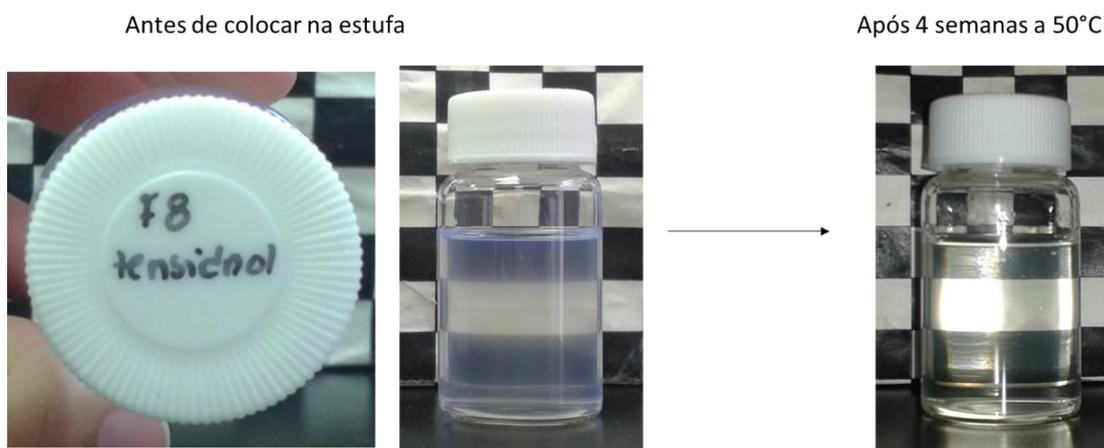


Figura 8 - Aparência macroscópica da F8 com Tensidrol, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 9 - Aparência macroscópica da F1 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 10 - Aparência macroscópica da F2 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 11 - Aparência macroscópica da F3 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

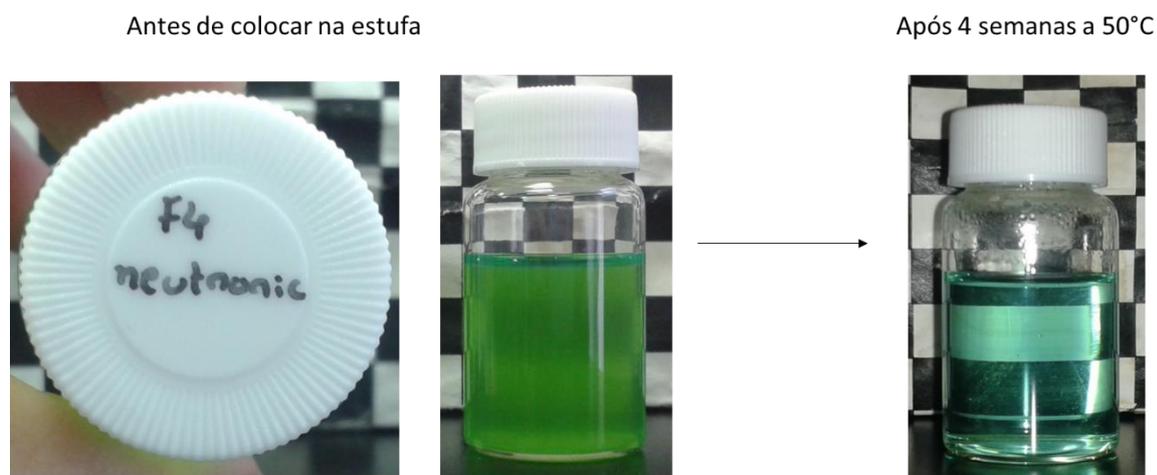


Figura 12 - Aparência macroscópica da F4 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

Antes de colocar na estufa



Após 4 semanas a 50°C



Figura 13 - Aparência macroscópica da F5 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

Antes de colocar na estufa



Após 4 semanas a 50°C



Figura 14 - Aparência macroscópica da F6 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

Antes de colocar na estufa



Após 4 semanas a 50°C



Figura 15 - Aparência macroscópica da F7 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.



Figura 16 - Aparência macroscópica da F8 com Neutronic, à esquerda à temperatura ambiente e à direita após 4 semanas na estufa a 50°C.

Reologia

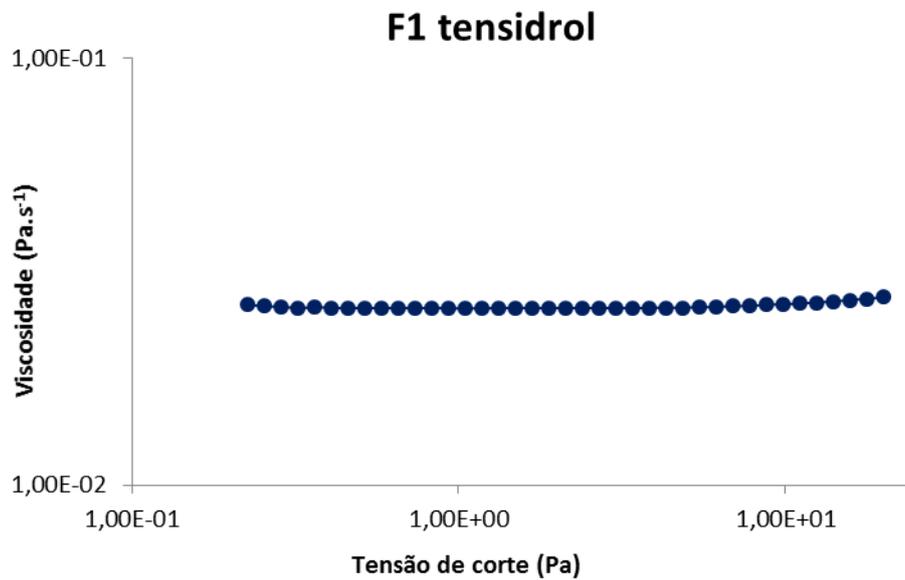


Figura 17 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Tensidrol a 20°C.

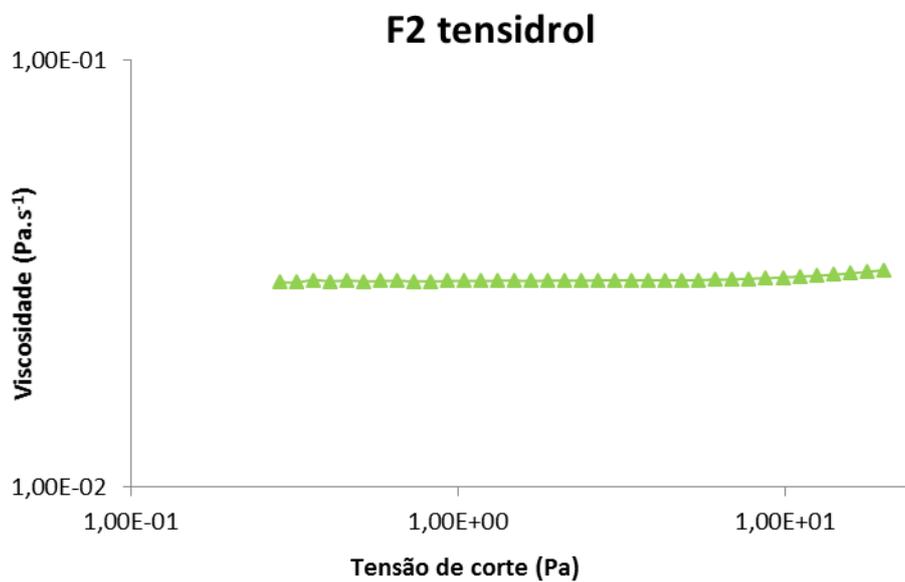


Figura 18 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Tensidrol a 20°C

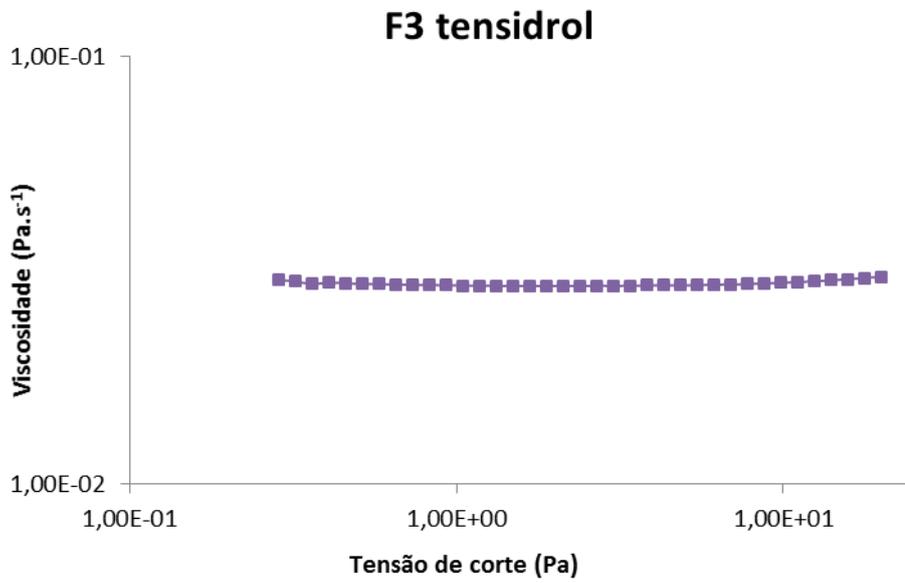


Figura 19 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Tensidrol a 20°C

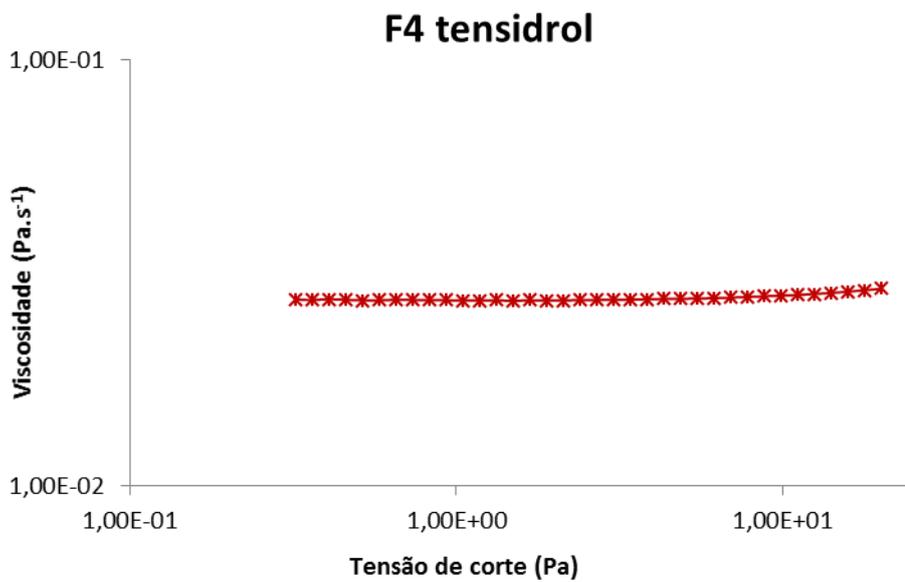


Figura 20 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Tensidrol a 20°C.

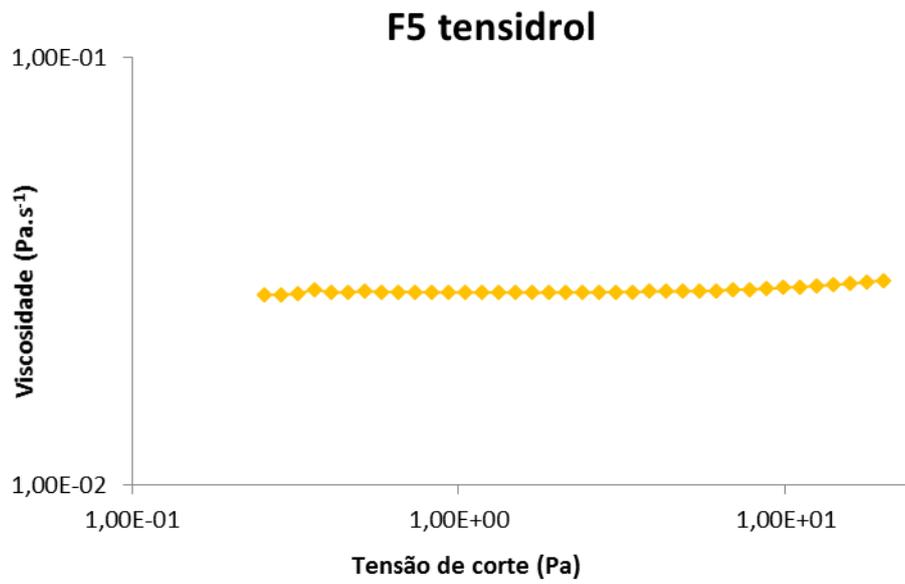


Figura 21 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Tensidrol a 20°C.

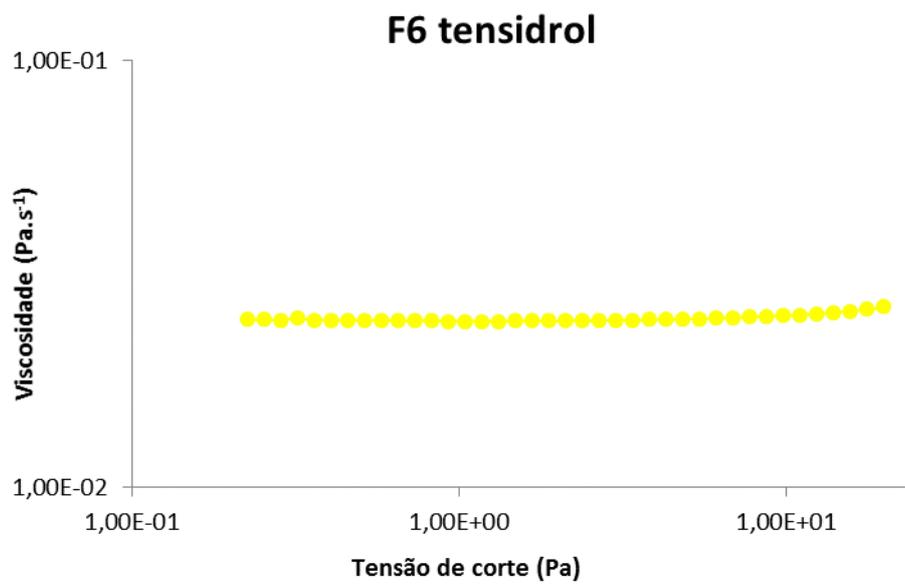


Figura 22 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Tensidrol a 20°C.

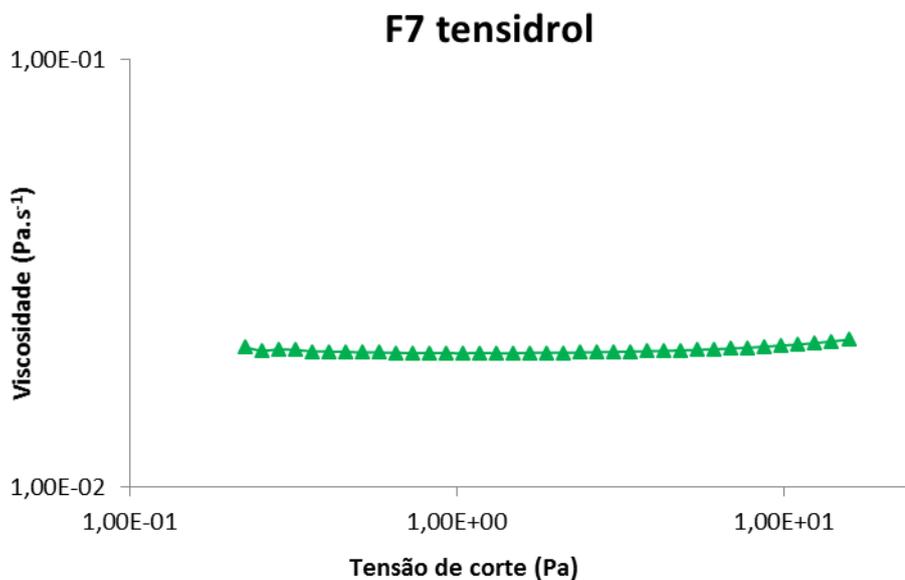


Figura 23 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Tensidrol a 20°C.

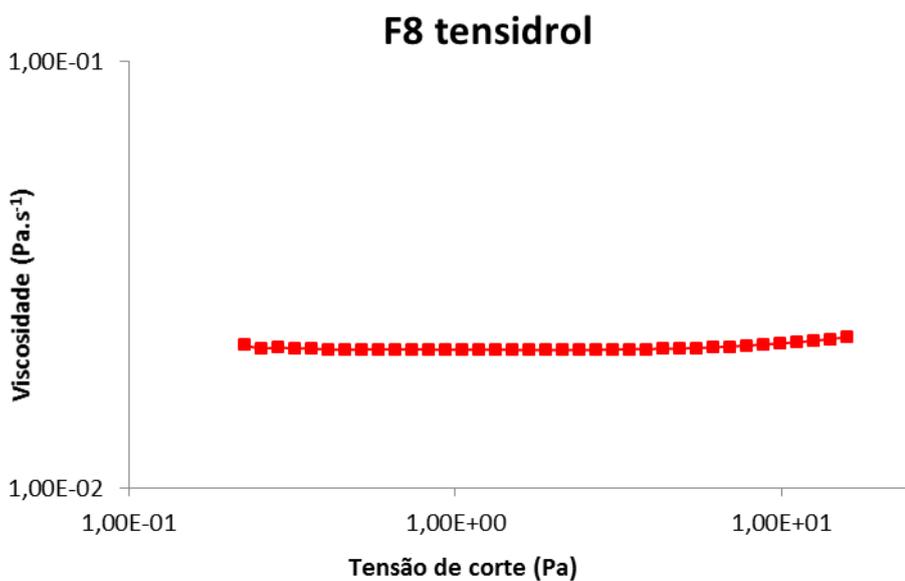


Figura 24 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Tensidrol a 20°C.

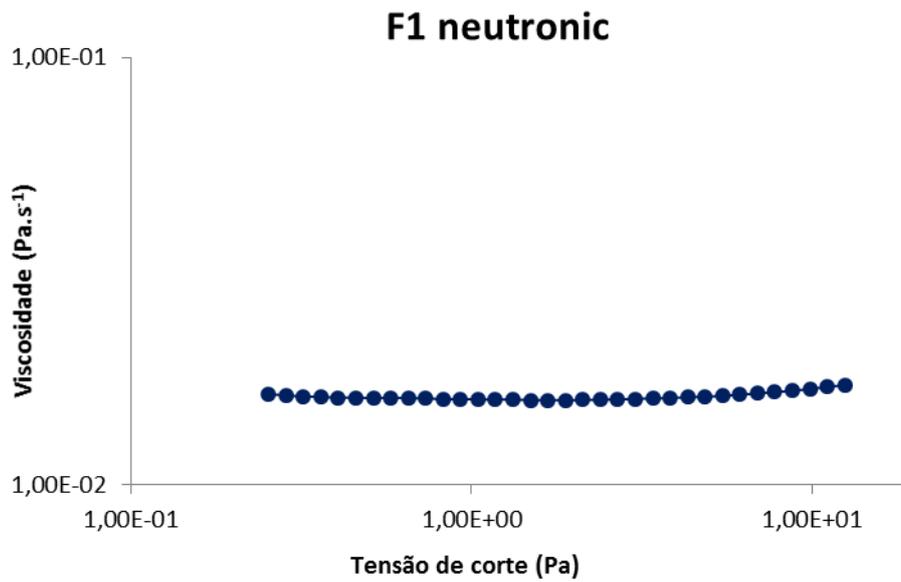


Figura 25 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Neutronic a 20°C.

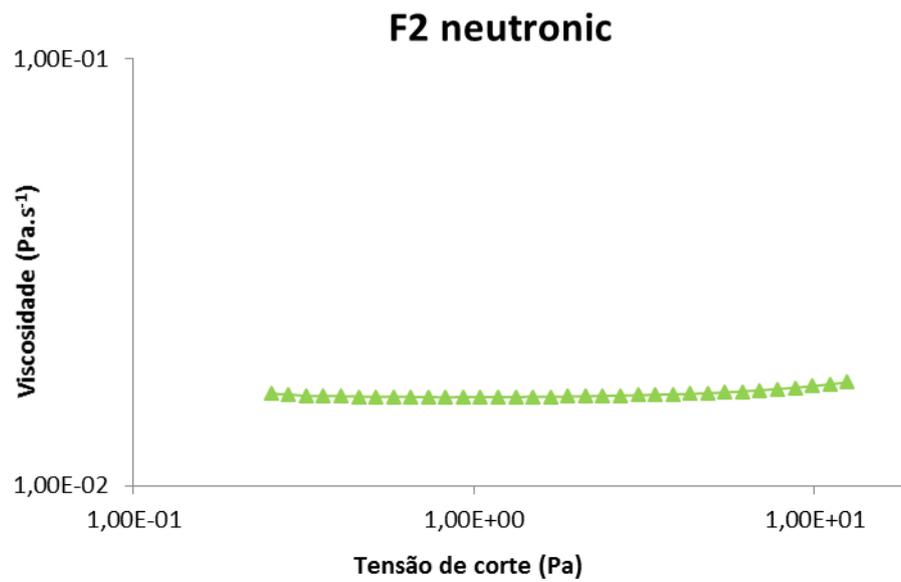


Figura 26 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Neutronic a 20°C.

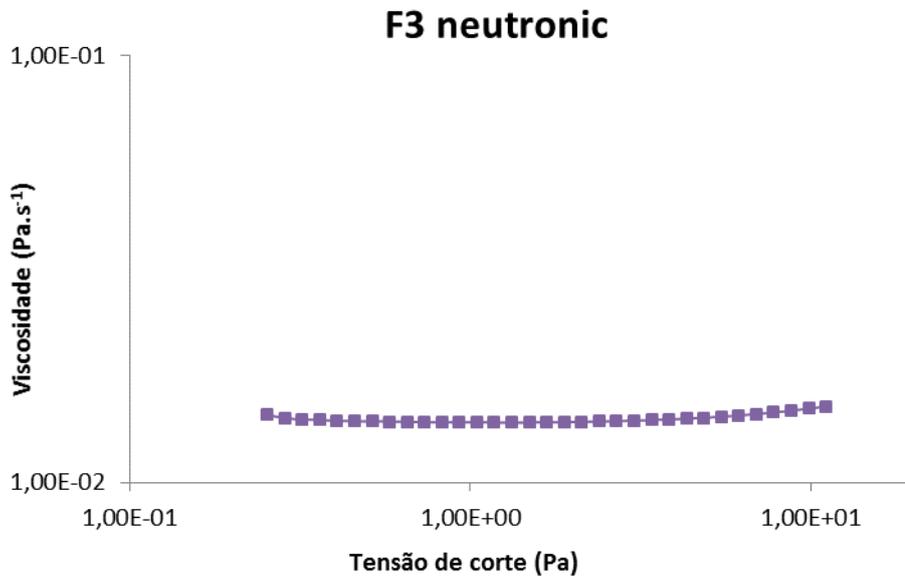


Figura 27 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Neutronic a 20°C.

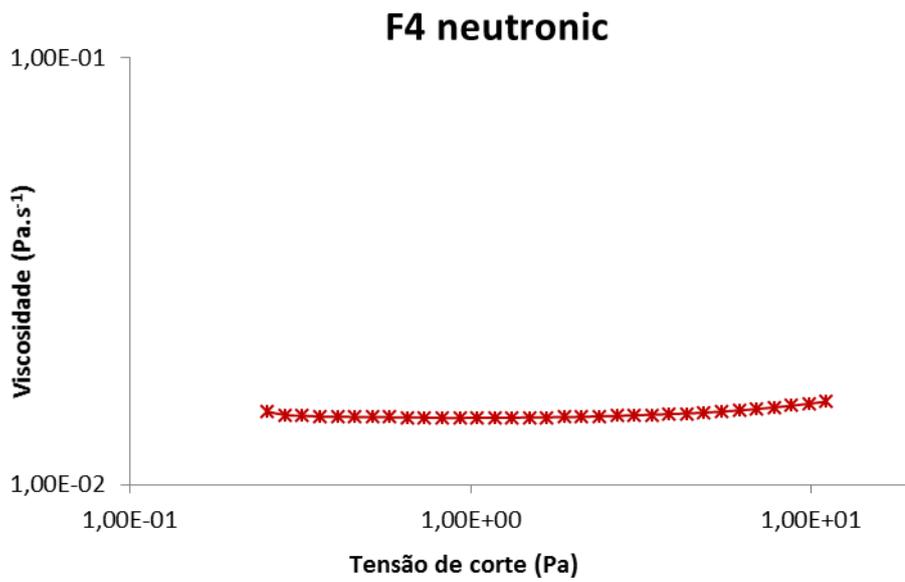


Figura 28 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Neutronic a 20°C.

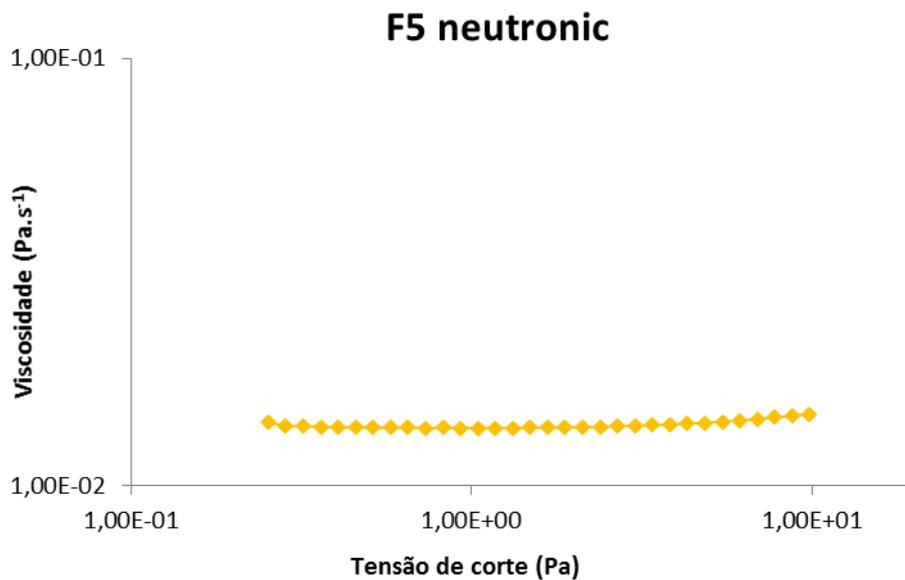


Figura 29 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Neutronic a 20°C.

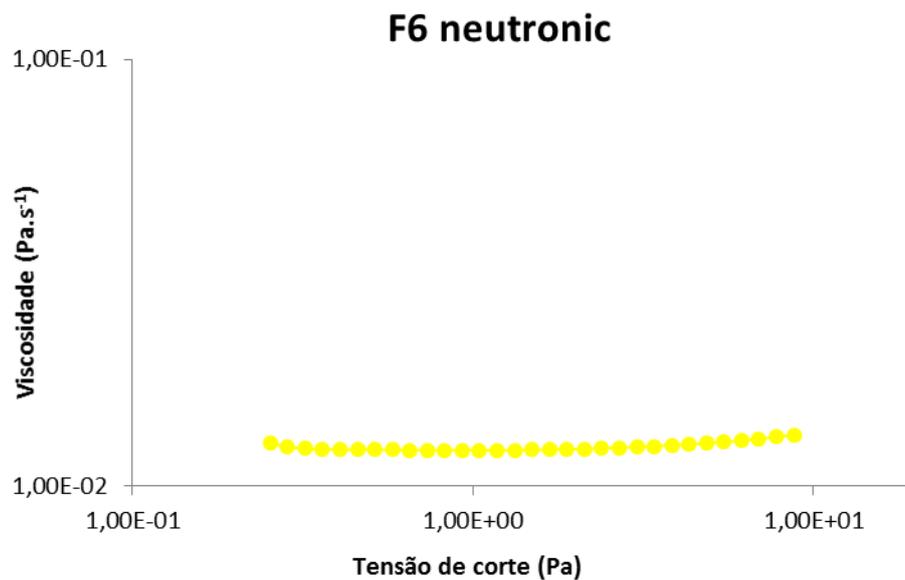


Figura 30 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Neutronic a 20°C.

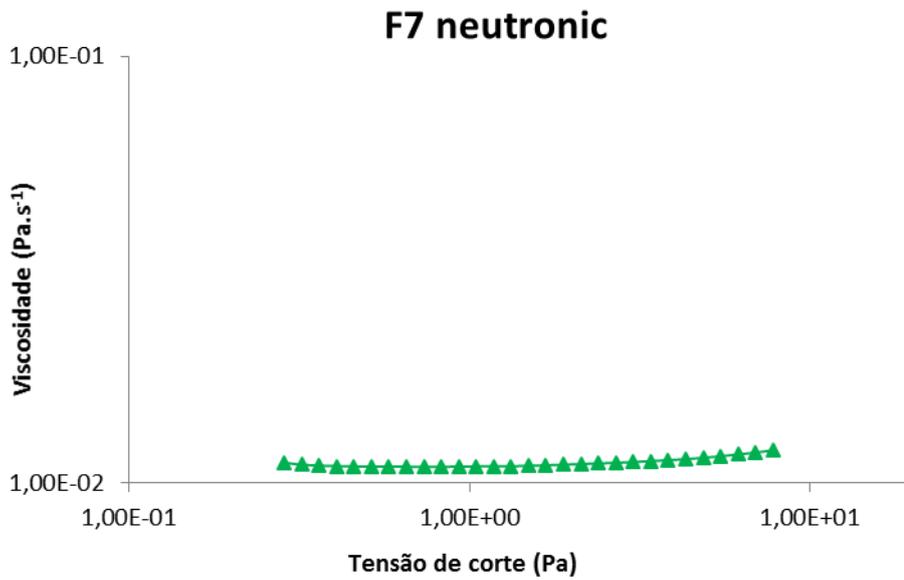


Figura 31 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Neutronic a 20°C.

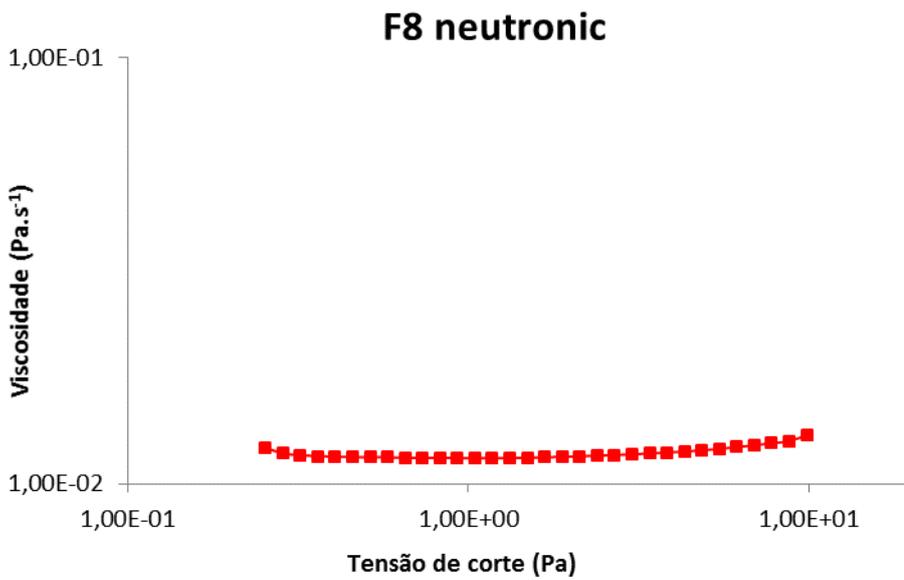


Figura 32 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Neutronic a 20°C.

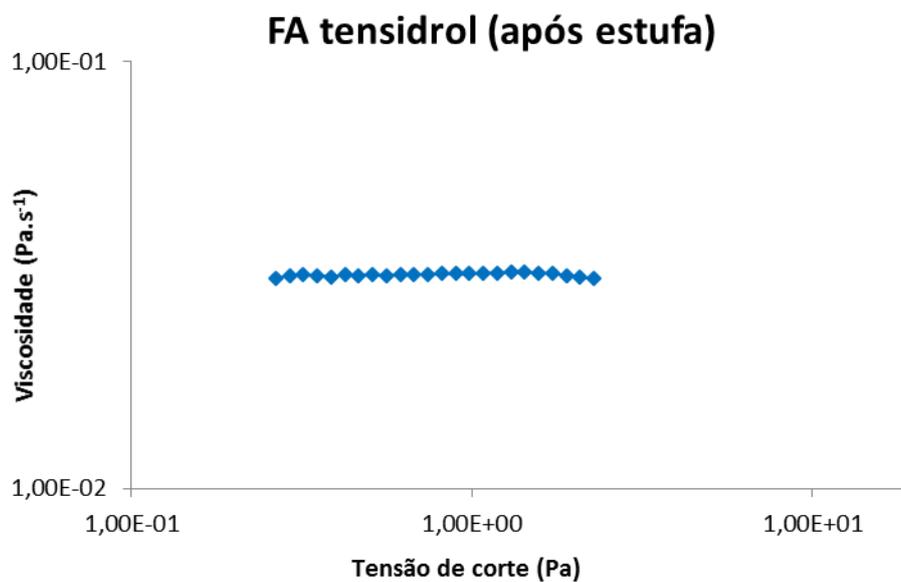


Figura 33 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

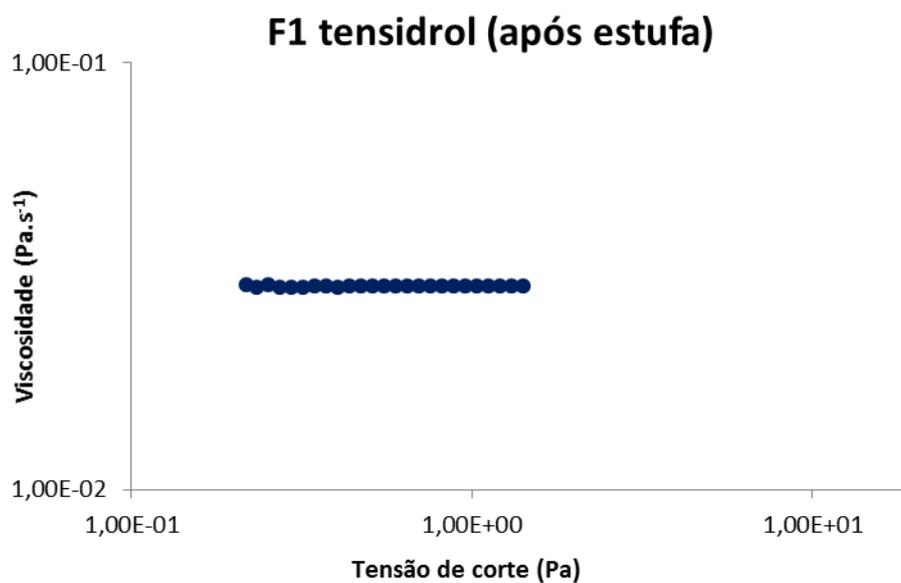


Figura 34 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

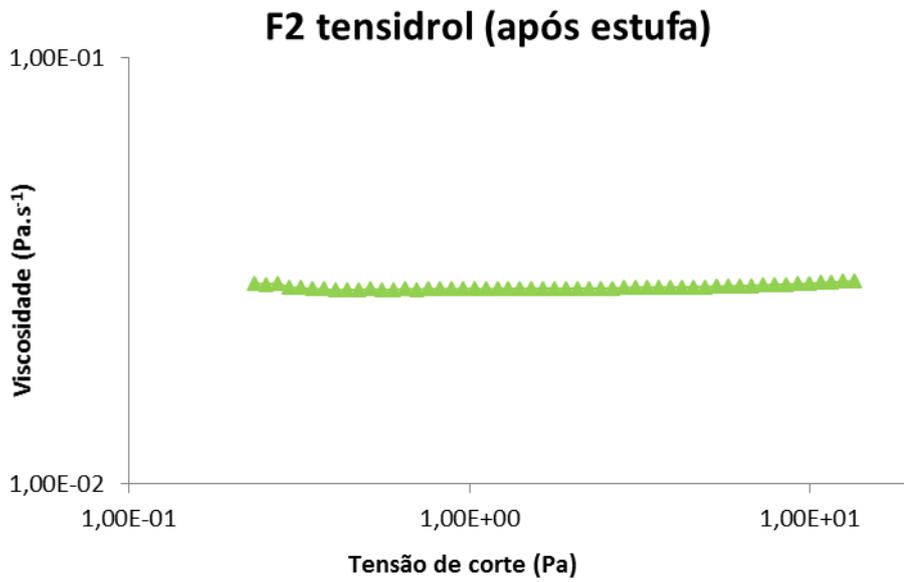


Figura 35 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

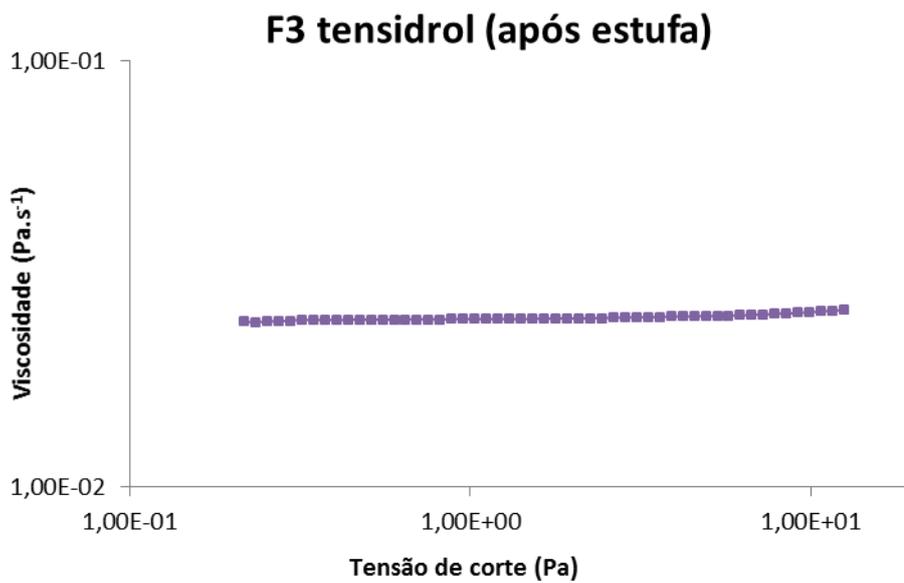


Figura 36 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

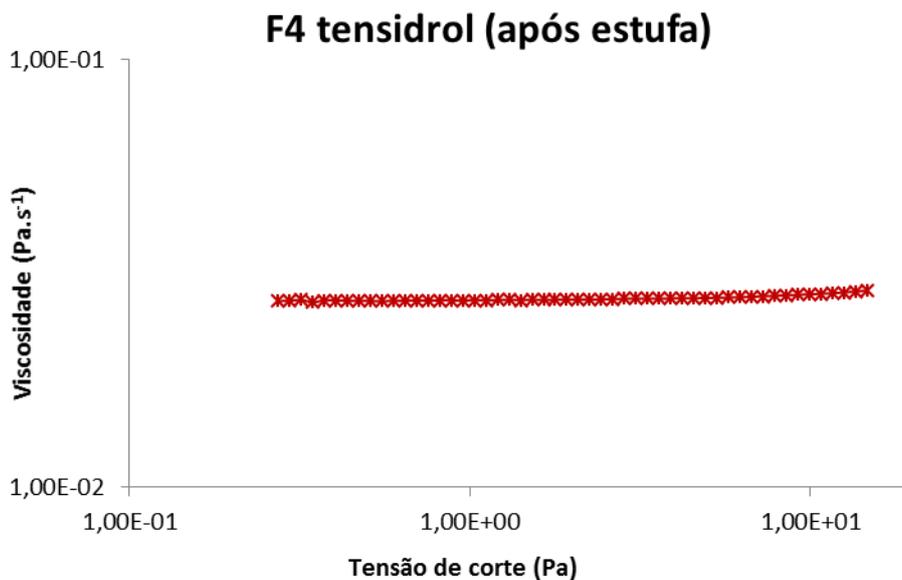


Figura 37 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

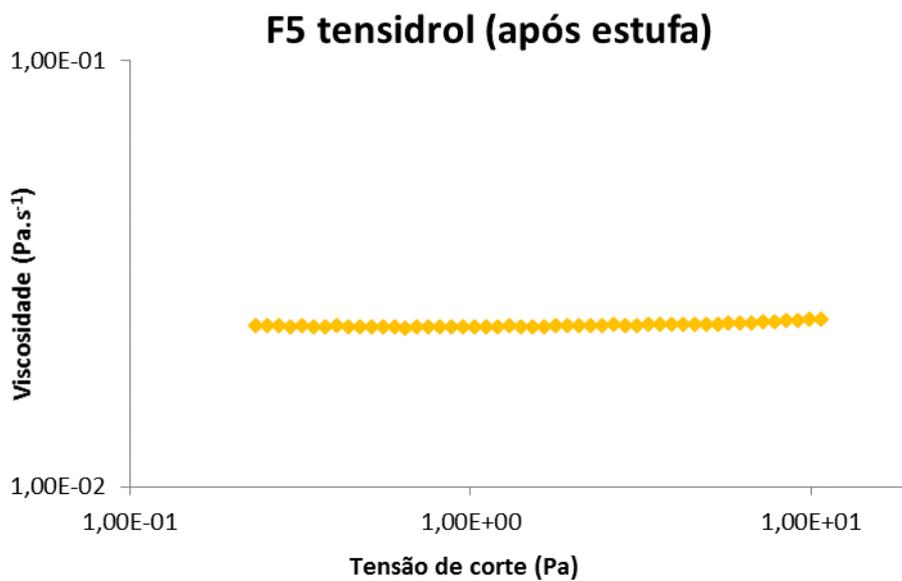


Figura 38 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

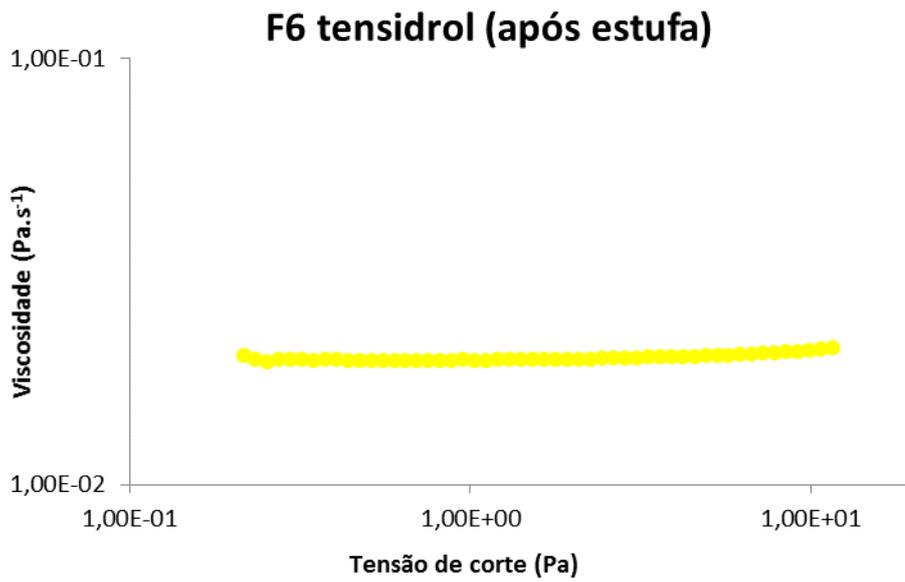


Figura 39 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

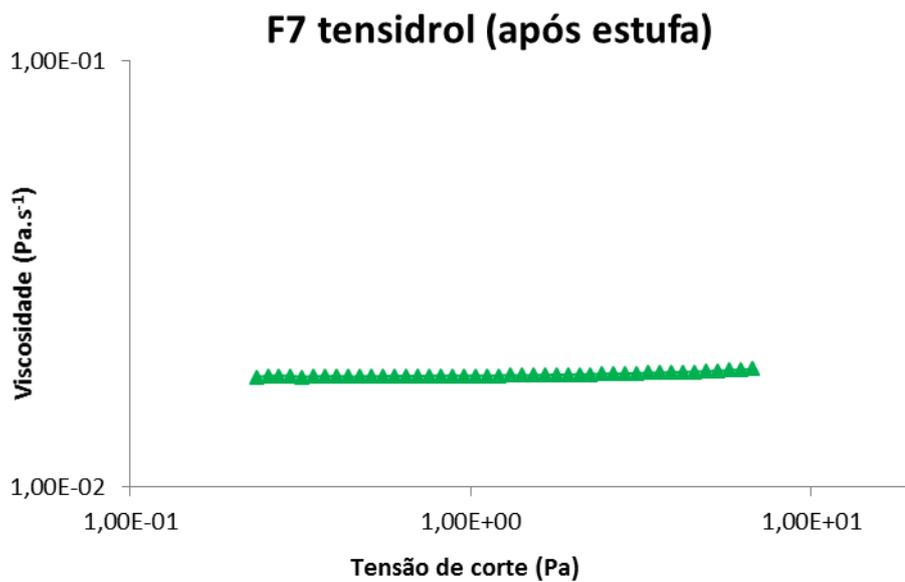


Figura 40 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

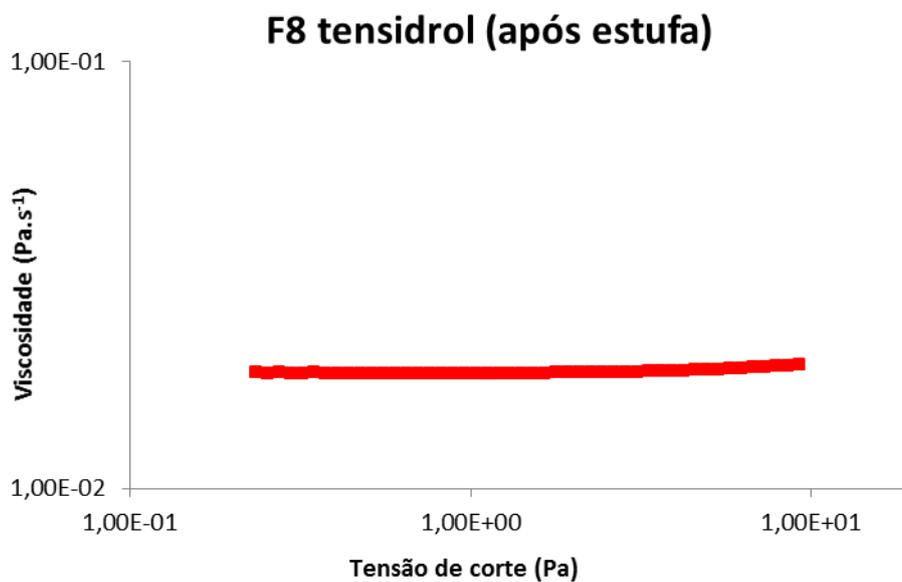


Figura 41 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

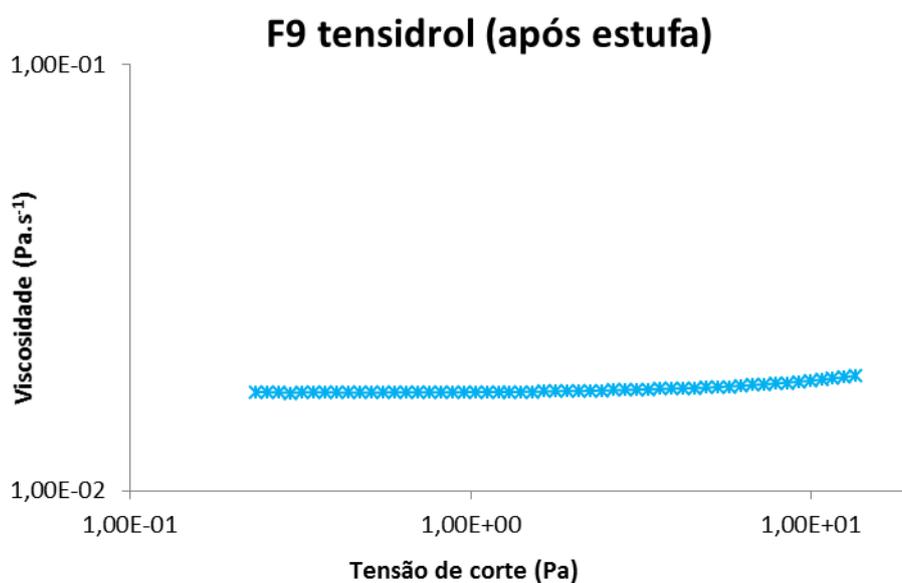


Figura 42 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Tensidrol, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

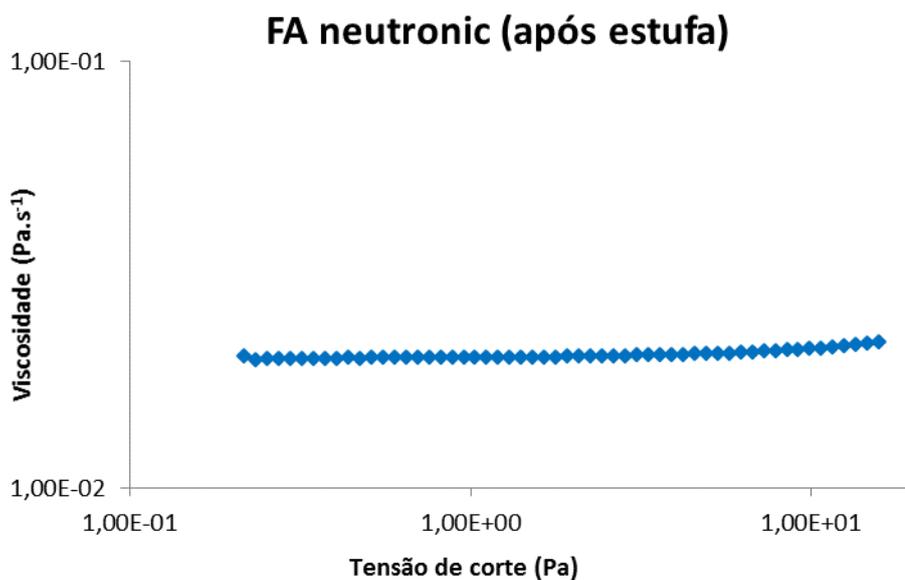


Figura 43 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a FA com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

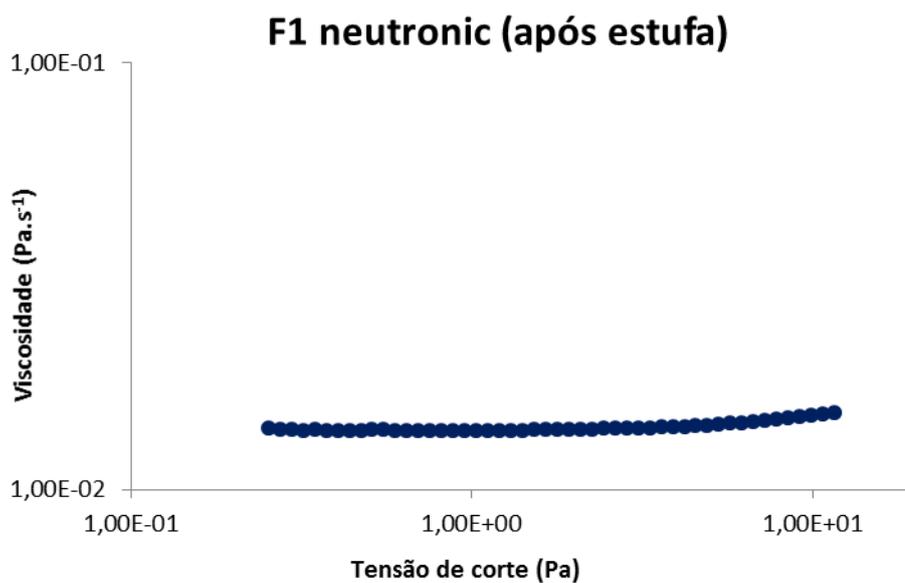


Figura 44 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F1 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

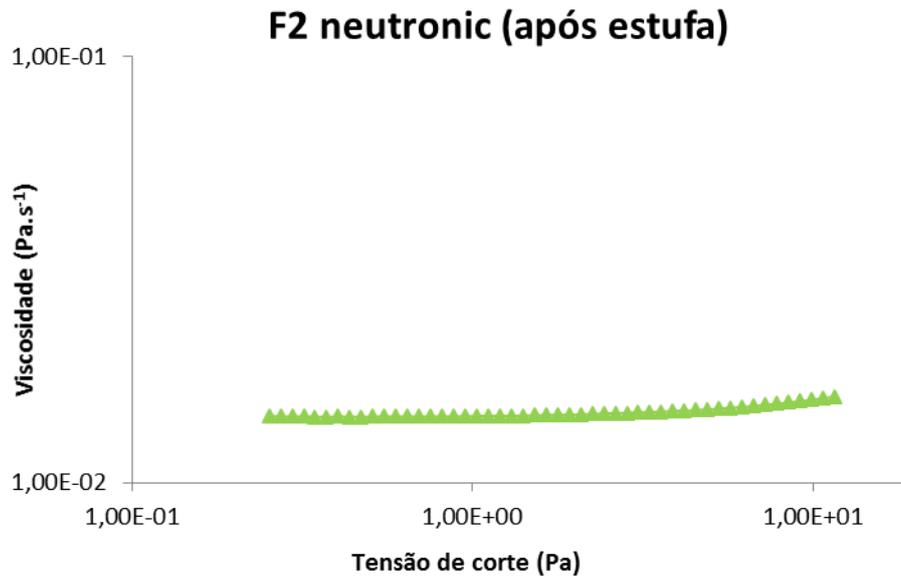


Figura 45 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F2 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

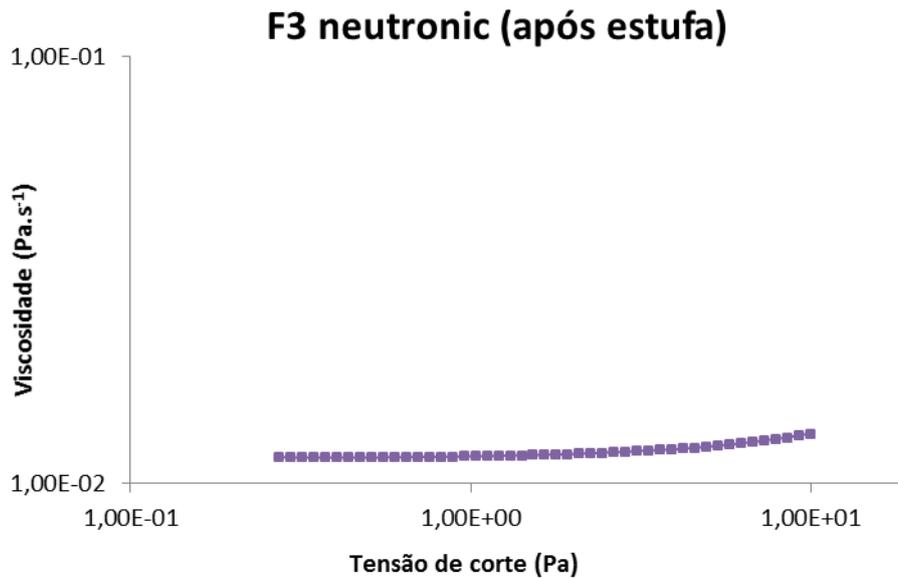


Figura 46 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F3 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

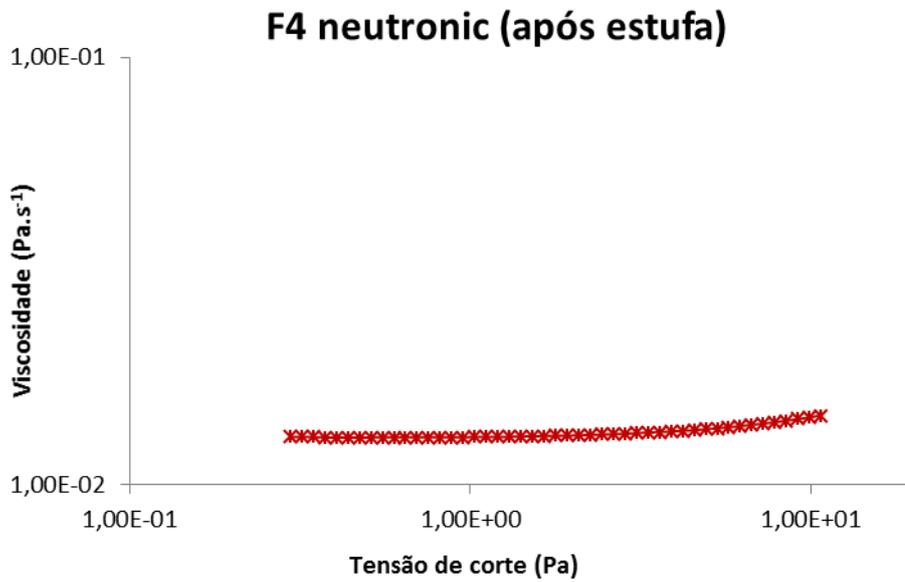


Figura 47 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F4 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

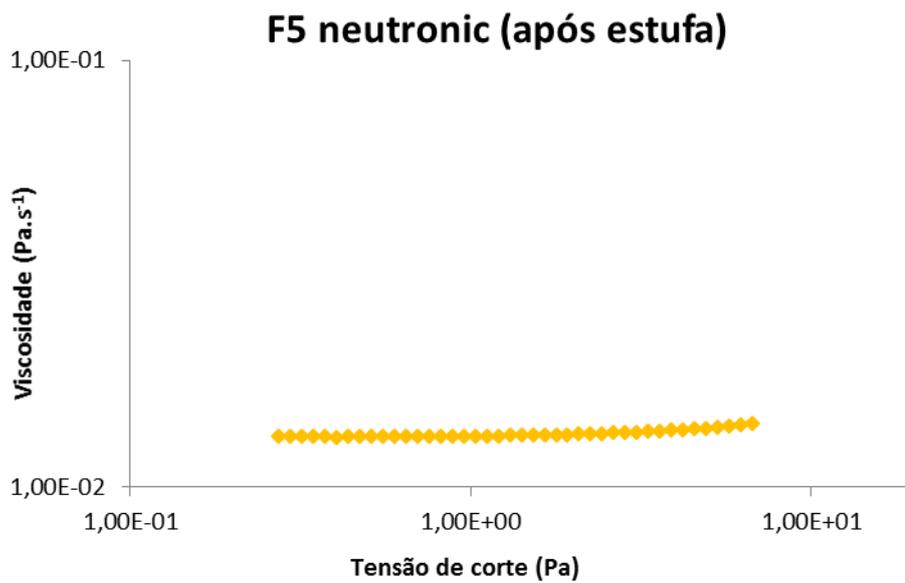


Figura 48 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F5 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

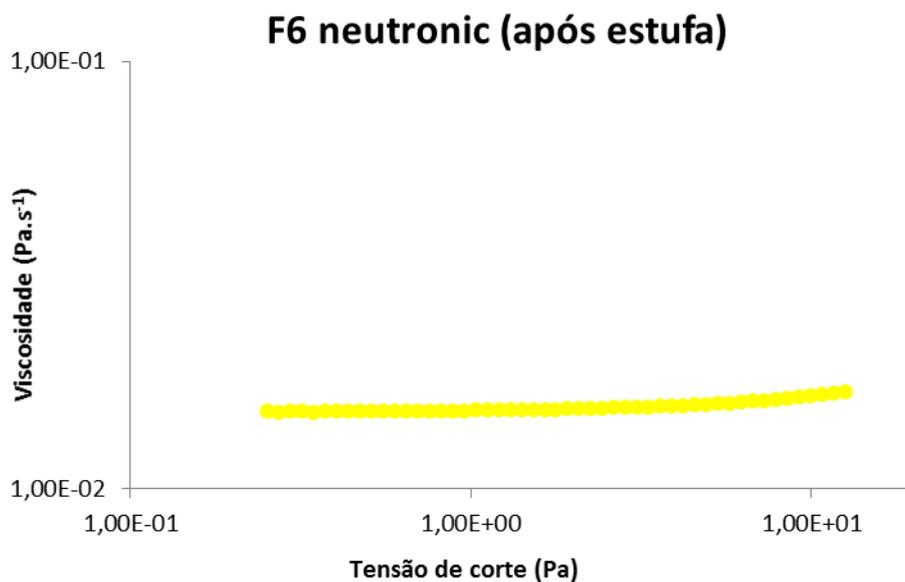


Figura 49 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F6 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

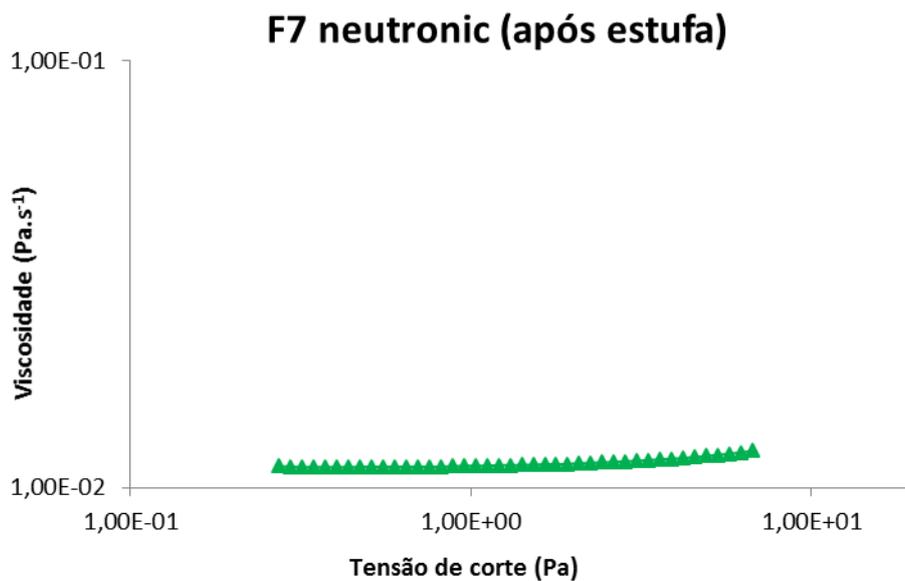


Figura 50 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F7 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

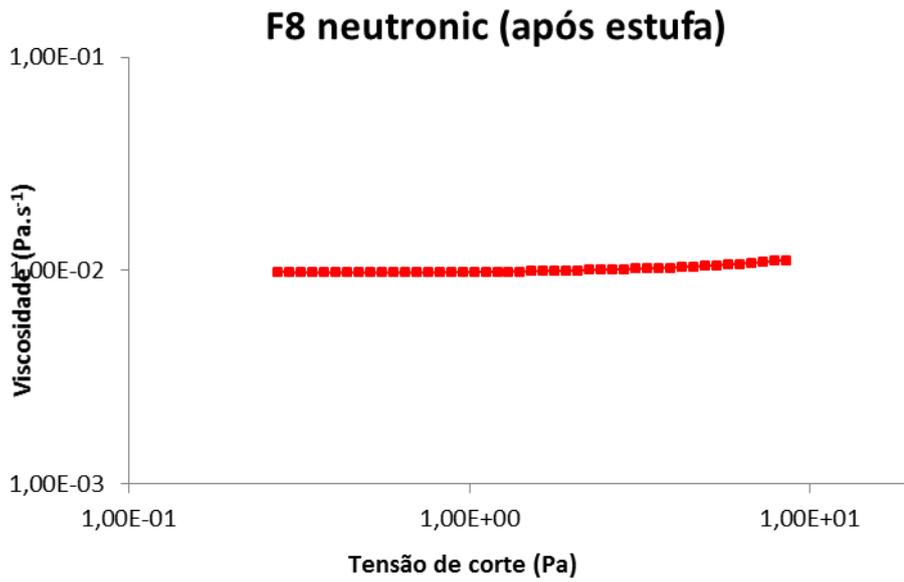


Figura 51 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F8 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

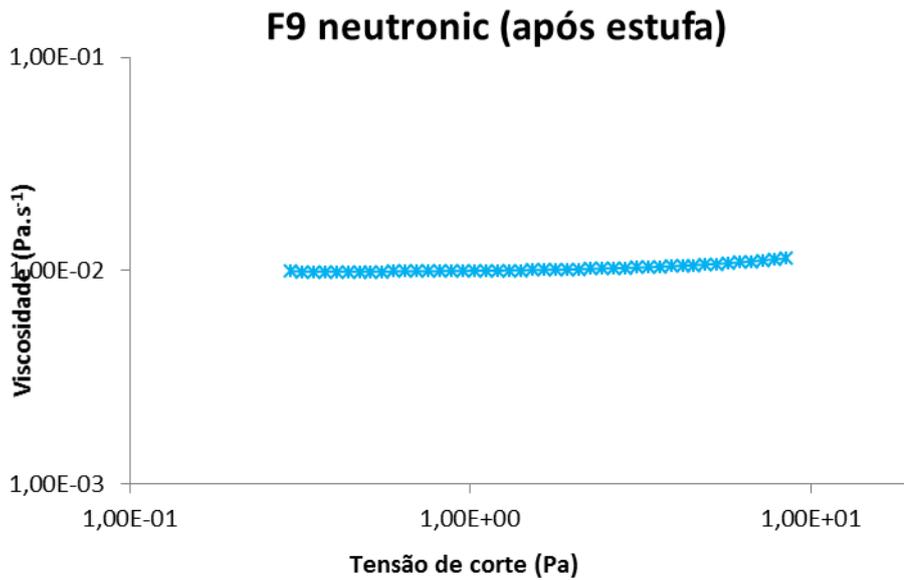


Figura 52 - Viscosidade em função da Tensão de corte, para a F9 com Neutronic, depois de 4 semanas numa estufa a 50°C.

DLS

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 55,36	Peak 1: 66,04	100,0	25,00
Pdl: 0,160	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,948	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

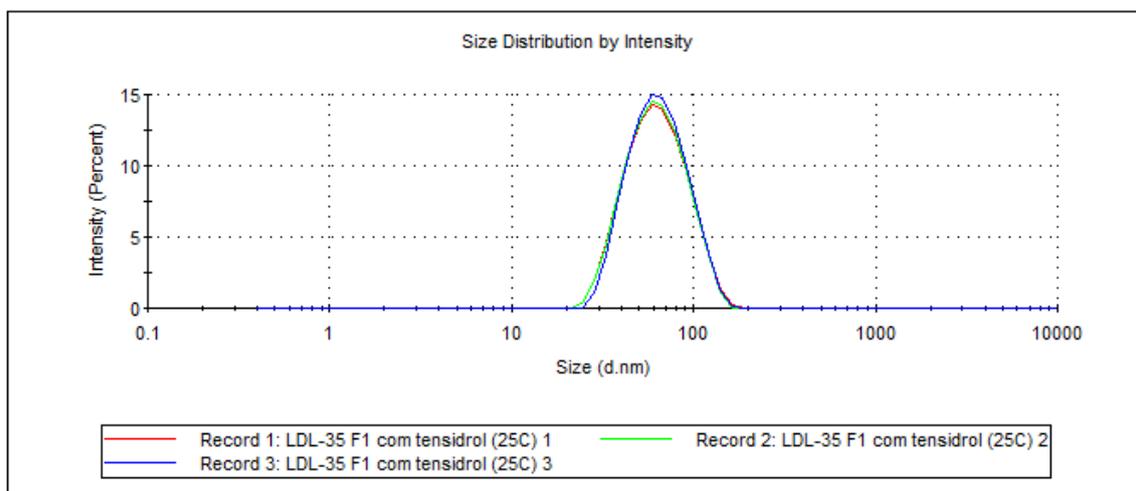


Figura 53 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F1 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 58,66	Peak 1: 66,48	100,0	23,39
Pdl: 0,124	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,953	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

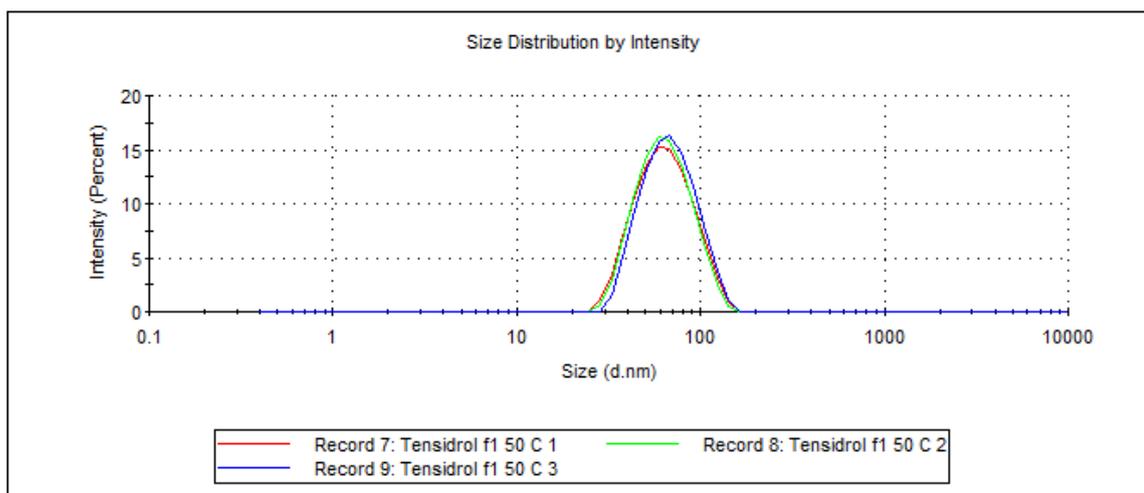


Figura 54 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F1 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 63,75	Peak 1: 80,44	100,0	27,95
PdI: 0,217	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,950	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

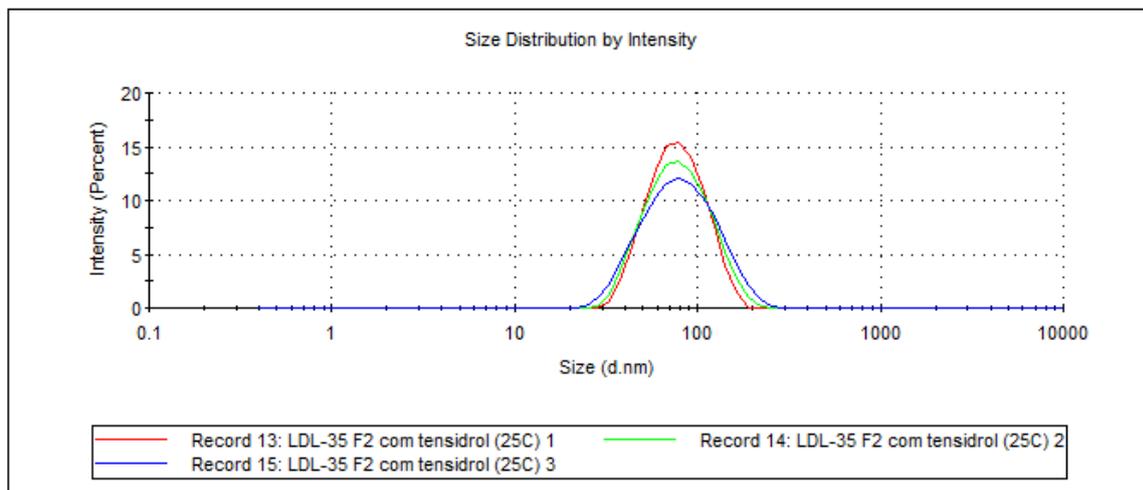


Figura 55 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F2 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 117,8	Peak 1: 141,2	100,0	50,64
PdI: 0,173	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,952	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

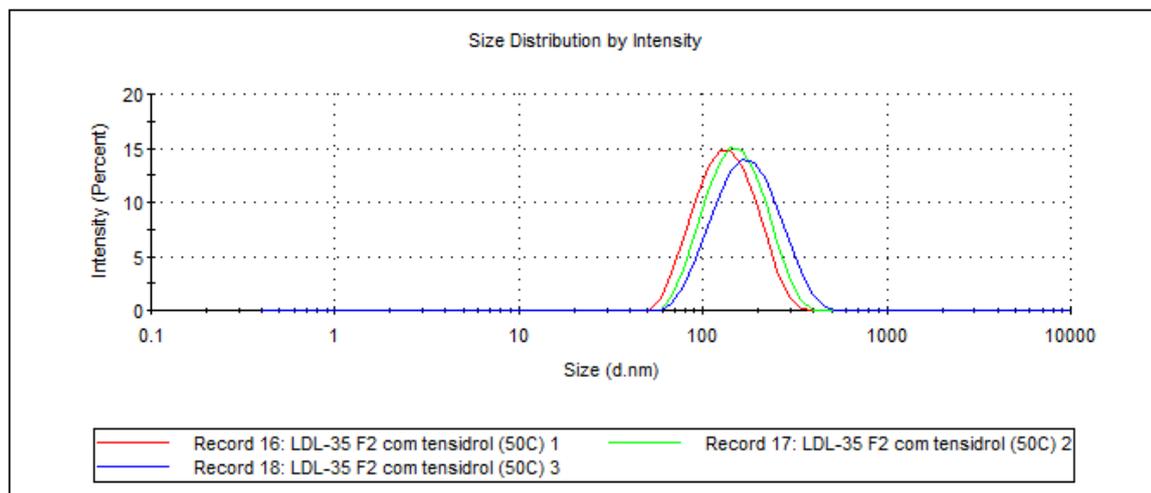


Figura 56 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F2 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 53,15	Peak 1: 65,68	100,0	29,10
Pdl: 0,197	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,956	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

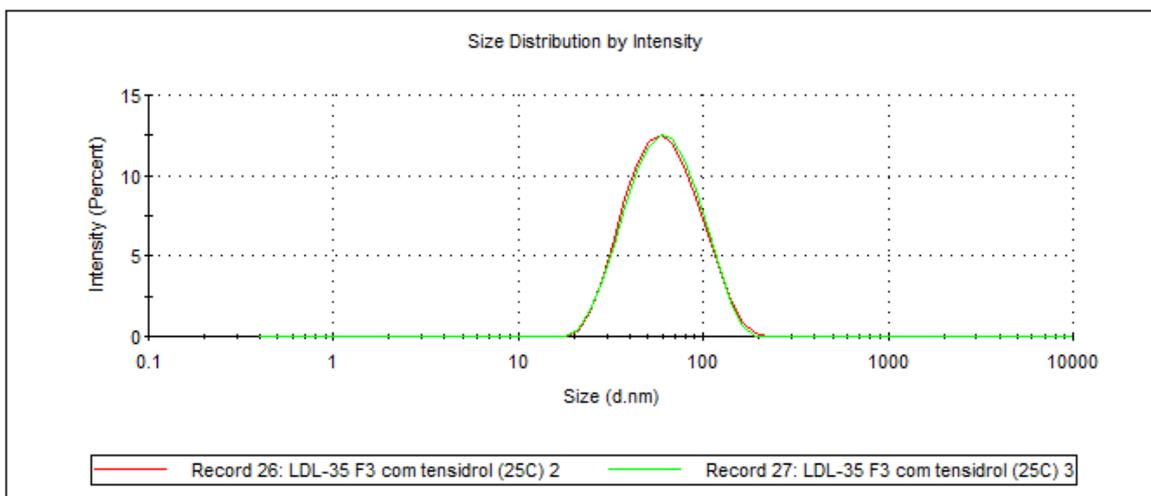


Figura 57 - Resultados dos 2 ensaios de DLS à F3 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 72,99	Peak 1: 81,56	100,0	27,41
Pdl: 0,100	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,947	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

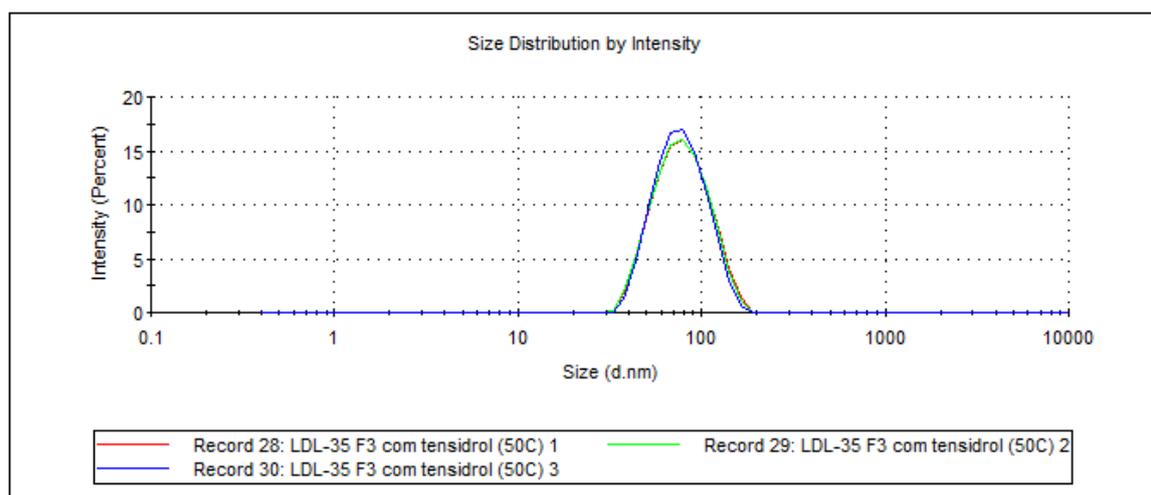


Figura 58 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F3 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 41,45	Peak 1: 58,45	90,9	24,60
Pdl: 0,276	Peak 2: 10,17	9,1	2,378
Intercept: 0,967	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

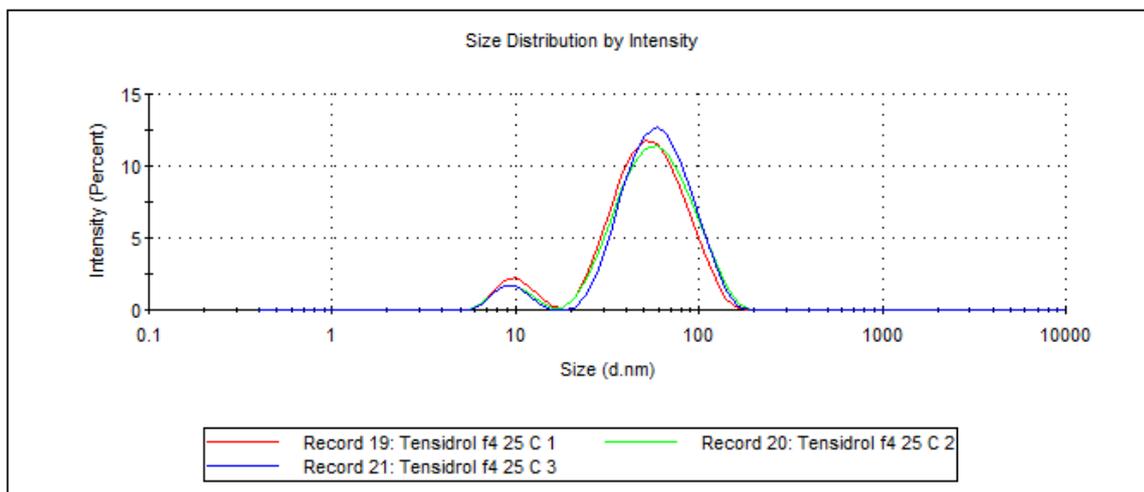


Figura 59 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F4 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 66,18	Peak 1: 79,09	100,0	31,47
Pdl: 0,158	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,945	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

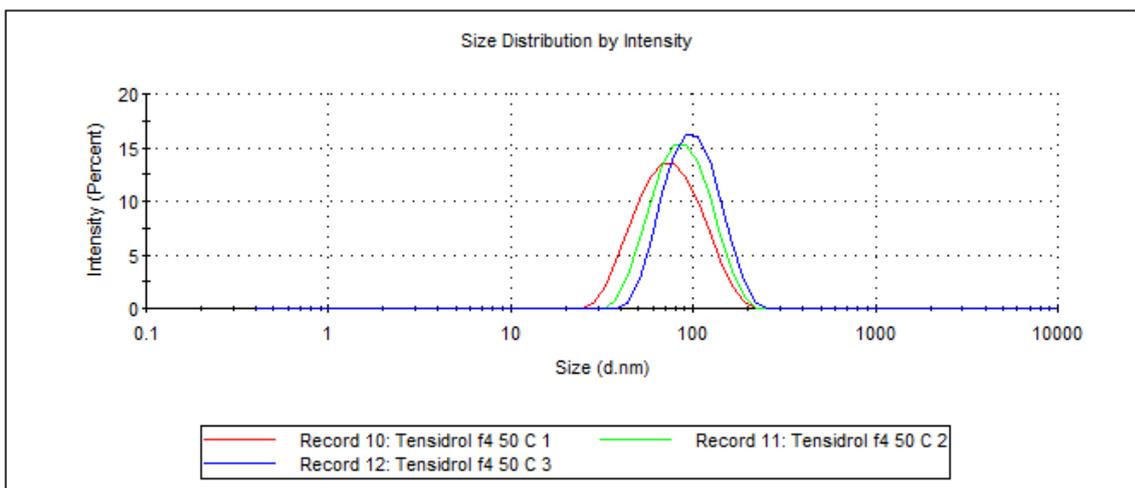


Figura 60 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F4 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 62,35	Peak 1: 77,06	100,0	31,76
Pdl: 0,190	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,957	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

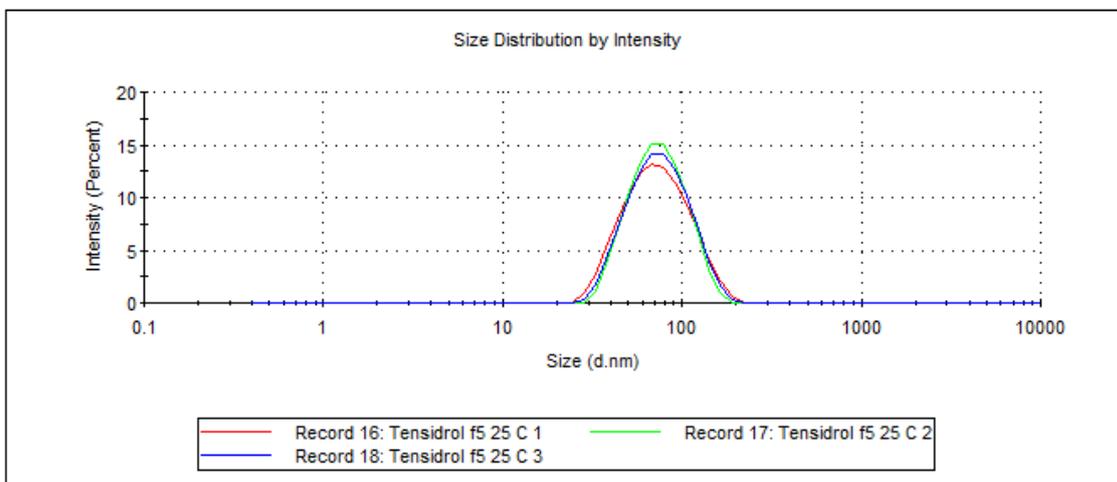


Figura 61 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F5 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 60,38	Peak 1: 70,81	100,0	27,33
Pdl: 0,141	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,947	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

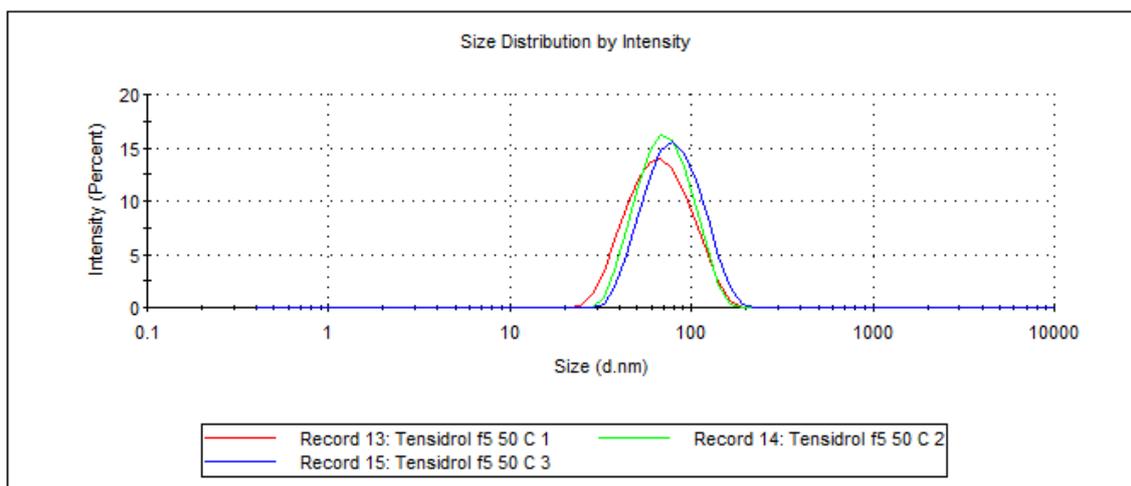


Figura 62 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F5 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 36,64	Peak 1: 46,03	100,0	19,66
Pdl: 0,191	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,943	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Good

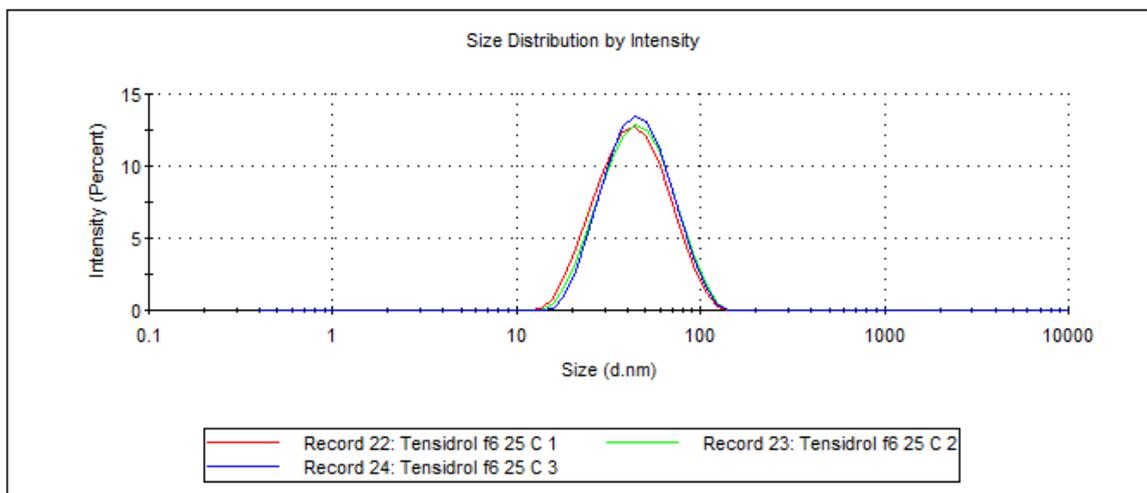


Figura 63 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F6 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 68,06	Peak 1: 75,19	100,0	23,00
Pdl: 0,089	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,946	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Good

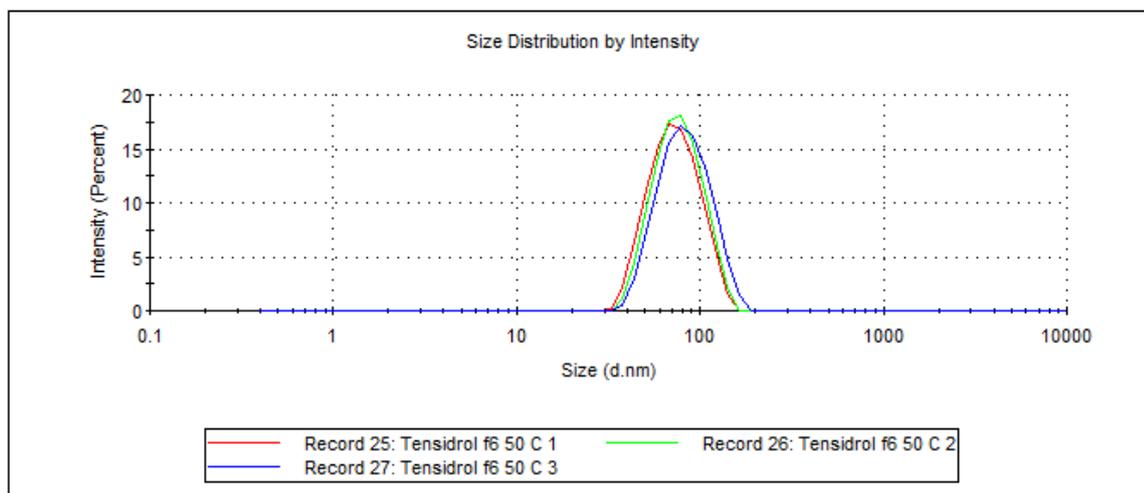


Figura 64 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F6 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 69,96	Peak 1: 88,82	100,0	33,07
Pdl: 0,214	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,957	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

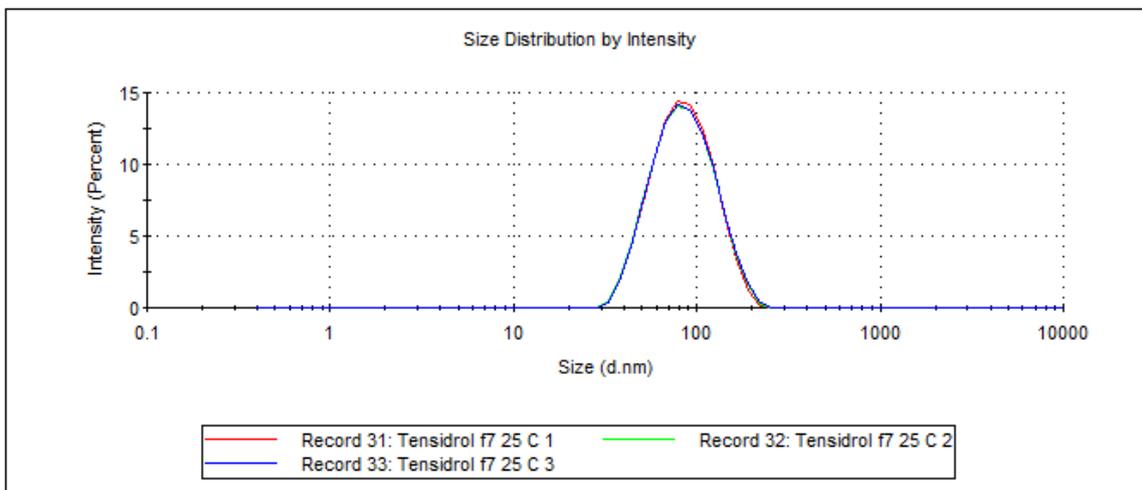


Figura 65 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F7 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 66,29	Peak 1: 79,87	100,0	29,69
Pdl: 0,163	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,942	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

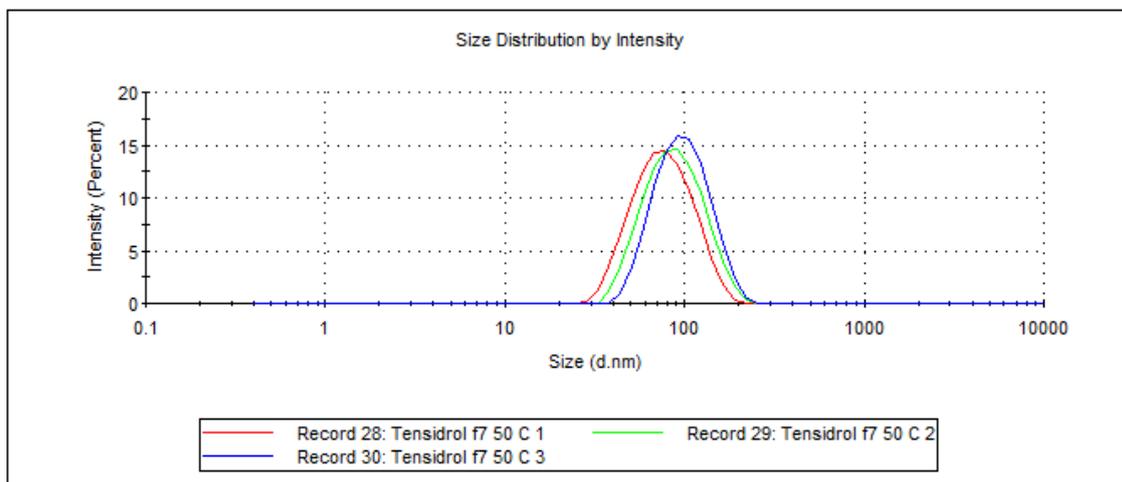


Figura 66 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F7 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 34,70	Peak 1: 45,94	99,5	24,12
Pdl: 0,231	Peak 2: 3,589	0,5	0,6976
Intercept: 0,955	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

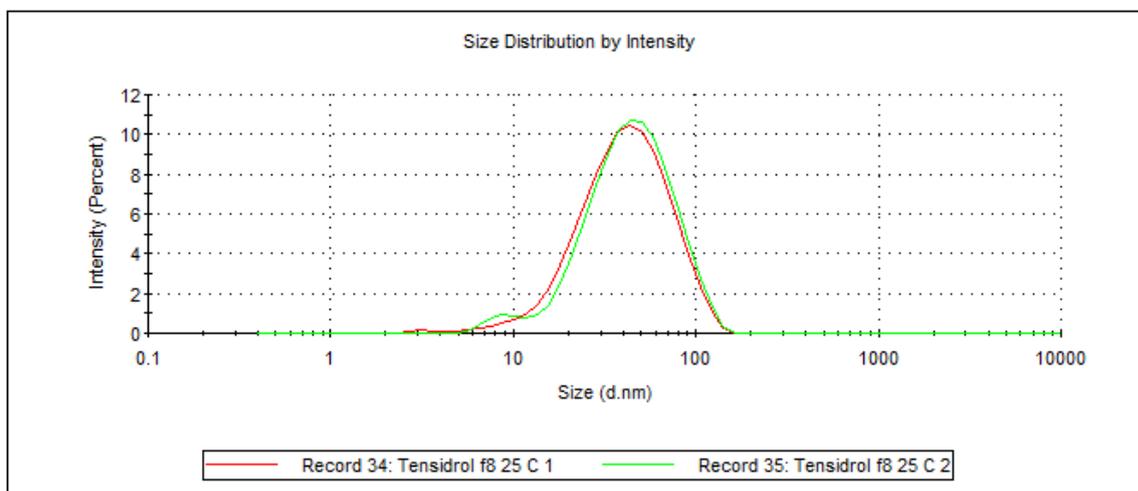


Figura 67 - Resultados dos 2 ensaios de DLS à F8 com Tensidrol à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 69,98	Peak 1: 77,63	100,0	25,33
Pdl: 0,089	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,945	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

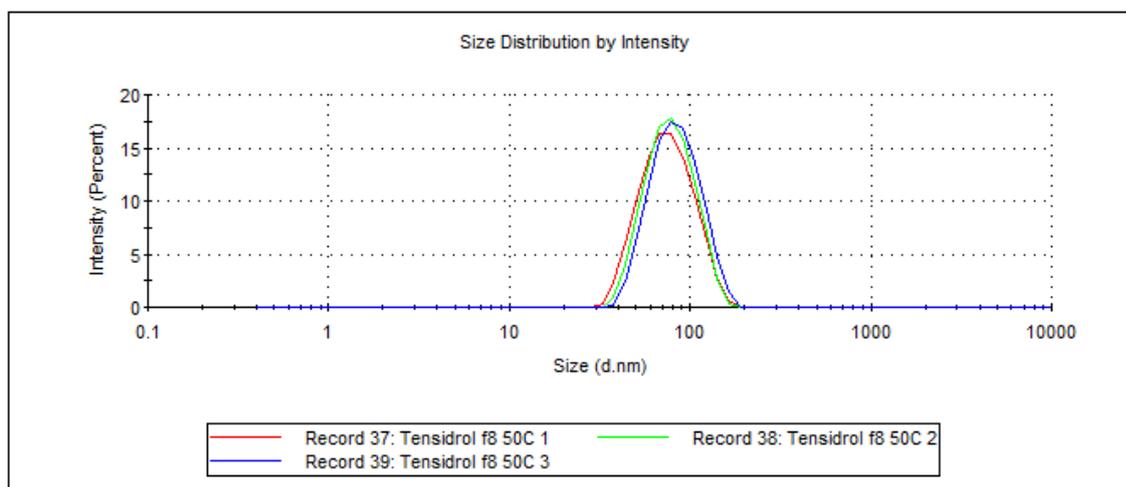


Figura 68 - Resultados dos 3 ensaios de DLS à F8 com Tensidrol à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 15,23	Peak 1: 13,49	86,3	6,251
Pdl: 0,416	Peak 2: 243,1	11,1	68,23
Intercept: 0,946	Peak 3: 5367	2,6	330,3

Result quality : Good

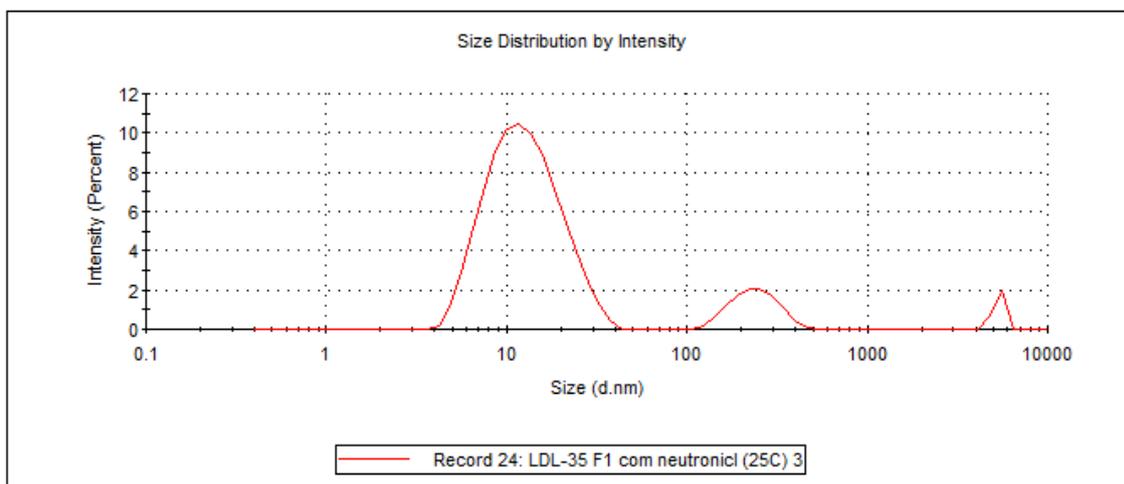


Figura 69 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F1 com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 156,1	Peak 1: 223,9	93,3	77,58
Pdl: 0,317	Peak 2: 19,69	6,7	4,359
Intercept: 0,939	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

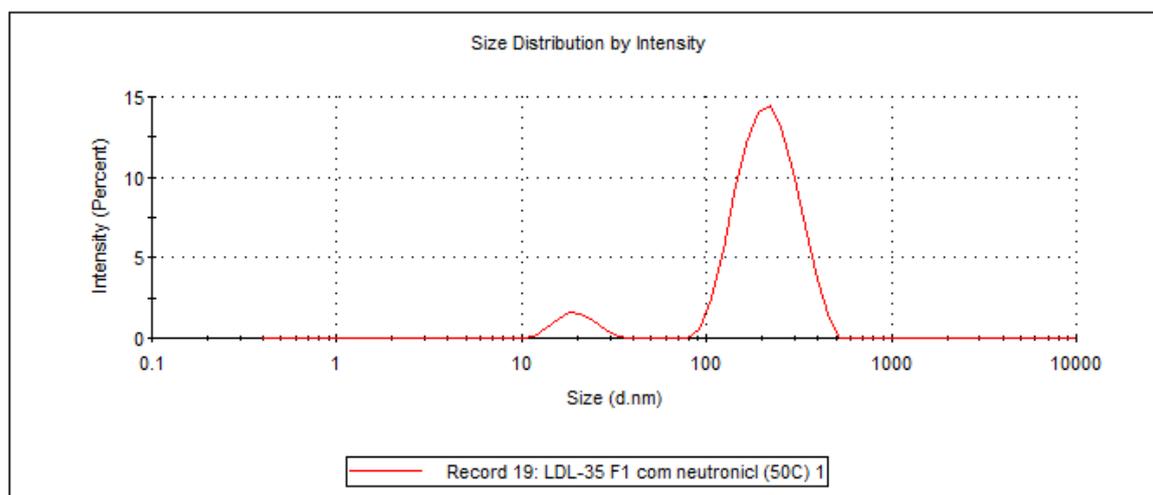


Figura 70 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F1 com Neutronic à temperatura de 50°C.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 25,08	Peak 1:	15,51	86,9	7,261
Pdl: 0,239	Peak 2:	322,4	11,2	77,85
Intercept: 0,958	Peak 3:	5461	1,9	254,7

Result quality : Refer to quality report

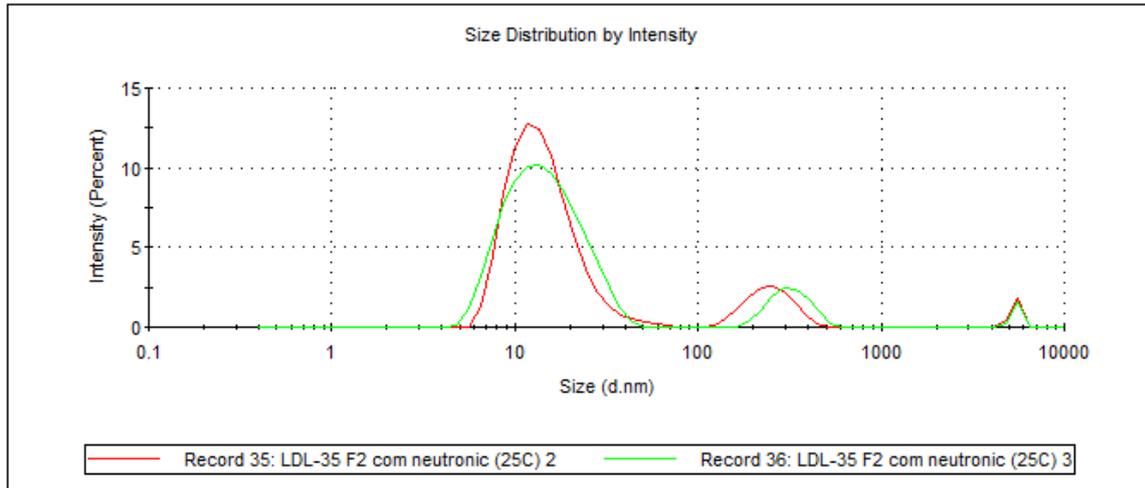


Figura 71 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F2 com Neutronic à temperatura de 25°C.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 95,40	Peak 1:	122,8	100,0	48,19
Pdl: 0,222	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,945	Peak 3:	0,000	0,0	0,000

Result quality : Good

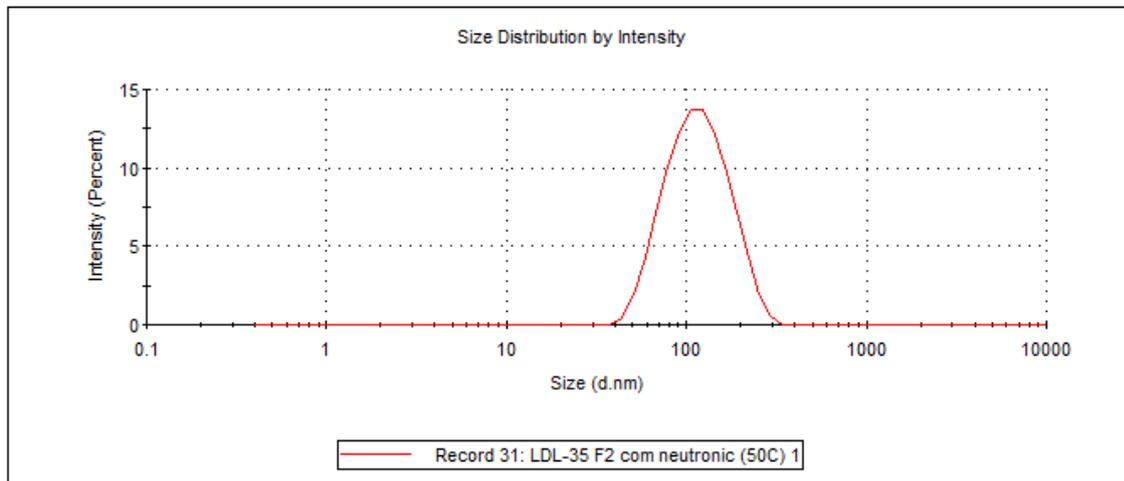


Figura 72 - Resultados de 1 ensaio de DLS à F2 com Neutronic à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 21,30	Peak 1: 15,80	88,6	6,700
Pdl: 0,248	Peak 2: 291,4	7,6	69,60
Intercept: 0,933	Peak 3: 5282	3,8	417,5

Result quality : Refer to quality report

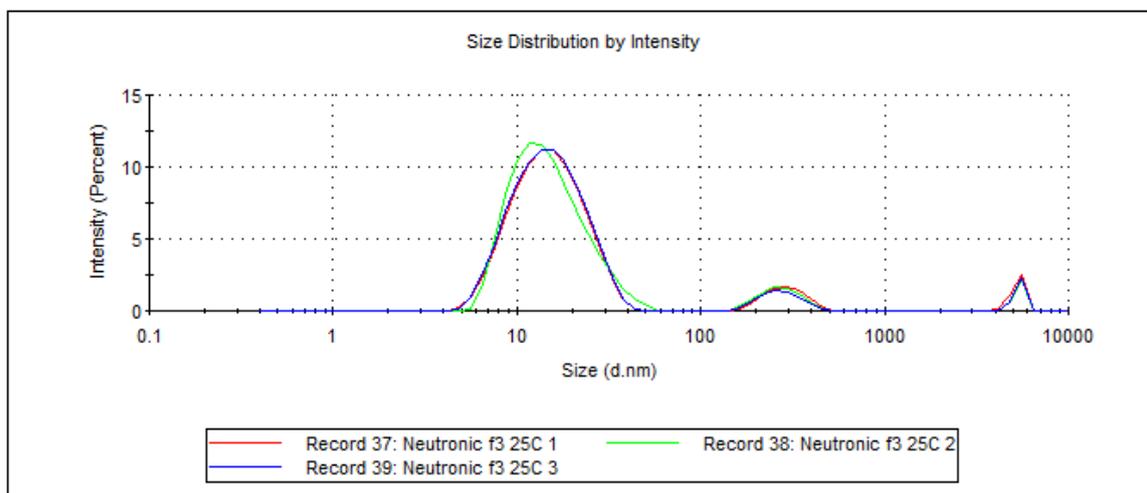


Figura 73 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F3 com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 118,3	Peak 1: 194,0	90,7	75,65
Pdl: 0,470	Peak 2: 18,35	8,6	5,314
Intercept: 0,943	Peak 3: 5,398	0,6	1,068

Result quality : Refer to quality report

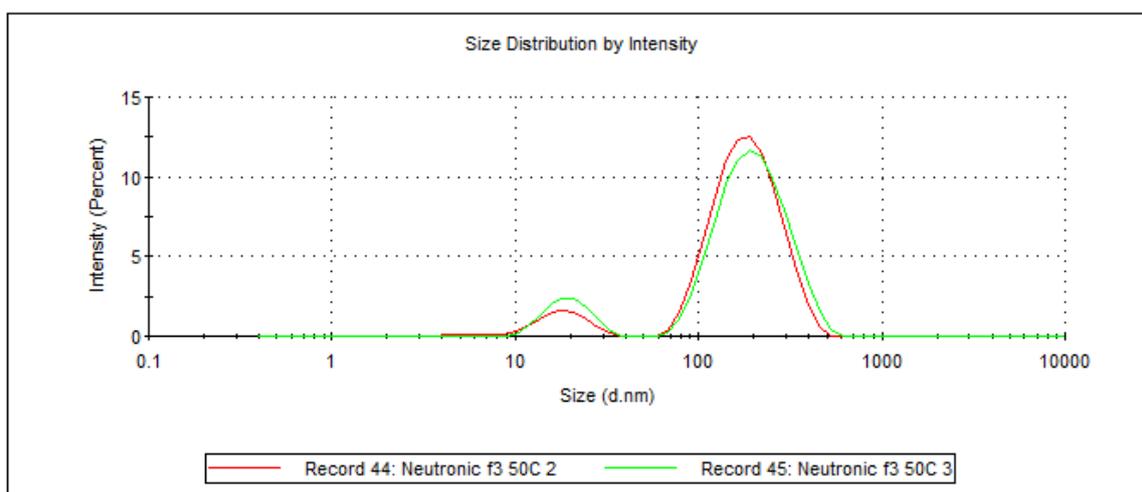


Figura 74 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F3 com Neutronic à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 17,06	Peak 1: 15,03	86,7	5,309
Pdl: 0,340	Peak 2: 307,3	9,9	91,55
Intercept: 0,946	Peak 3: 5175	3,4	488,3
Result quality : Good			

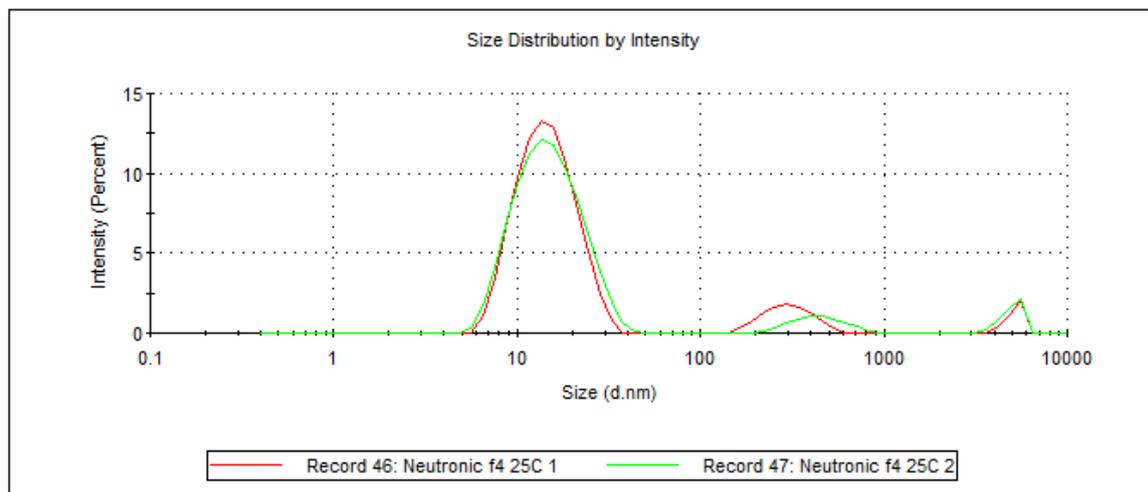


Figura 75 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F4 com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 125,8	Peak 1: 171,8	94,5	63,77
Pdl: 0,268	Peak 2: 21,74	5,5	4,712
Intercept: 0,945	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

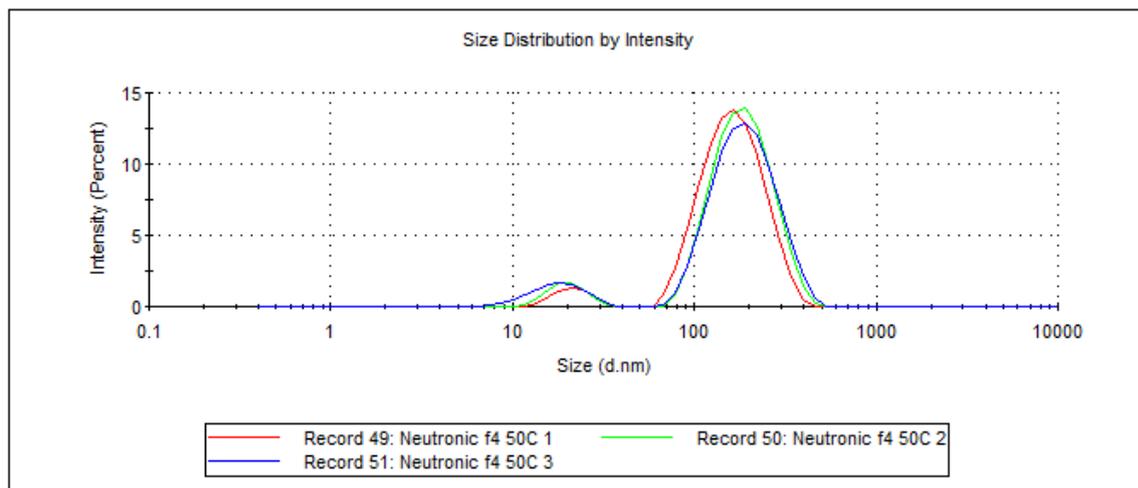


Figura 76 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F4 com Neutronic à temperatura de 50°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 82,14	Peak 1: 14,91	92,5	5,469
Pdl: 0,148	Peak 2: 173,7	7,5	37,00
Intercept: 0,939	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

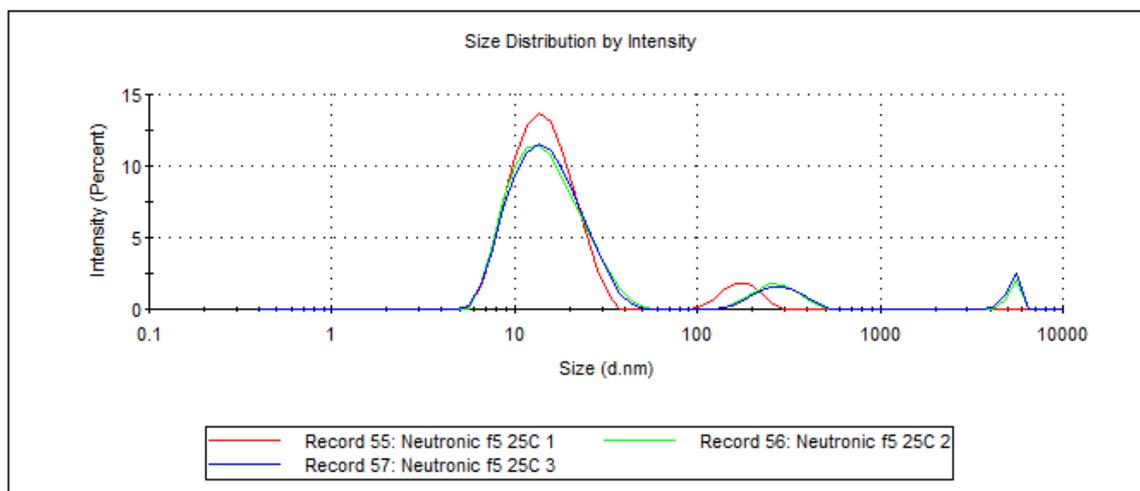


Figura 77 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F5 com Neutronic à temperatura de 25°C.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 117,8	Peak 1: 186,1	91,1	78,76
Pdl: 0,348	Peak 2: 19,73	8,9	6,266
Intercept: 0,780	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

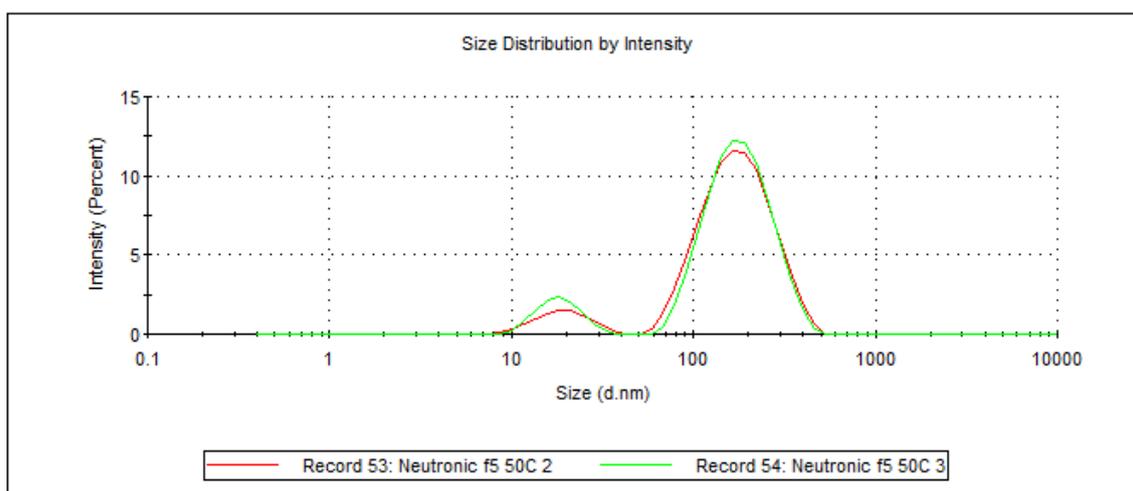


Figura 78 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F5 com Neutronic à temperatura de 50°C.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 18,83	Peak 1:	15,24	86,6	5,623
Pdl: 0,296	Peak 2:	291,8	9,9	83,95
Intercept: 0,944	Peak 3:	5214	3,6	466,4
Result quality : Refer to quality report				

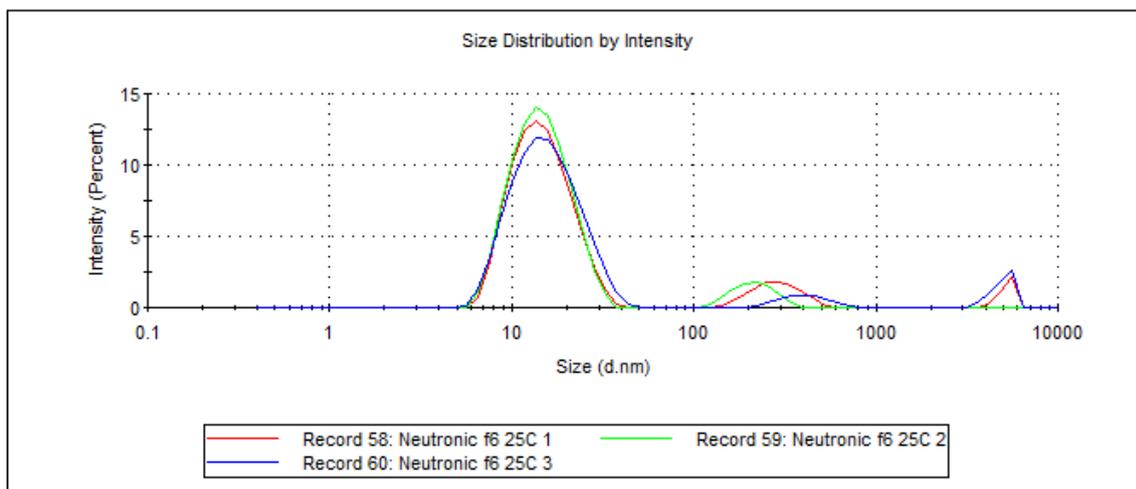


Figura 79 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F6 com Neutronic à temperatura de 25°C.

		Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 125,6	Peak 1:	162,6	100,0	56,81
Pdl: 0,237	Peak 2:	0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,940	Peak 3:	0,000	0,0	0,000
Result quality : Good				

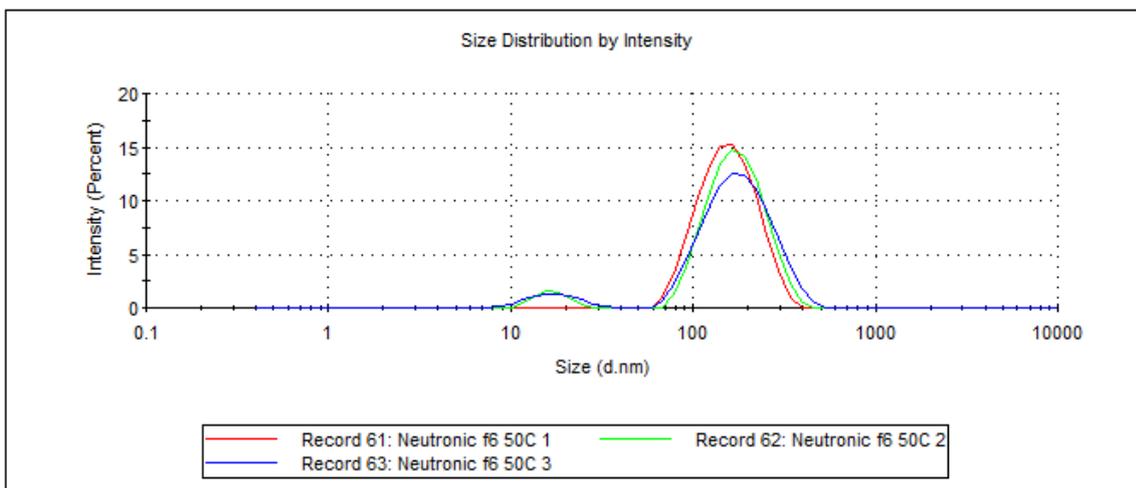


Figura 80 - Resultados de 3 ensaios de DLS à F6 com Neutronic à temperatura de 50°C

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 15,21	Peak 1: 15,93	94,7	6,778
PdI: 0,293	Peak 2: 4742	5,3	761,6
Intercept: 0,949	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Good

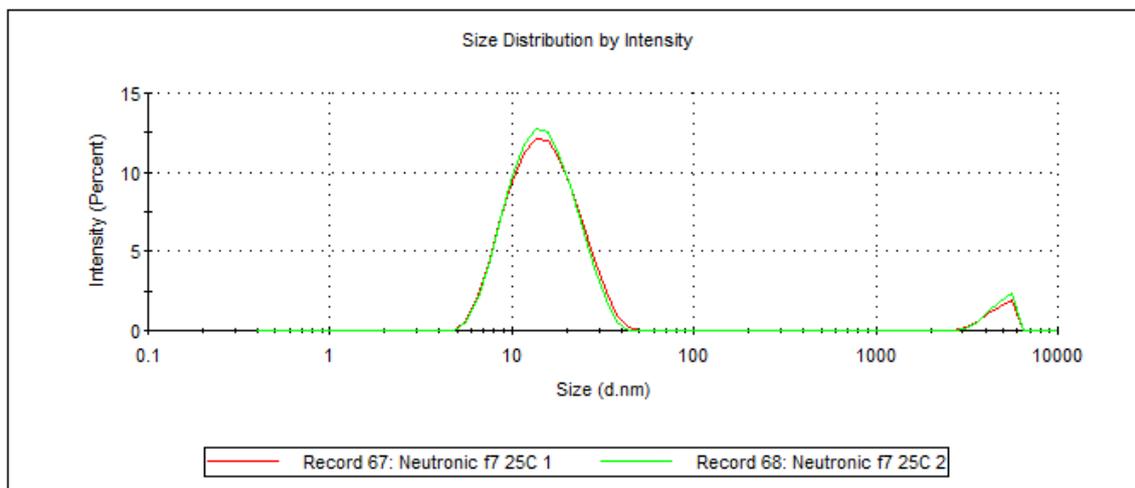


Figura 81 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F7 com Neutronic à temperatura de 25°C

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 98,04	Peak 1: 192,4	87,0	86,11
PdI: 0,551	Peak 2: 22,39	13,0	6,767
Intercept: 0,830	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report

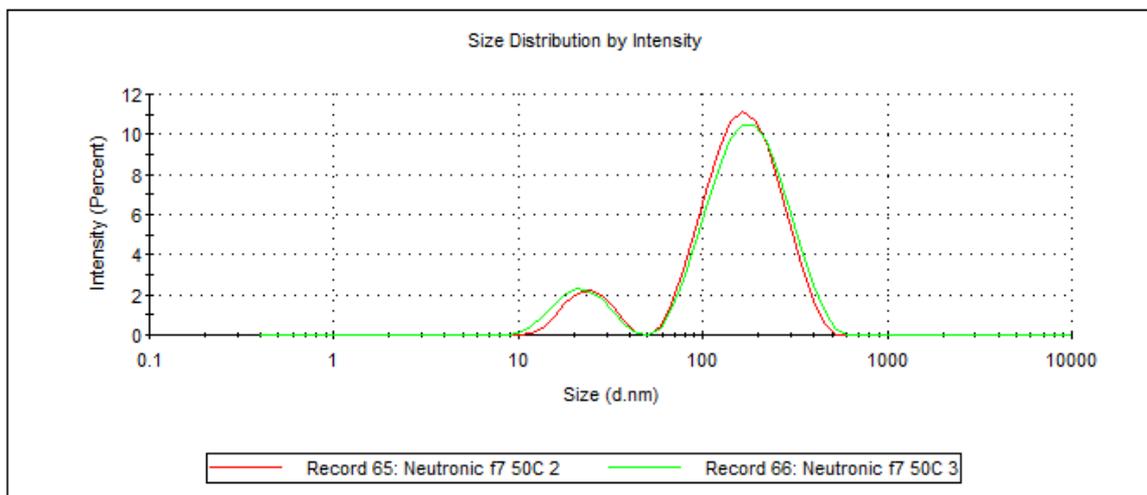


Figura 82 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F7 com Neutronic à temperatura de 50°C

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 15,12	Peak 1: 14,19	87,8	5,472
Pdl: 0,350	Peak 2: 452,9	6,7	145,4
Intercept: 0,919	Peak 3: 4809	5,5	724,0
Result quality : Good			

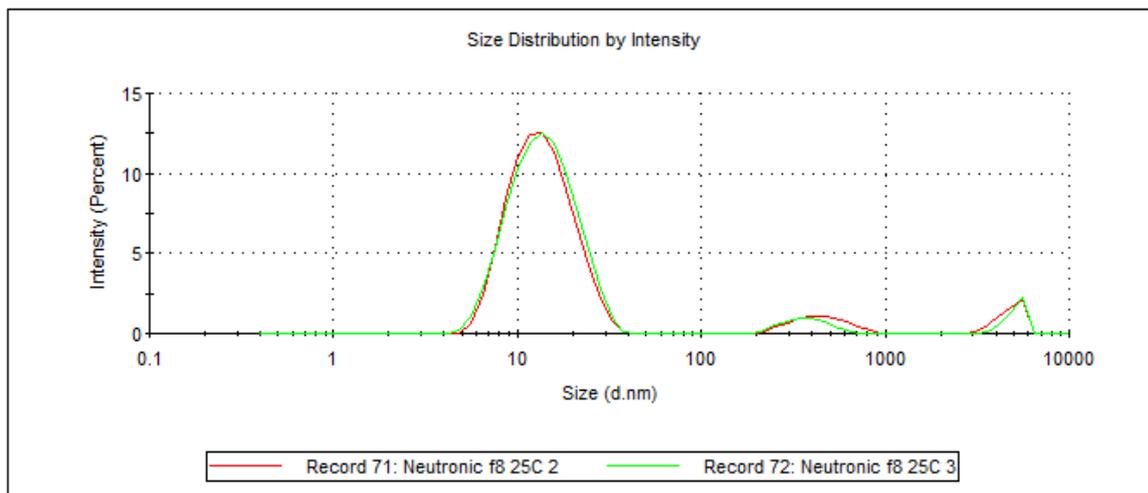


Figura 83 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F8 com Neutronic à temperatura de 25°C

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 80,63	Peak 1: 237,0	74,2	127,1
Pdl: 0,577	Peak 2: 30,67	25,8	11,91
Intercept: 0,934	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Refer to quality report			

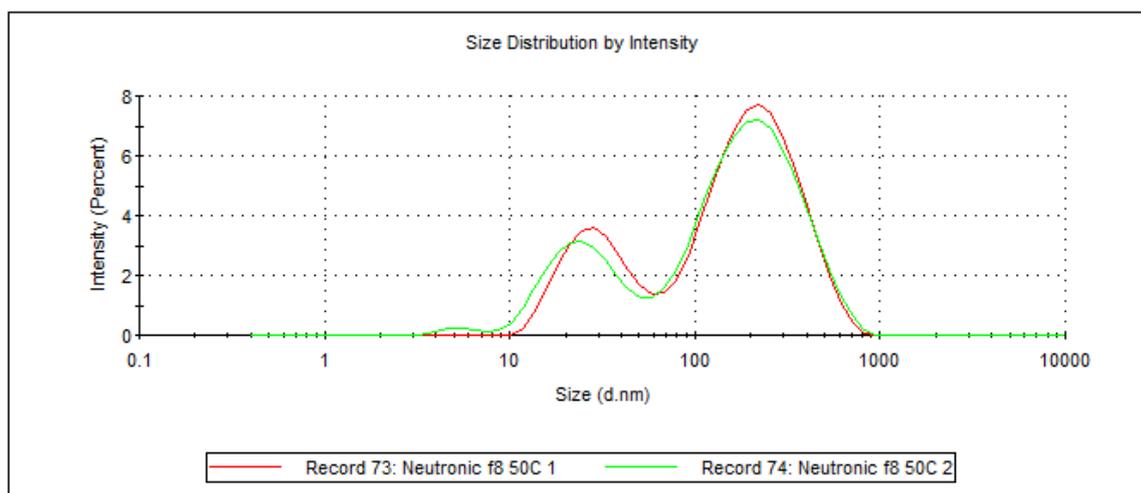


Figura 84 - Resultados de 2 ensaios de DLS à F8 com Neutronic à temperatura de 50°C

FTIR-ATR

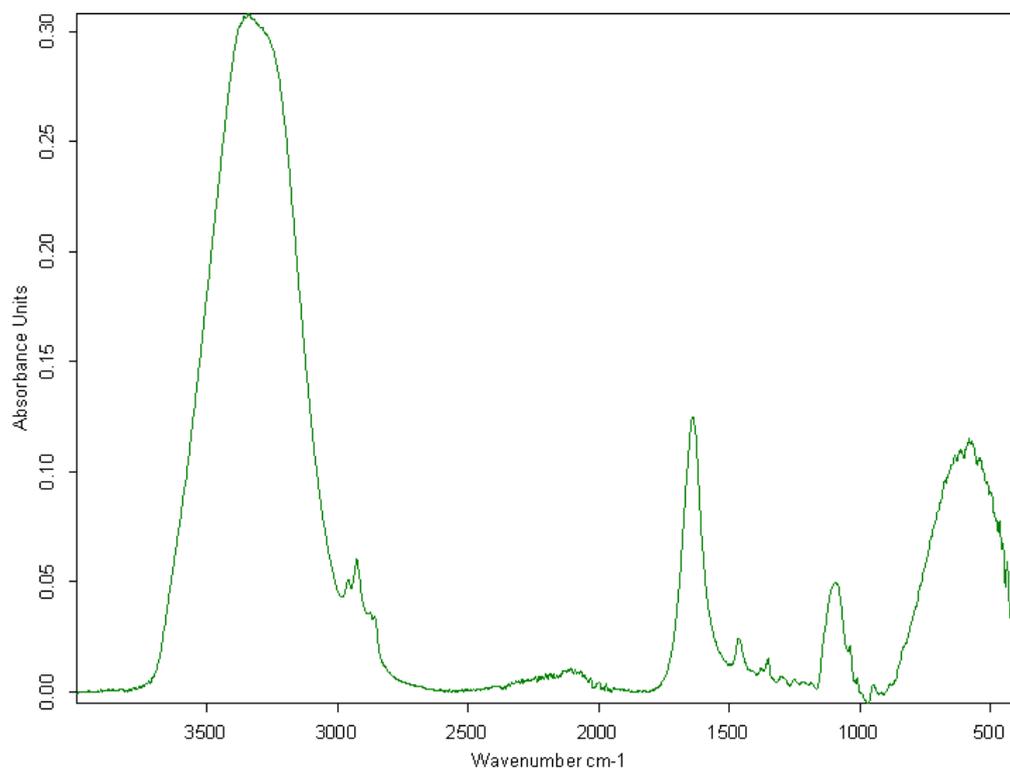


Figura 85 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com linha de base corrigida.

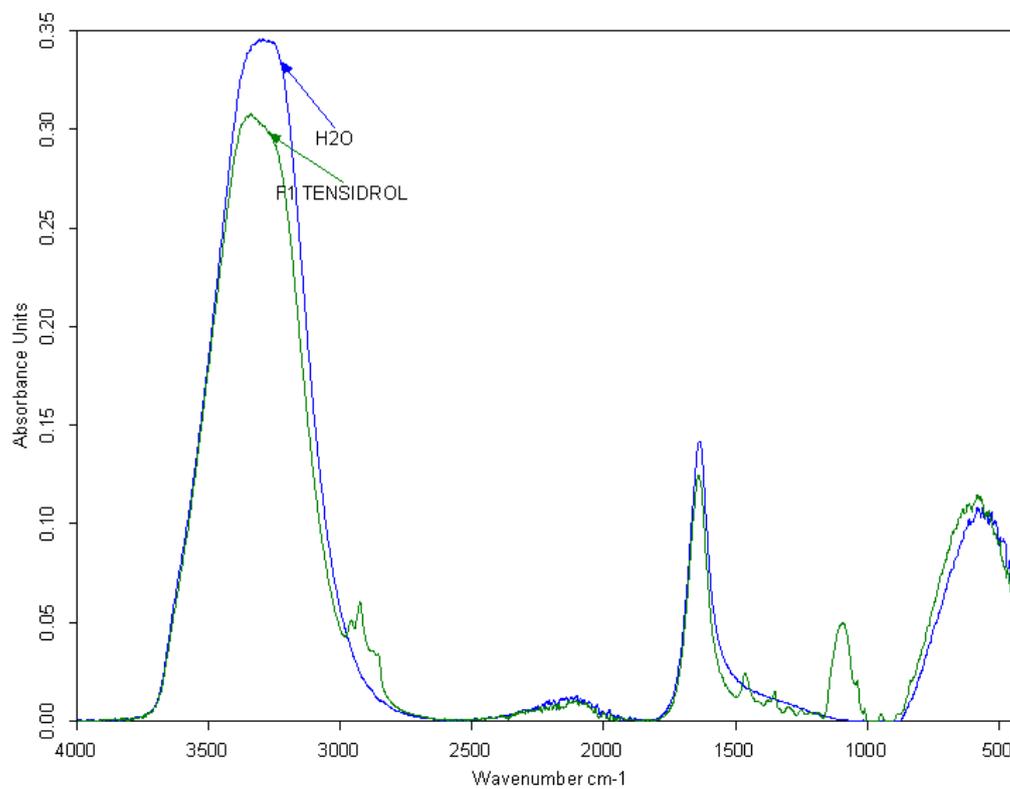


Figura 86 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

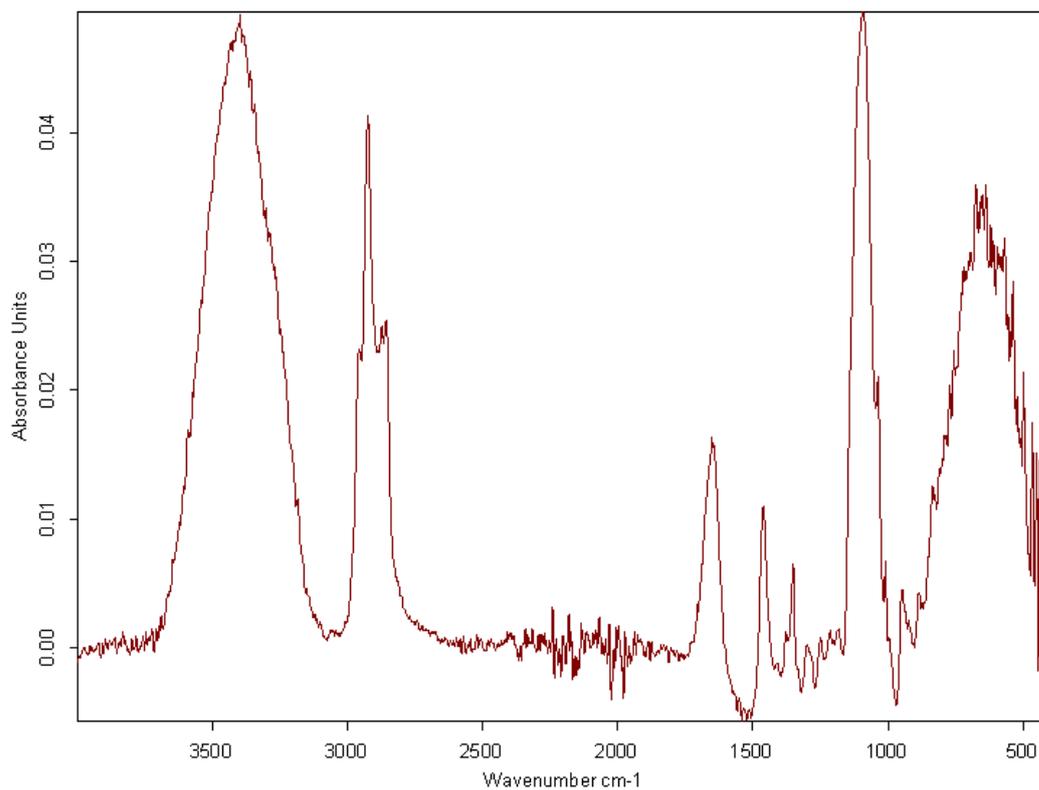


Figura 87 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

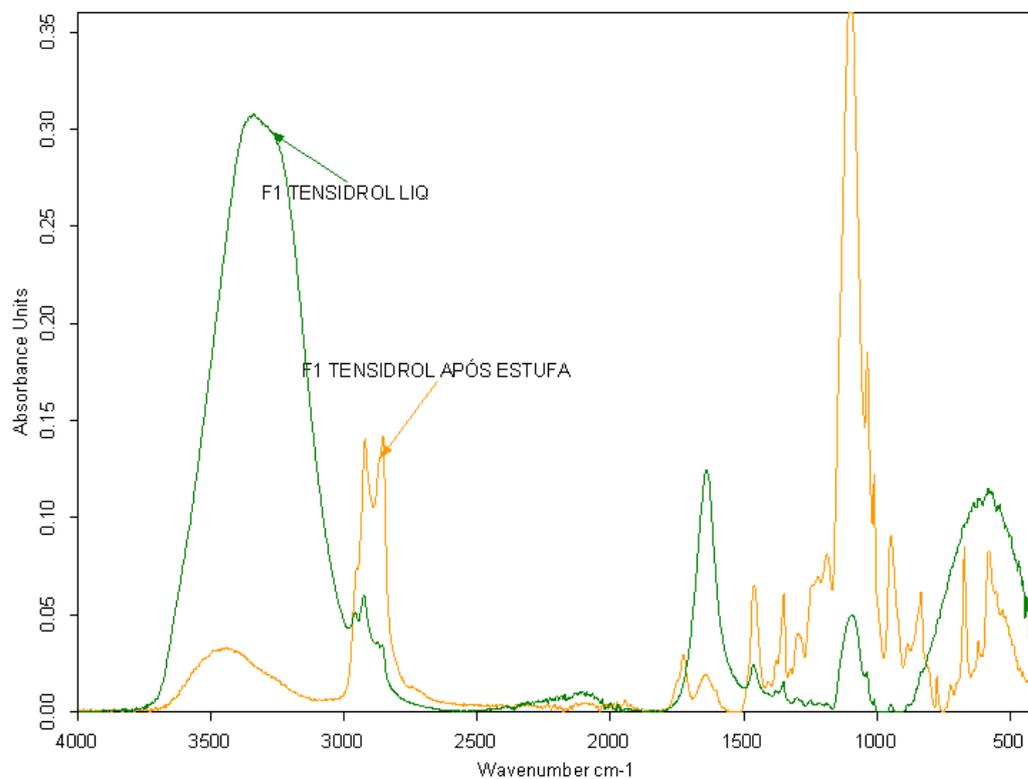


Figura 88 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

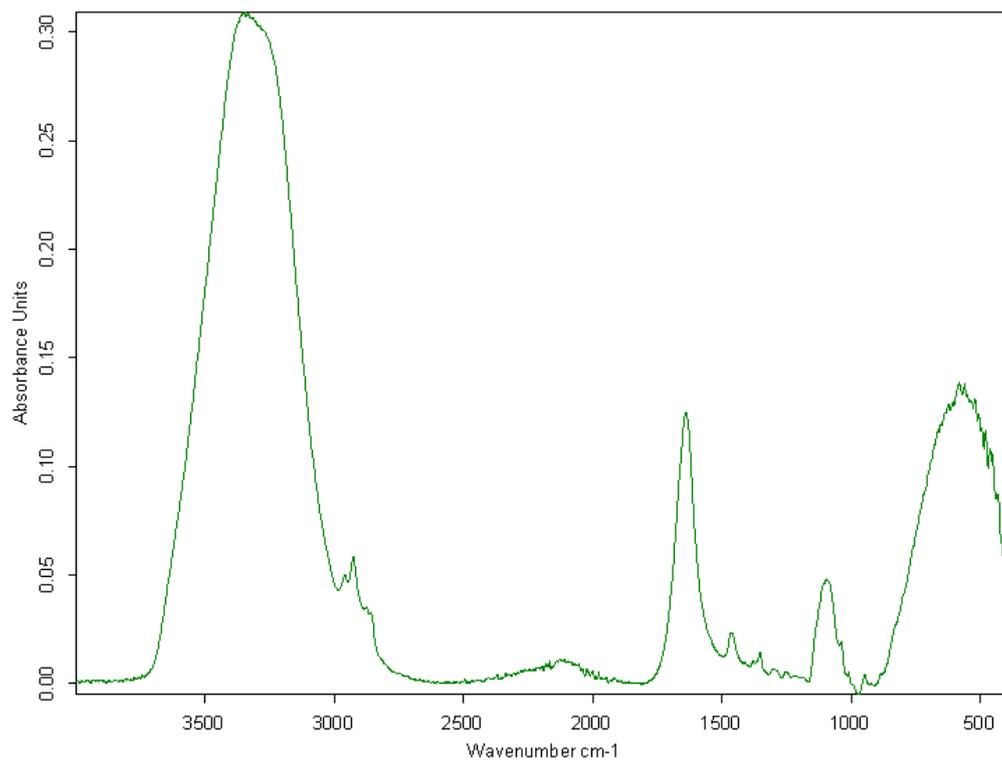


Figura 89 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com linha de base corrigida.

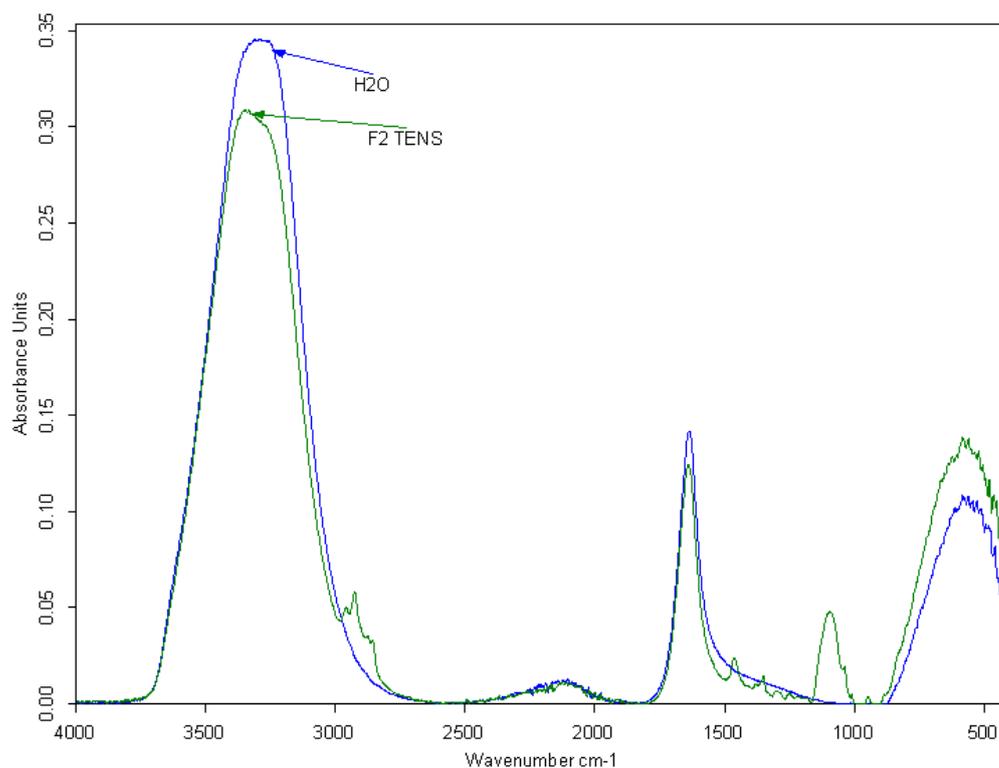


Figura 90 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

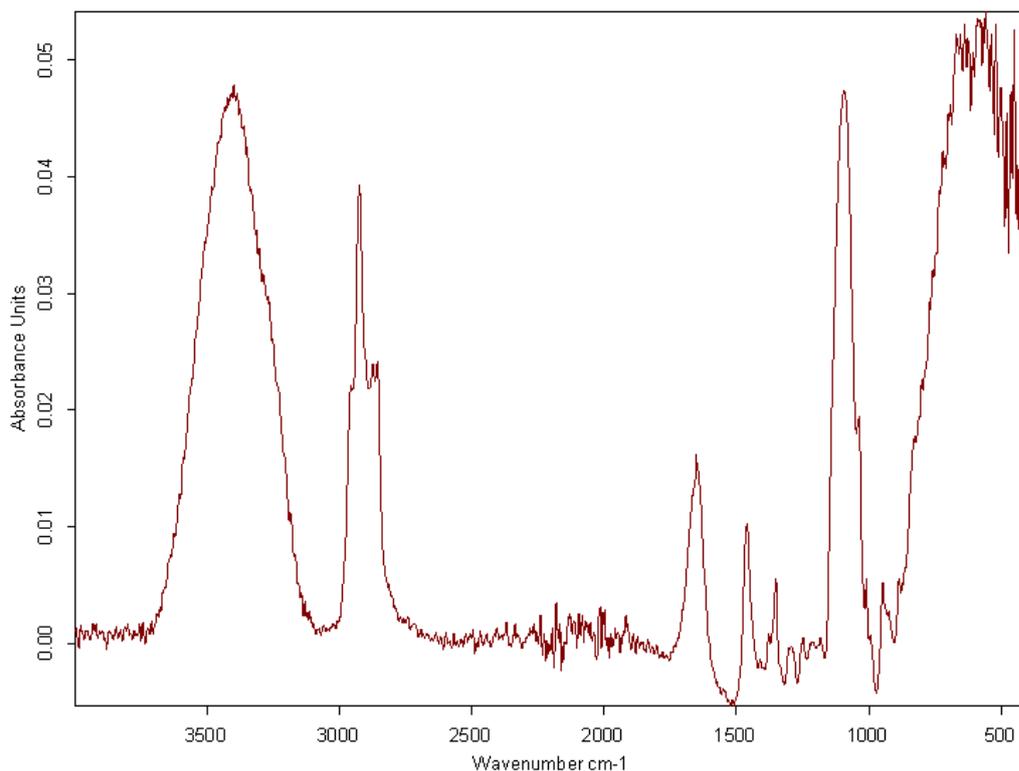


Figura 91 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

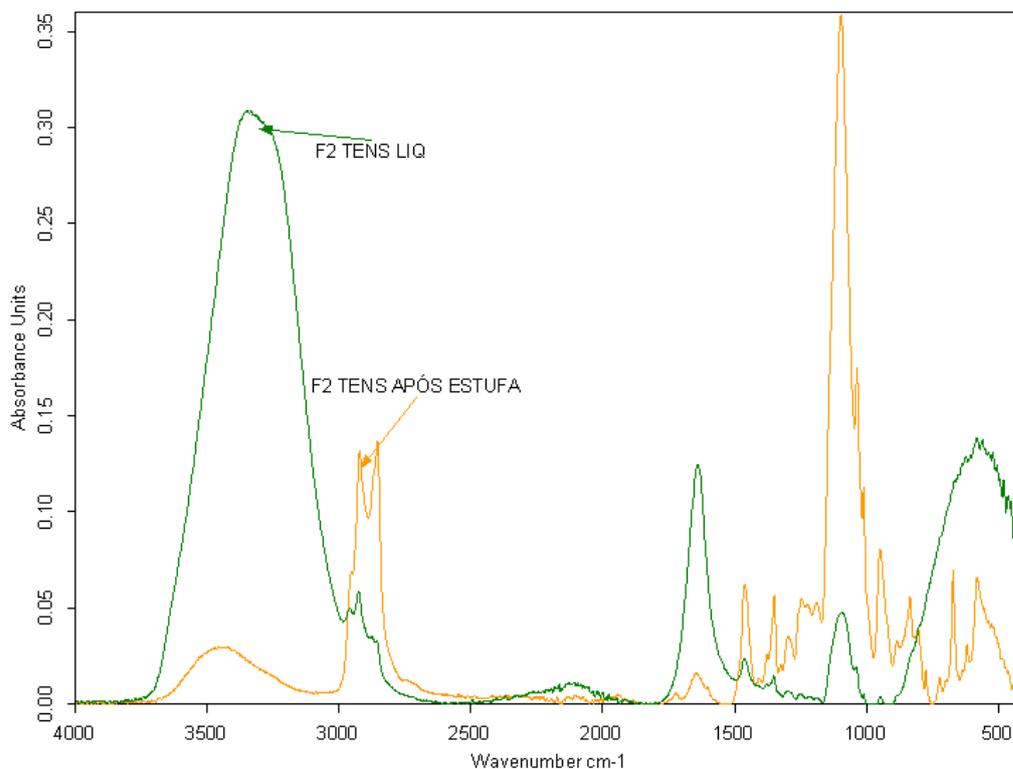


Figura 92 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

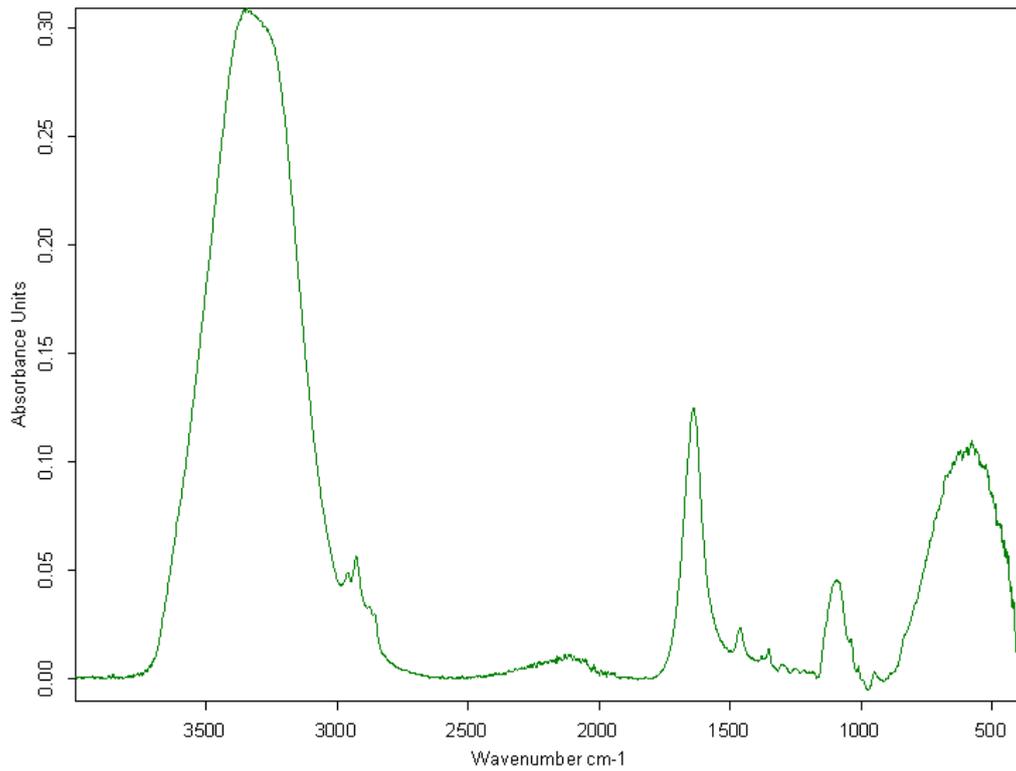


Figura 93 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com linha de base corrigida.

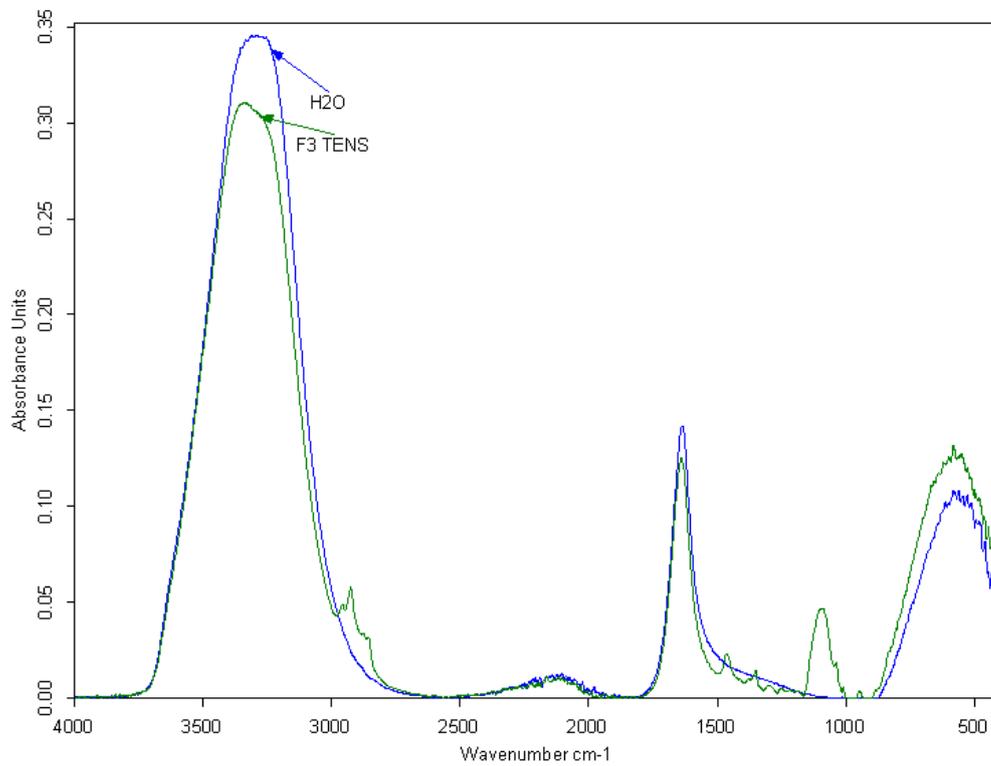


Figura 94 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

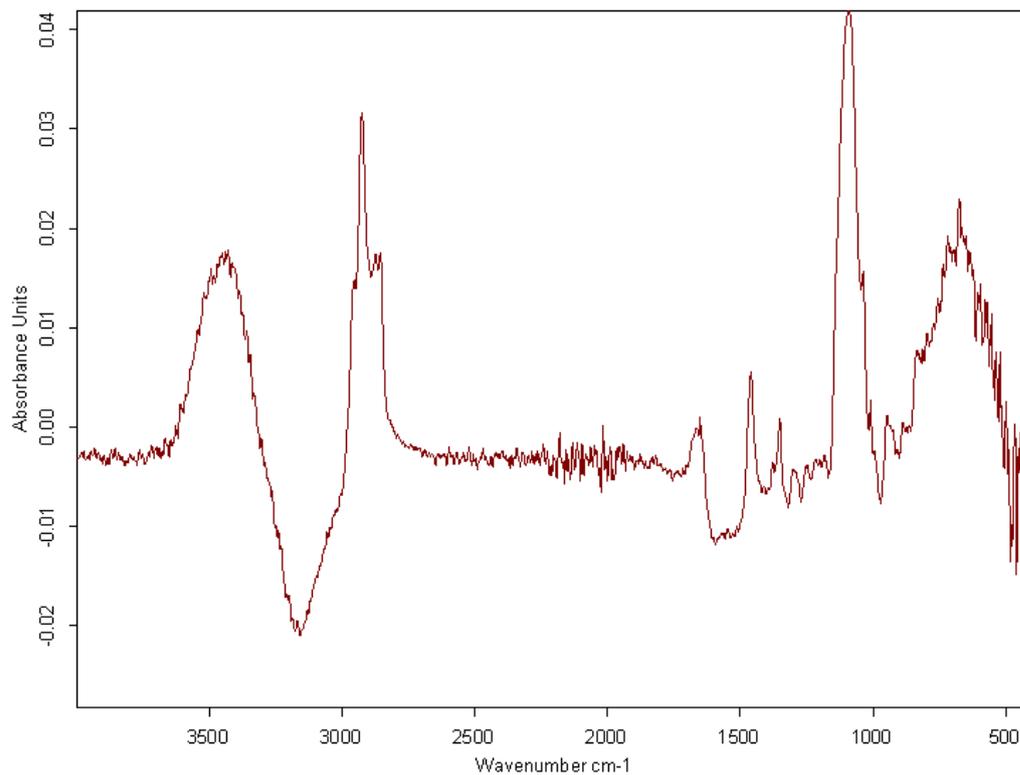


Figura 95 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

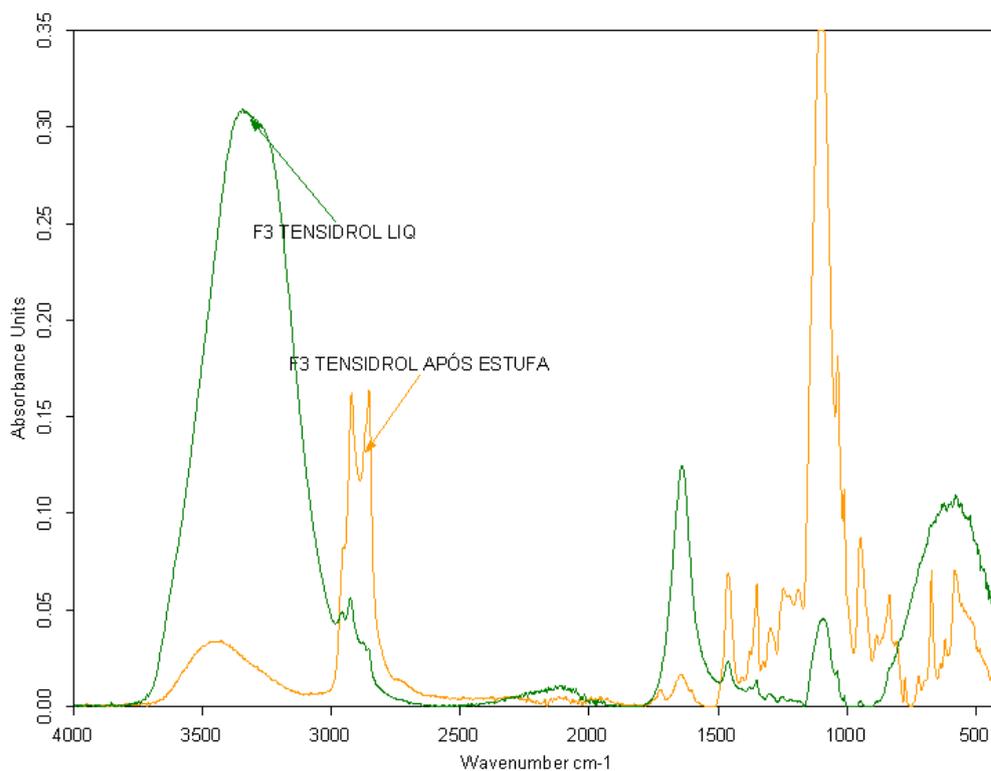


Figura 96 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

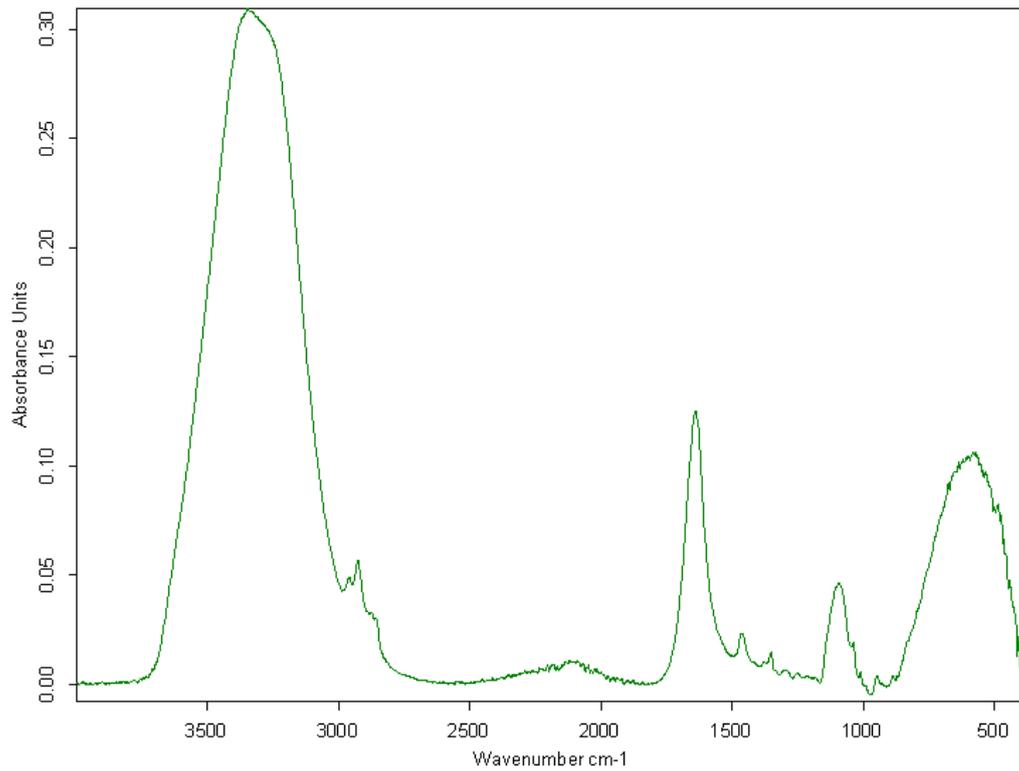


Figura 97 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com linha de base corrigida.

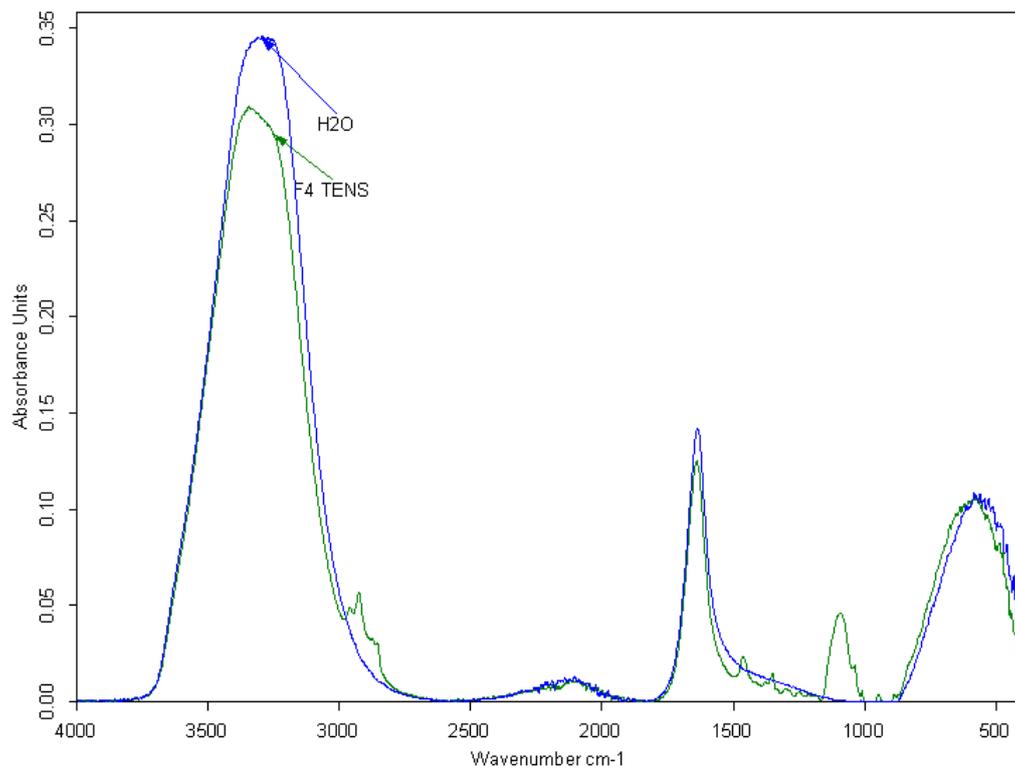


Figura 98 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

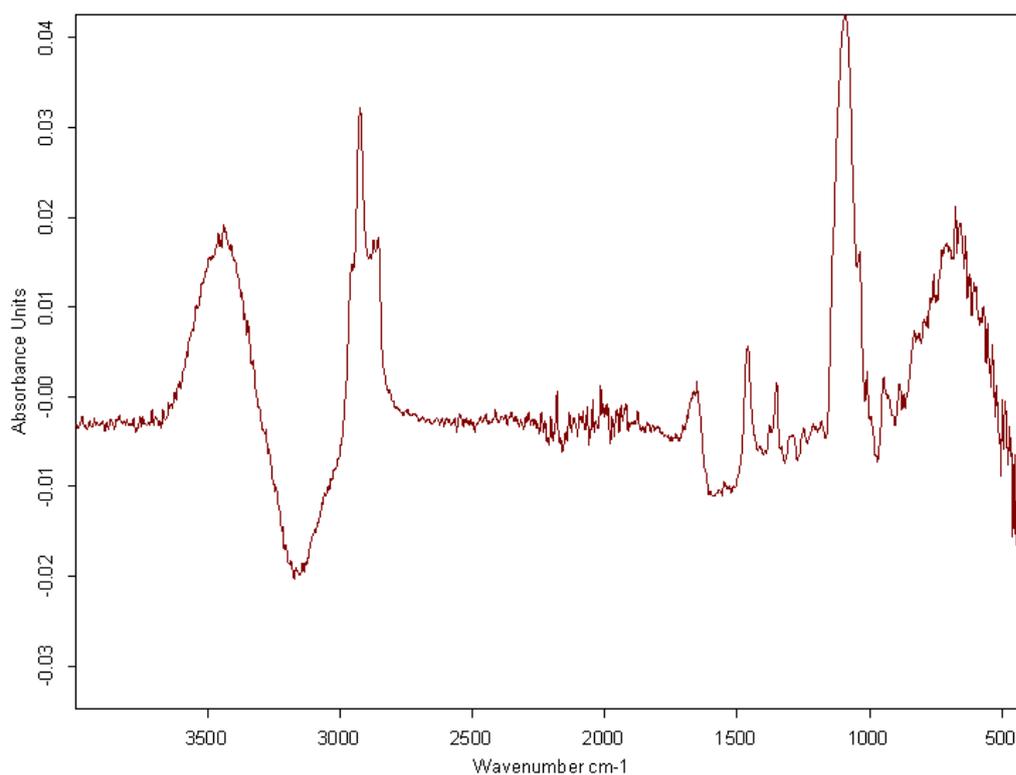


Figura 99 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

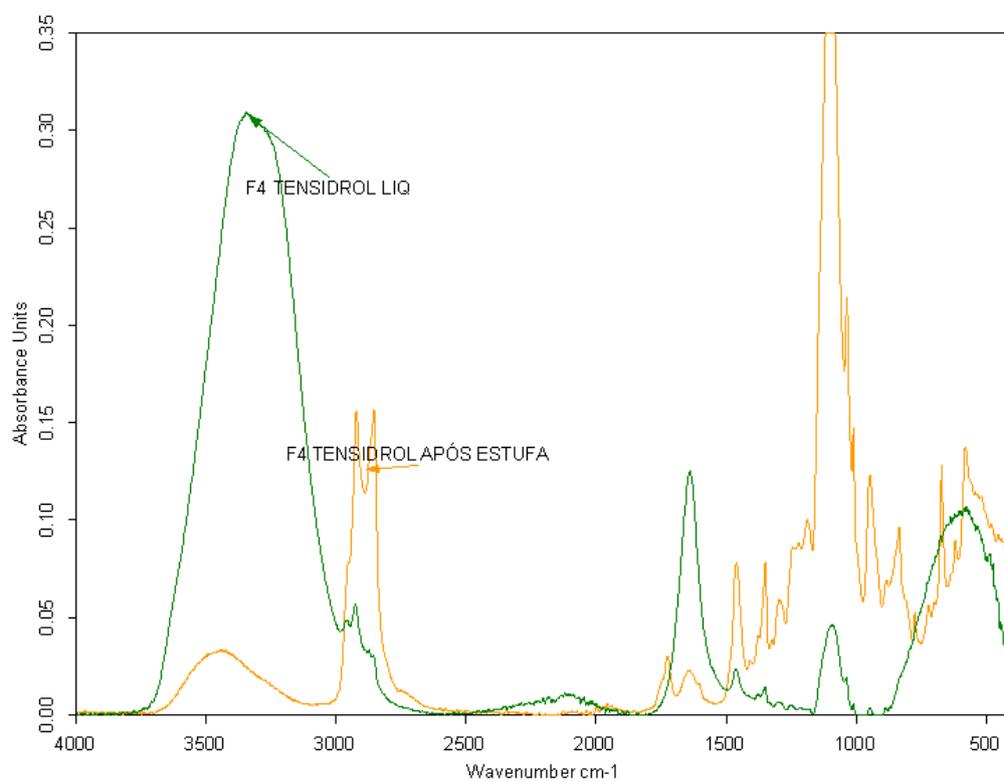


Figura 100 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

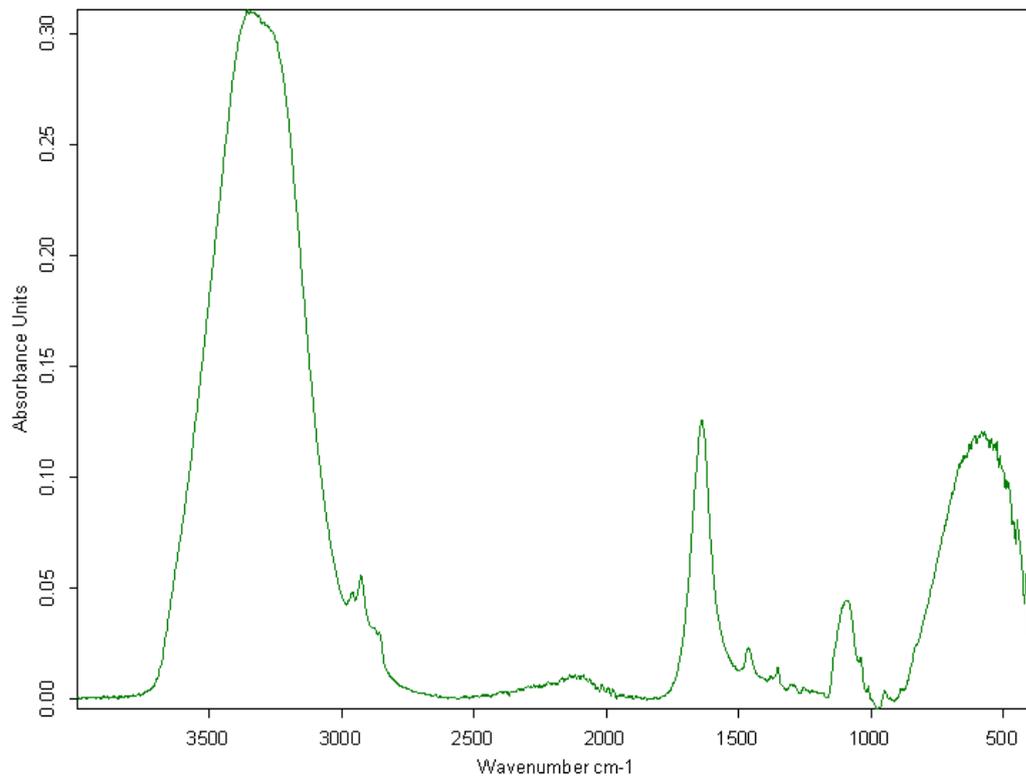


Figura 101 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com linha de base corrigida.

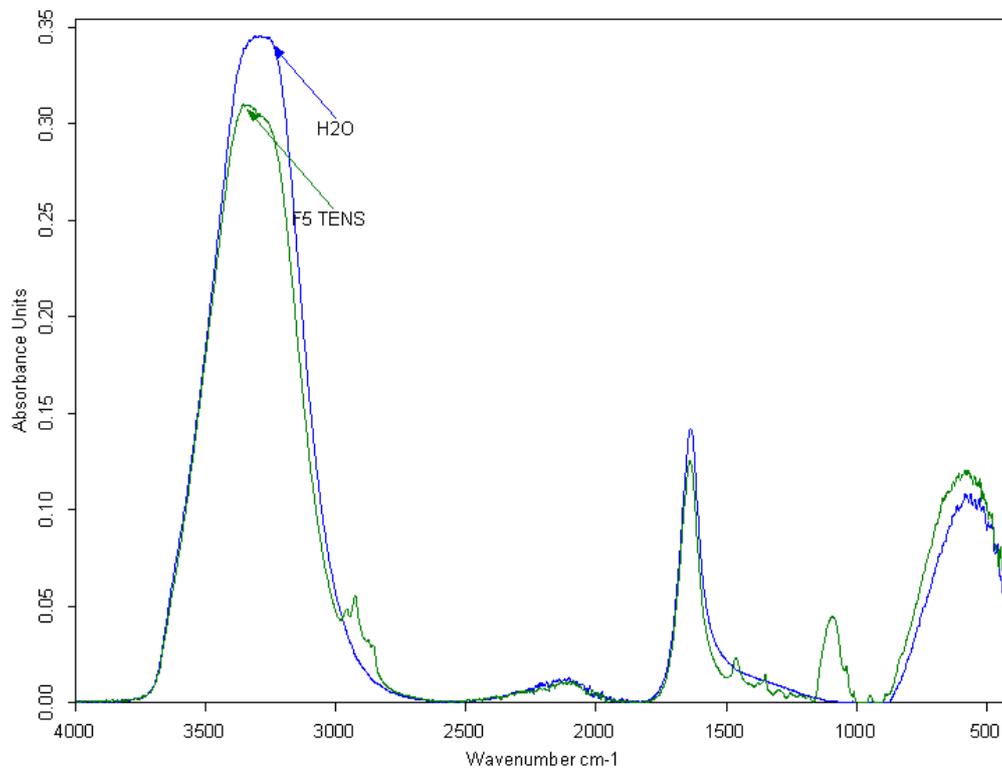


Figura 102 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

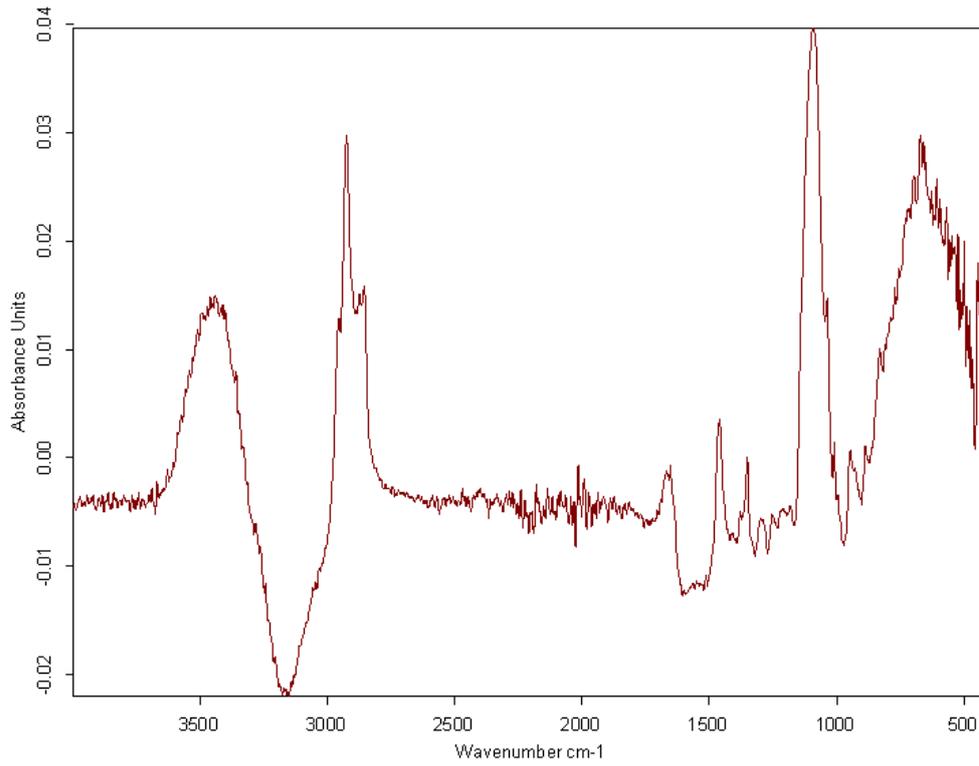


Figura 103 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

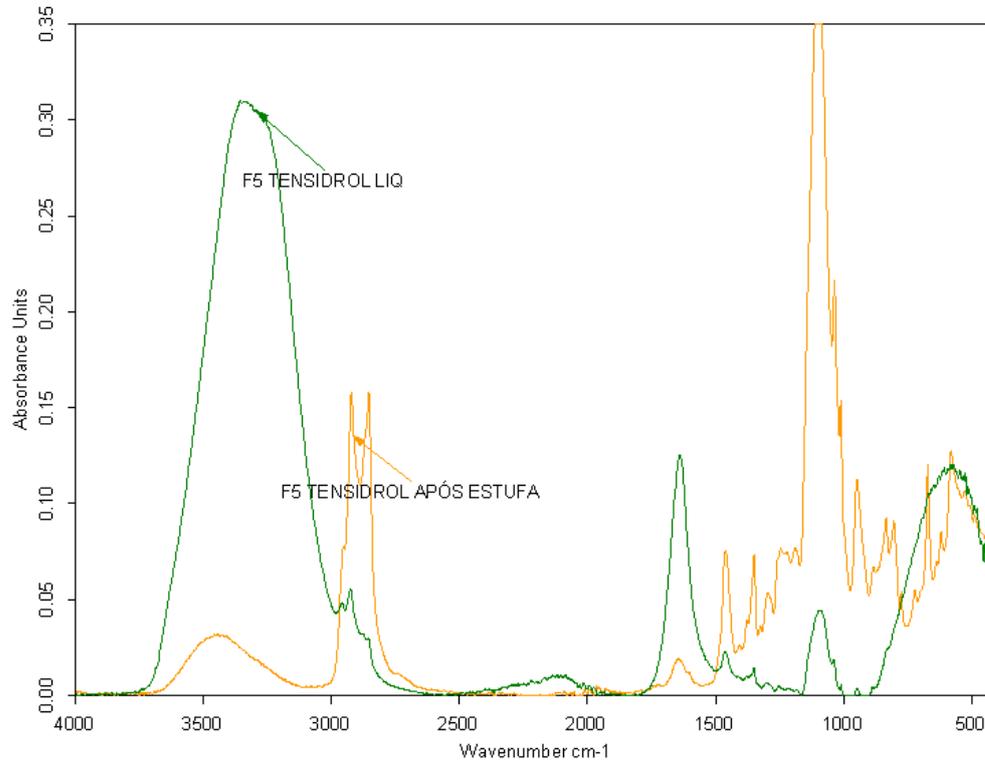


Figura 104 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

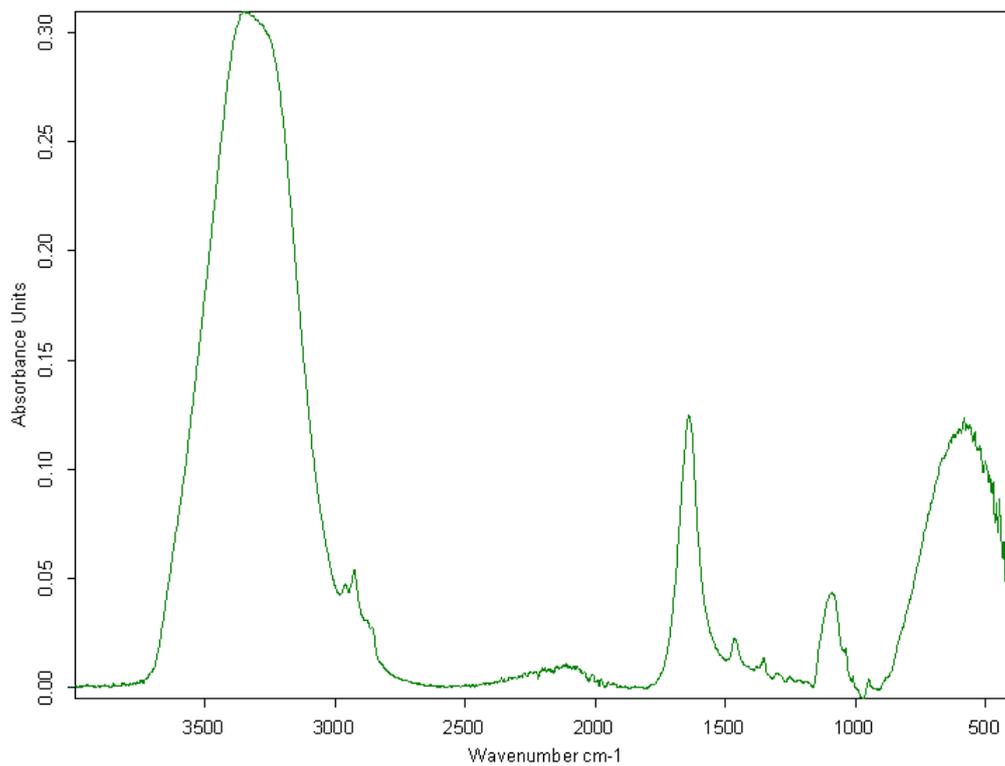


Figura 105 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidol com linha de base corrigida.

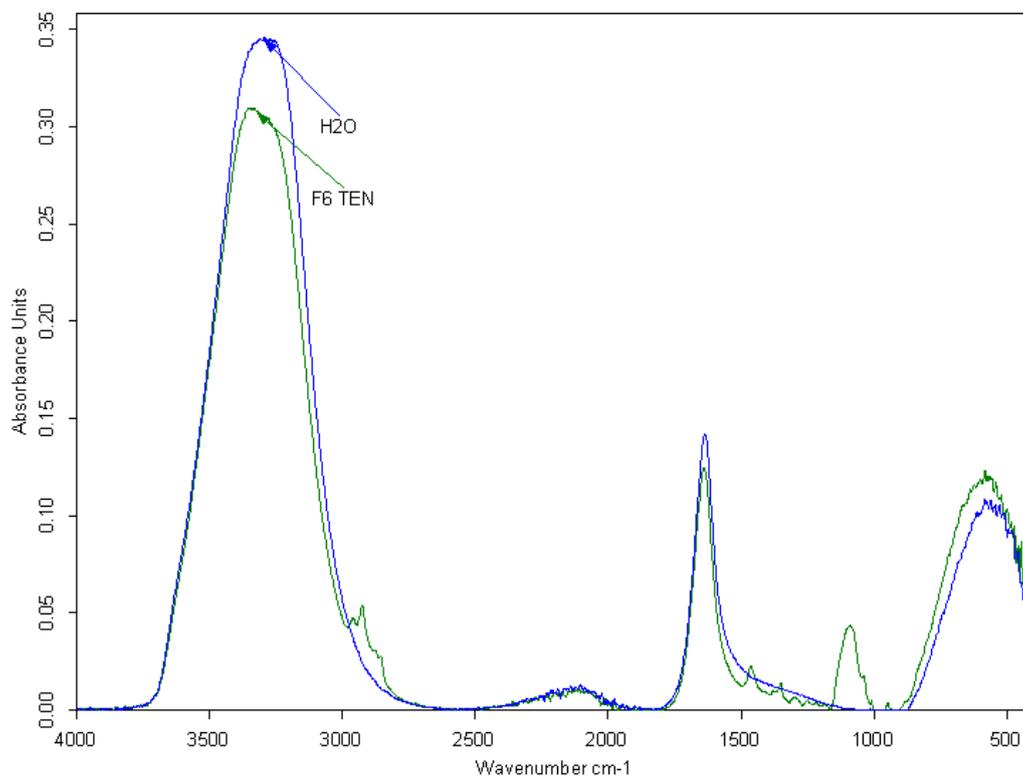


Figura 106 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

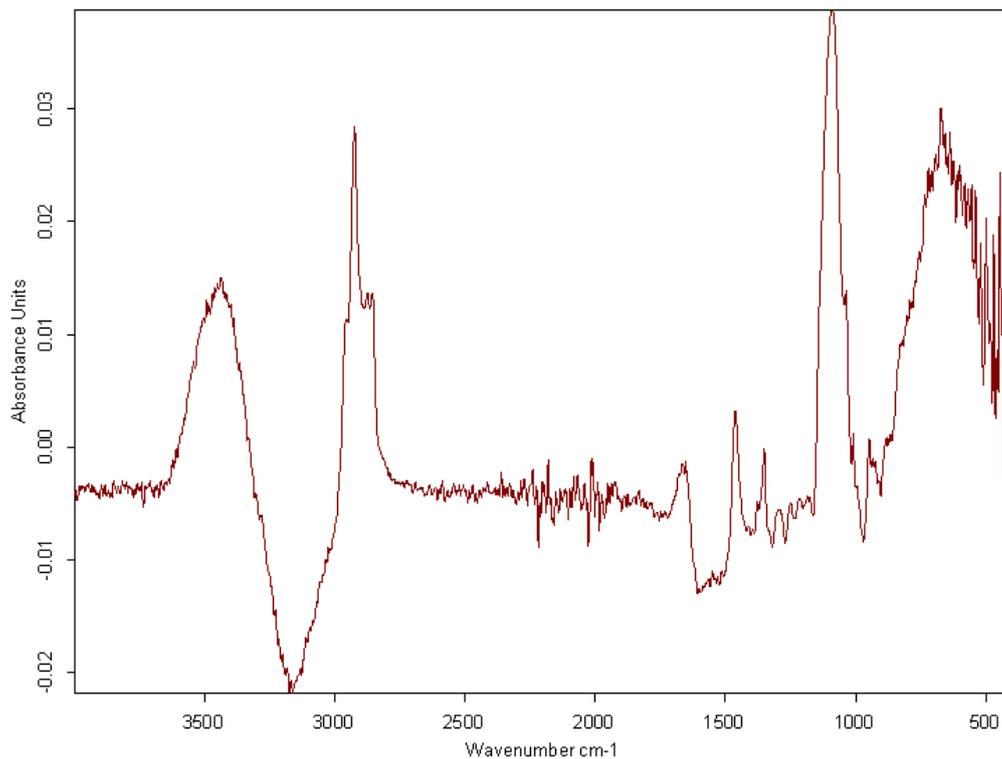


Figura 107 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

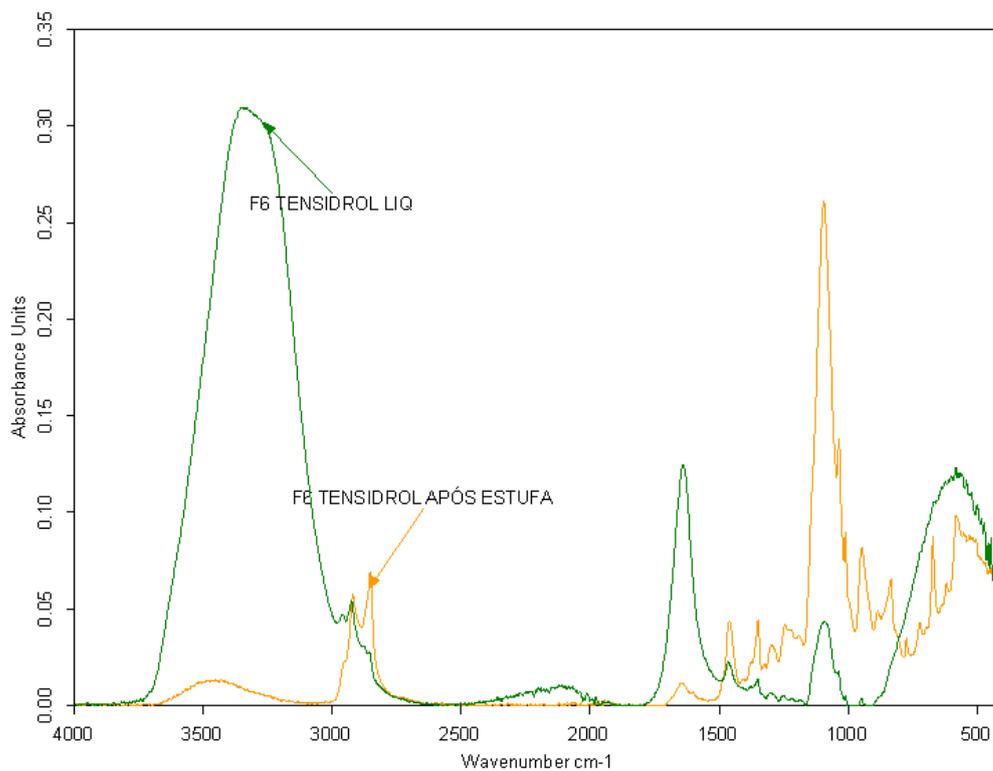


Figura 108 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

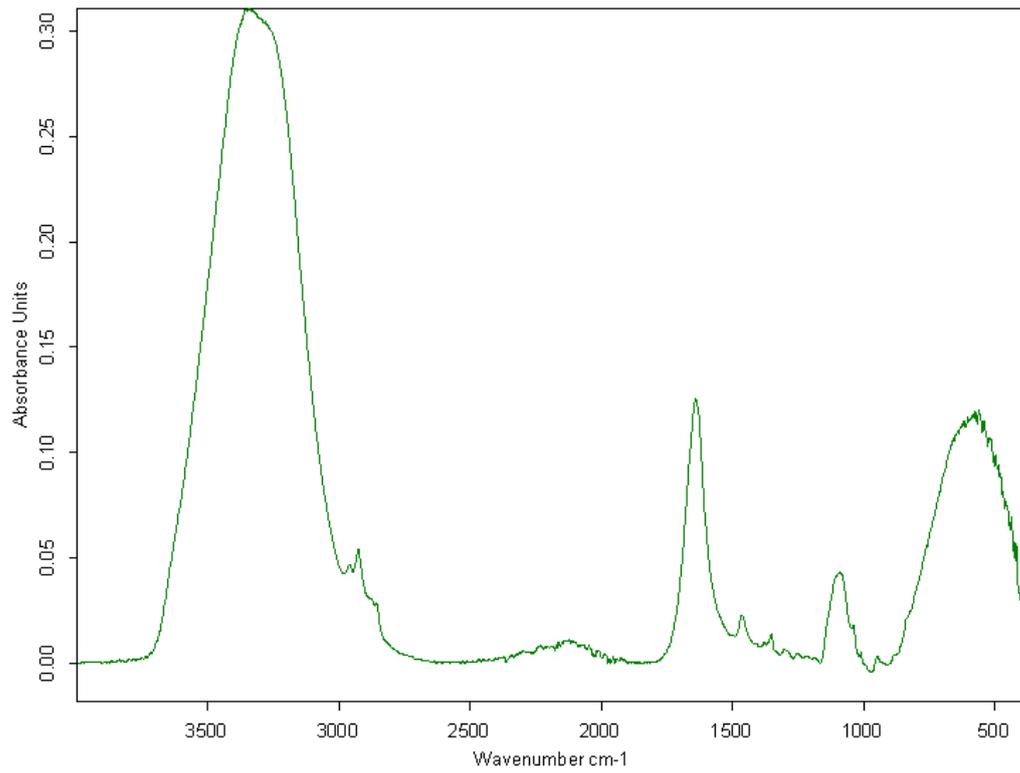


Figura 109 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com linha de base corrigida.

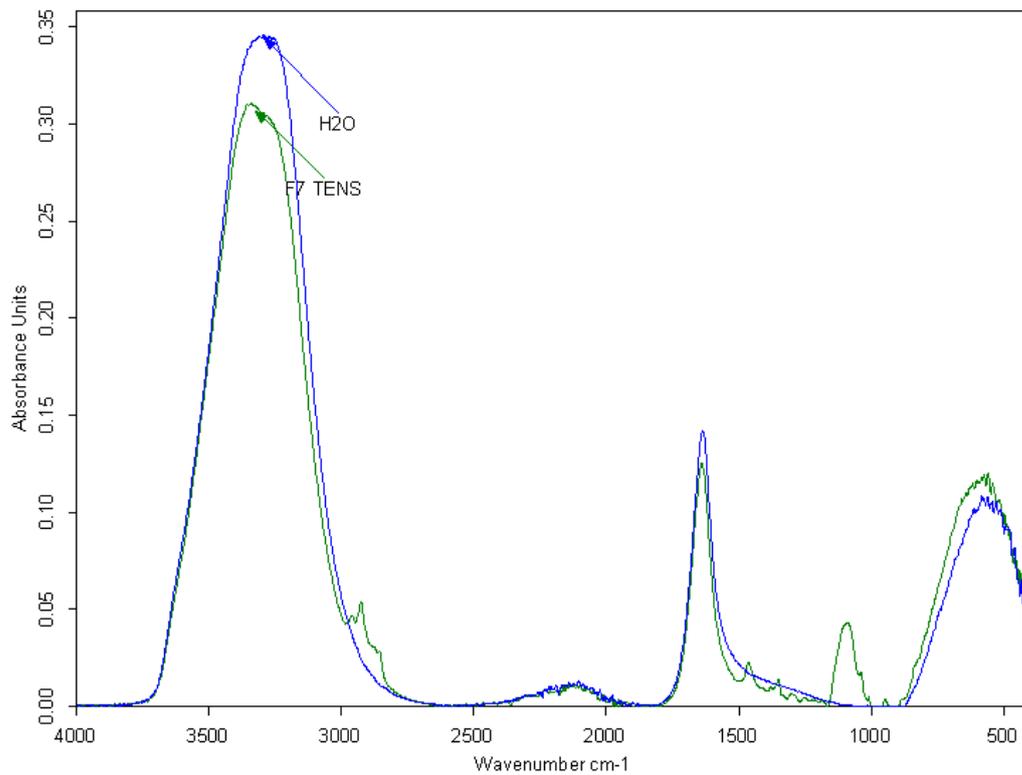


Figura 110 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

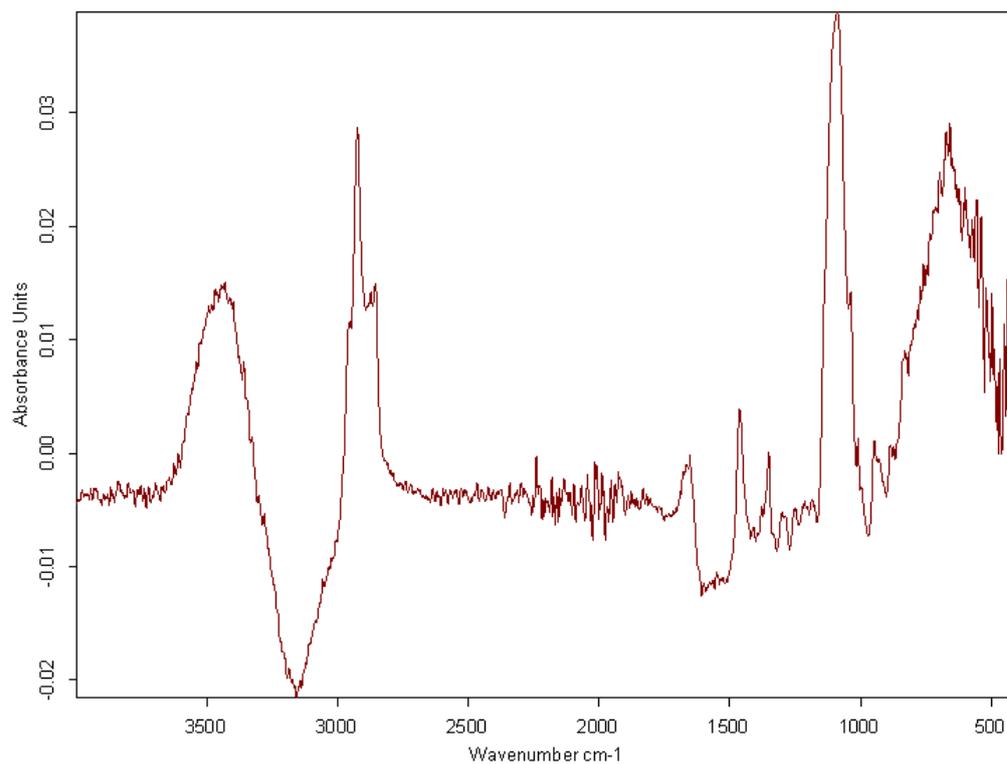


Figura 111 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

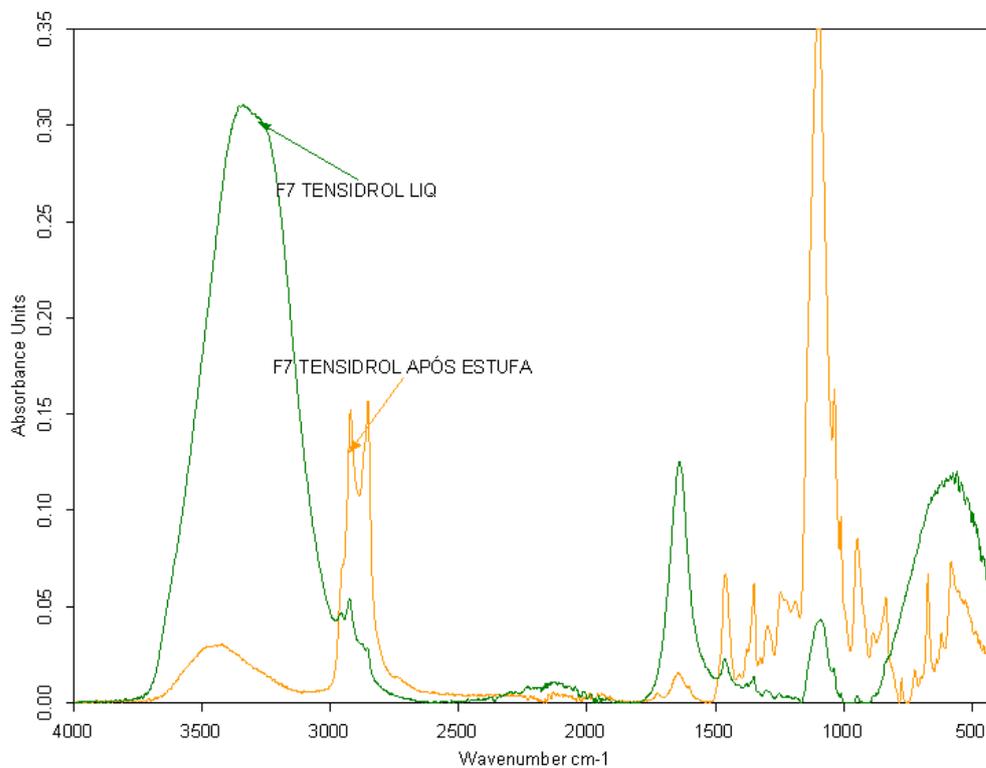


Figura 112 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

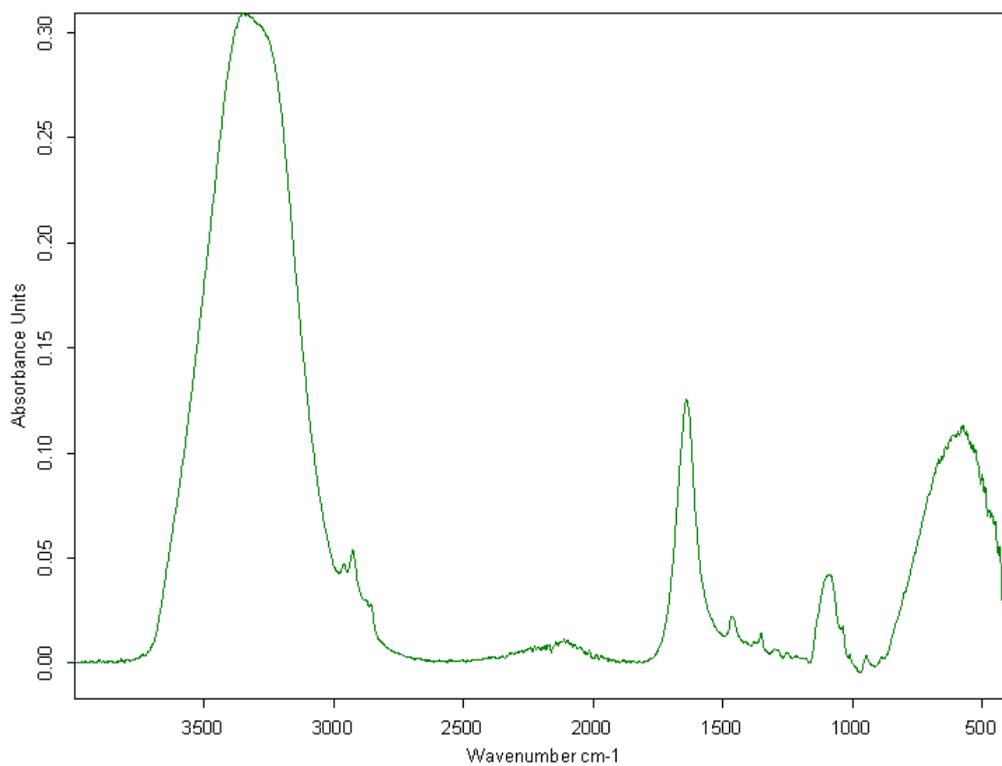


Figura 113 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com linha de base corrigida.

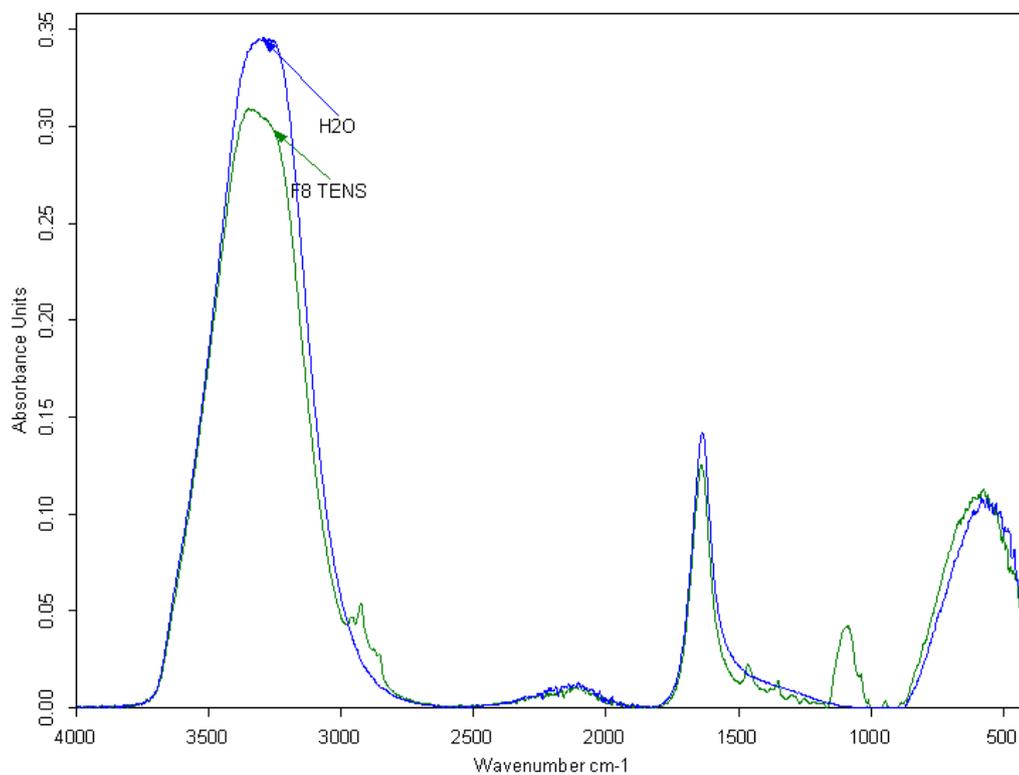


Figura 114 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

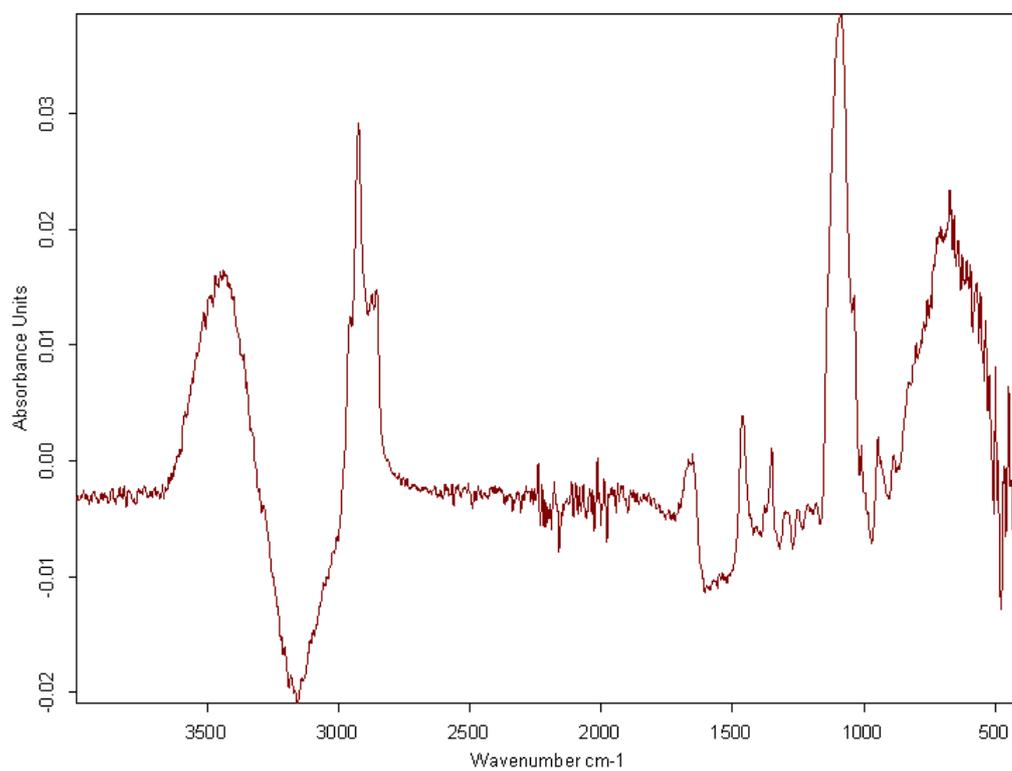


Figura 115 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol, após a subtração do espectro da água.

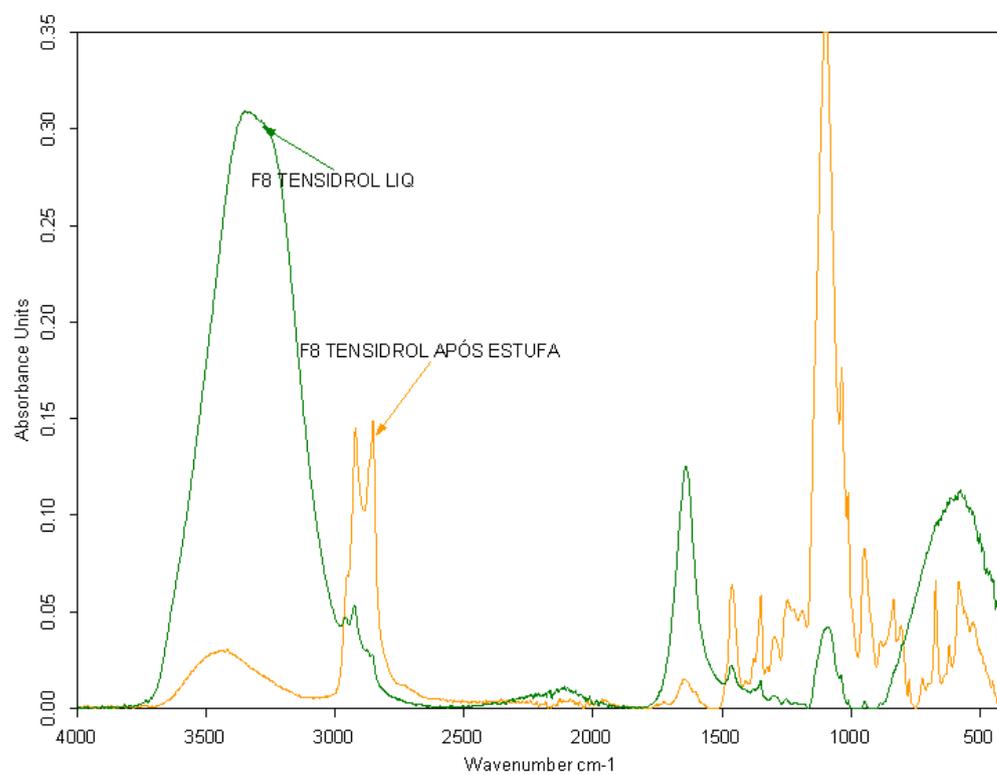


Figura 116 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Tensidrol com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

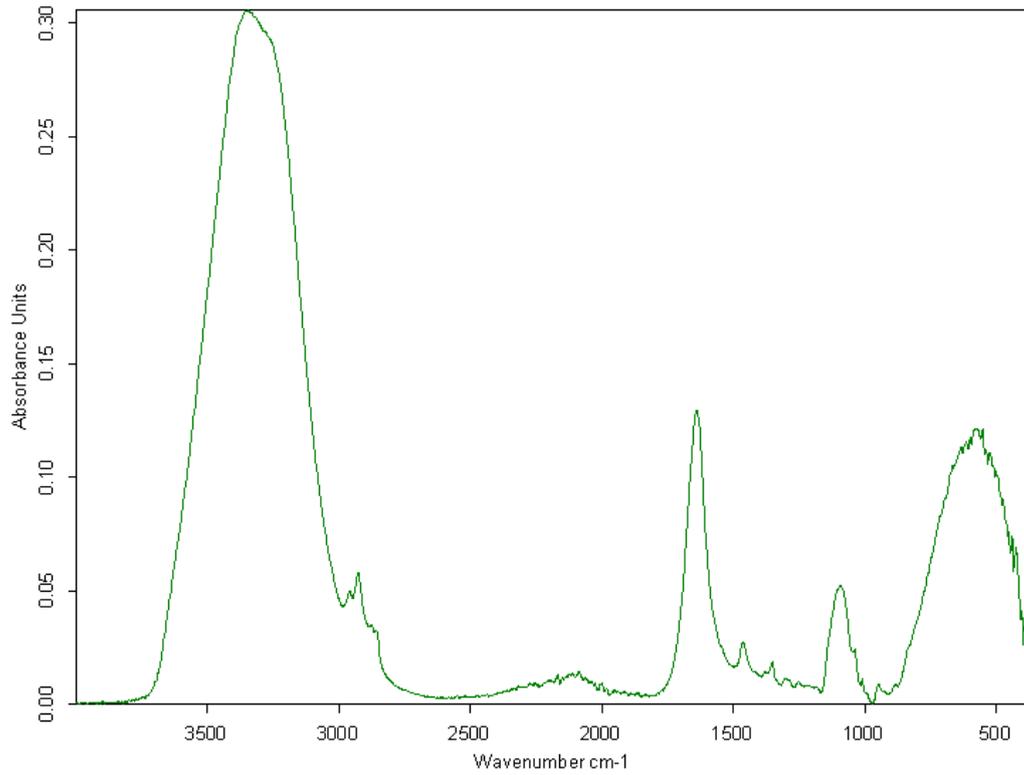


Figura 117 - Espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com linha de base corrigida.

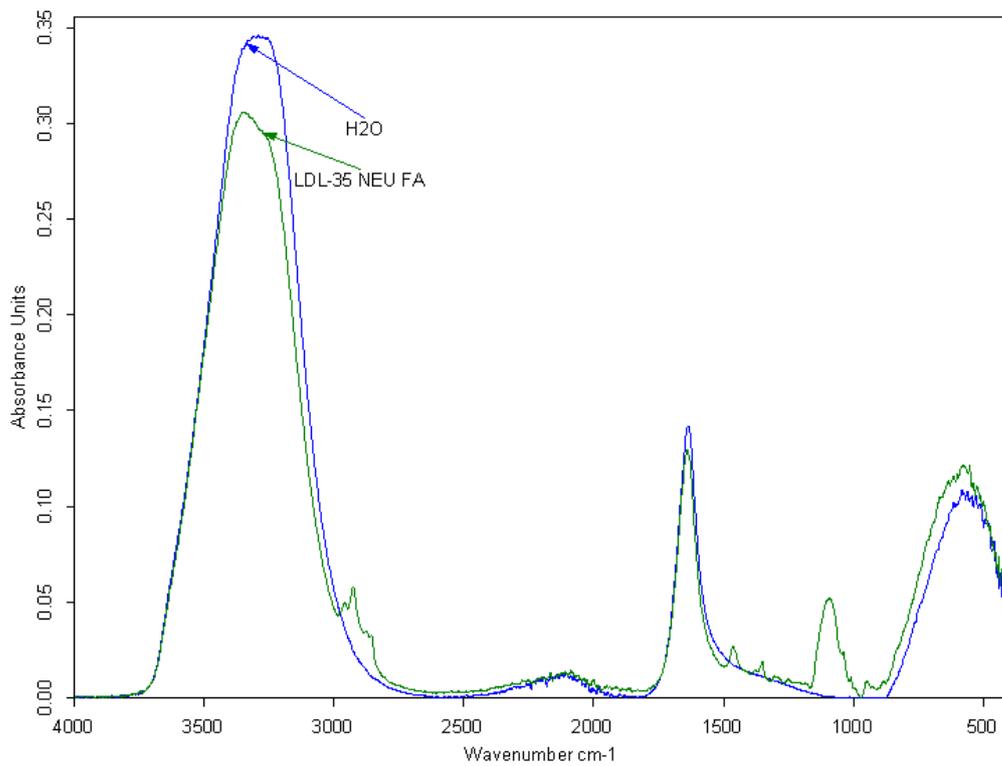


Figura 118 - Comparação do espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

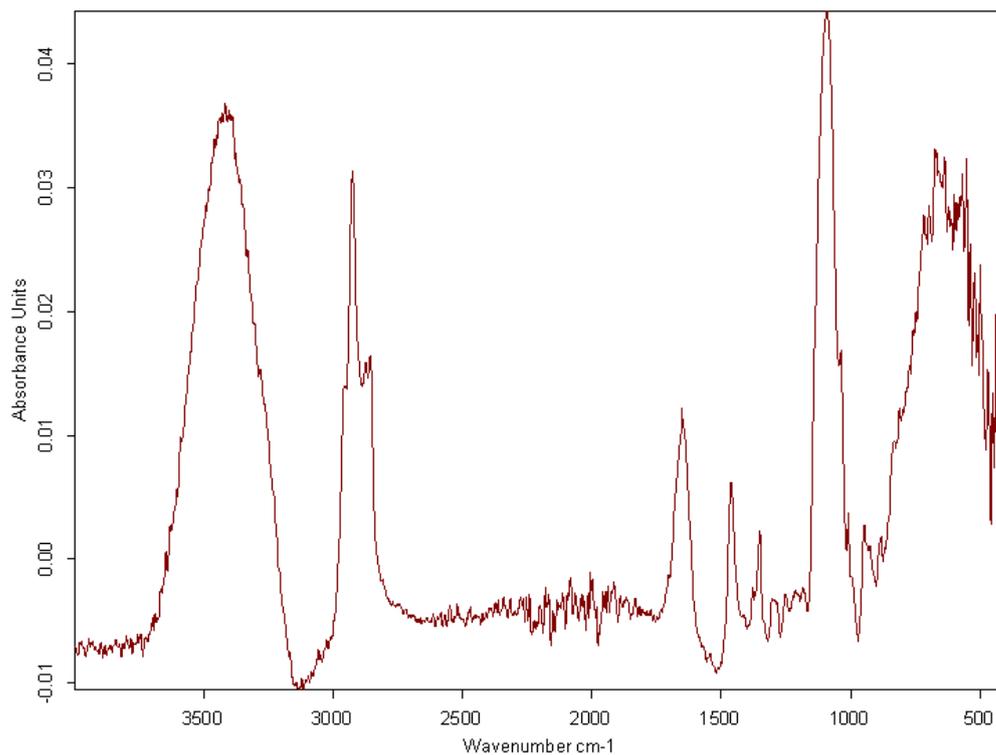


Figura 119 - Espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

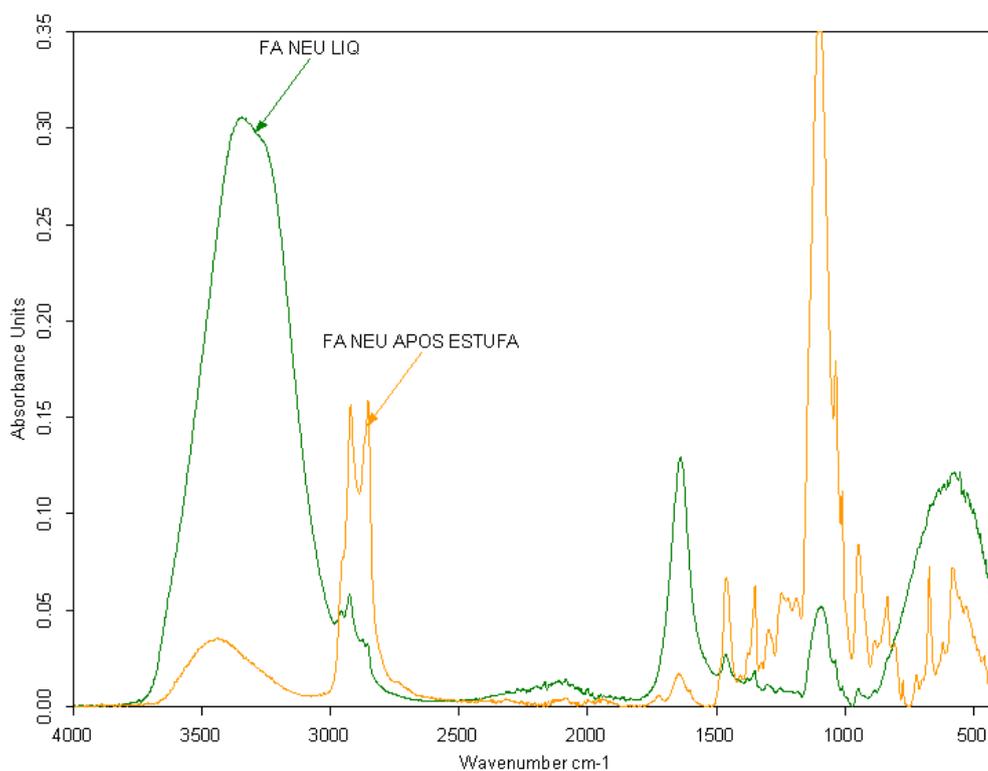


Figura 120 - Comparação do espectro FTIR-ATR da FA com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

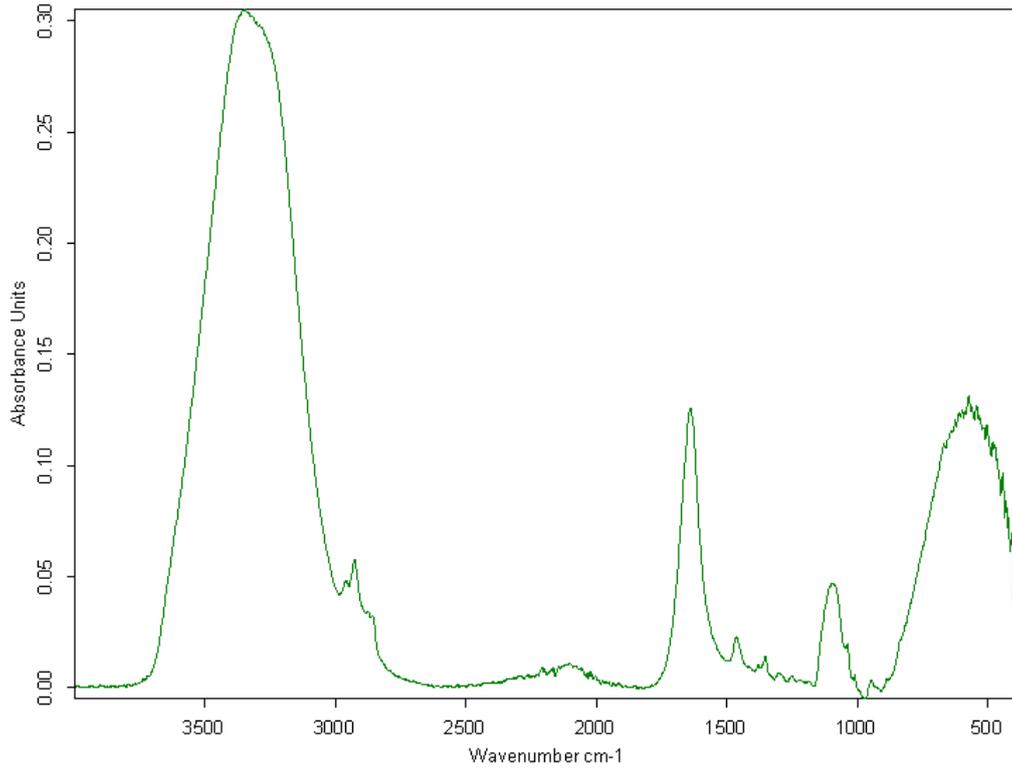


Figura 121 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com linha de base corrigida.

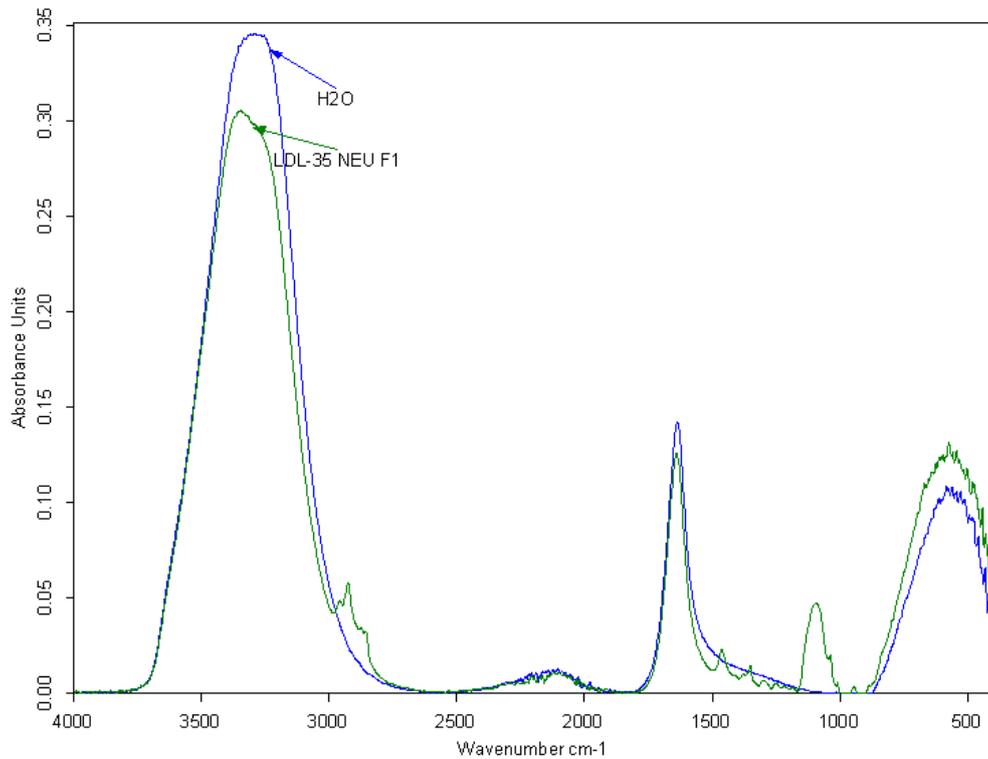


Figura 122 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

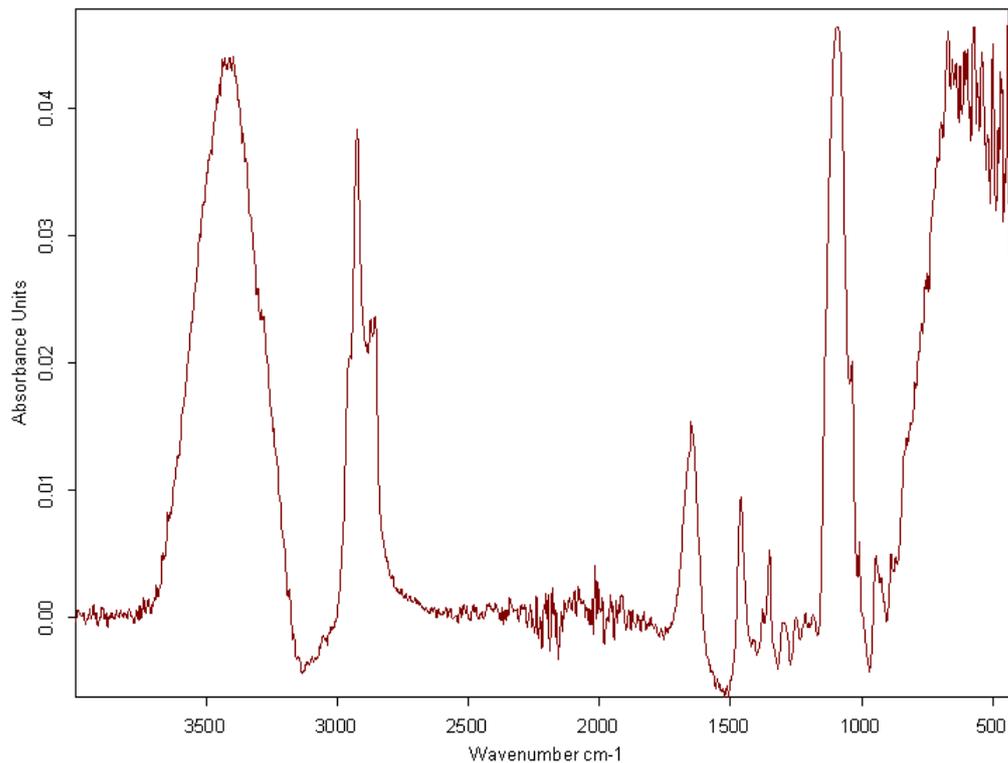


Figura 123 - Espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

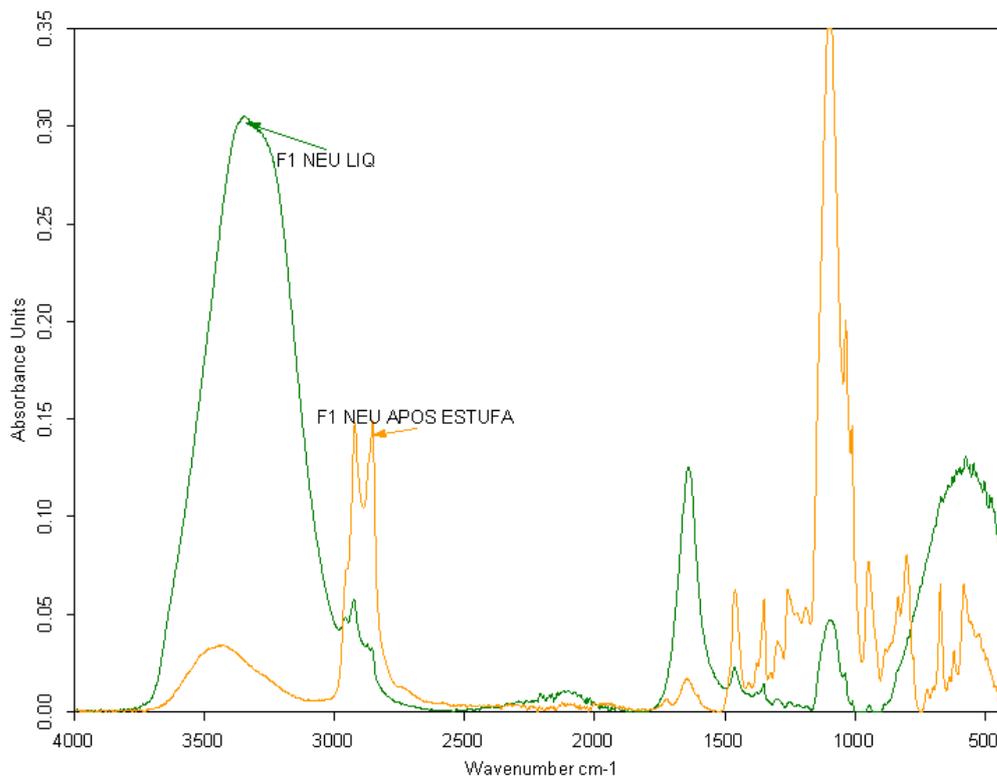


Figura 124 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F1 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

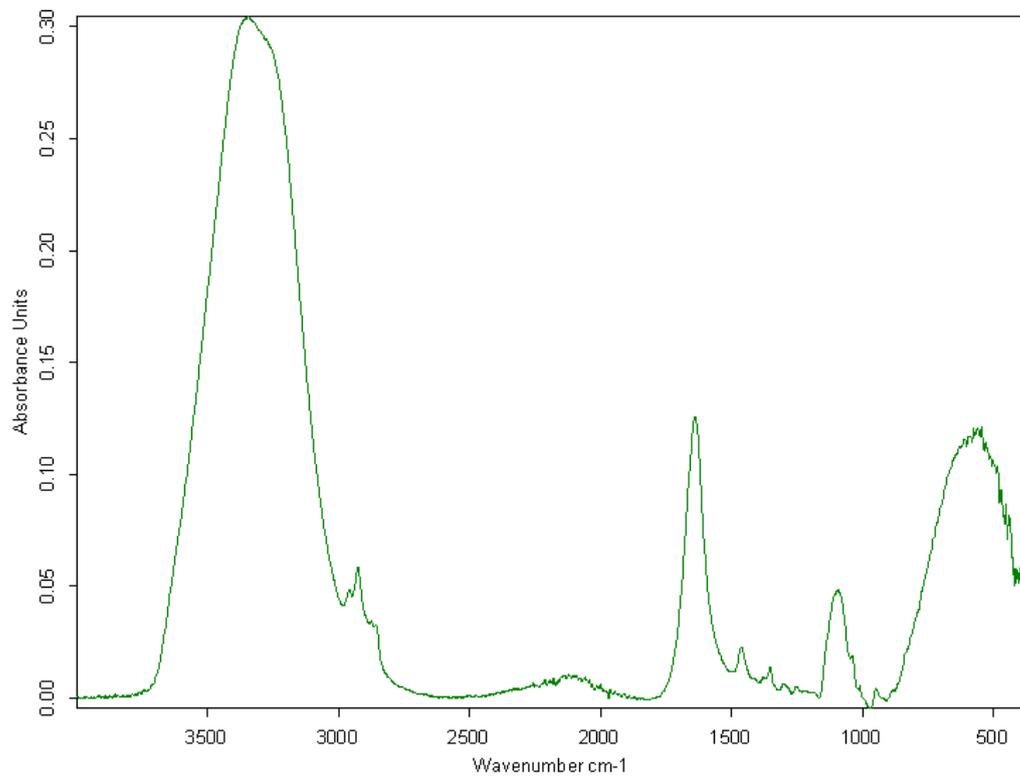


Figura 125 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com linha de base corrigida.

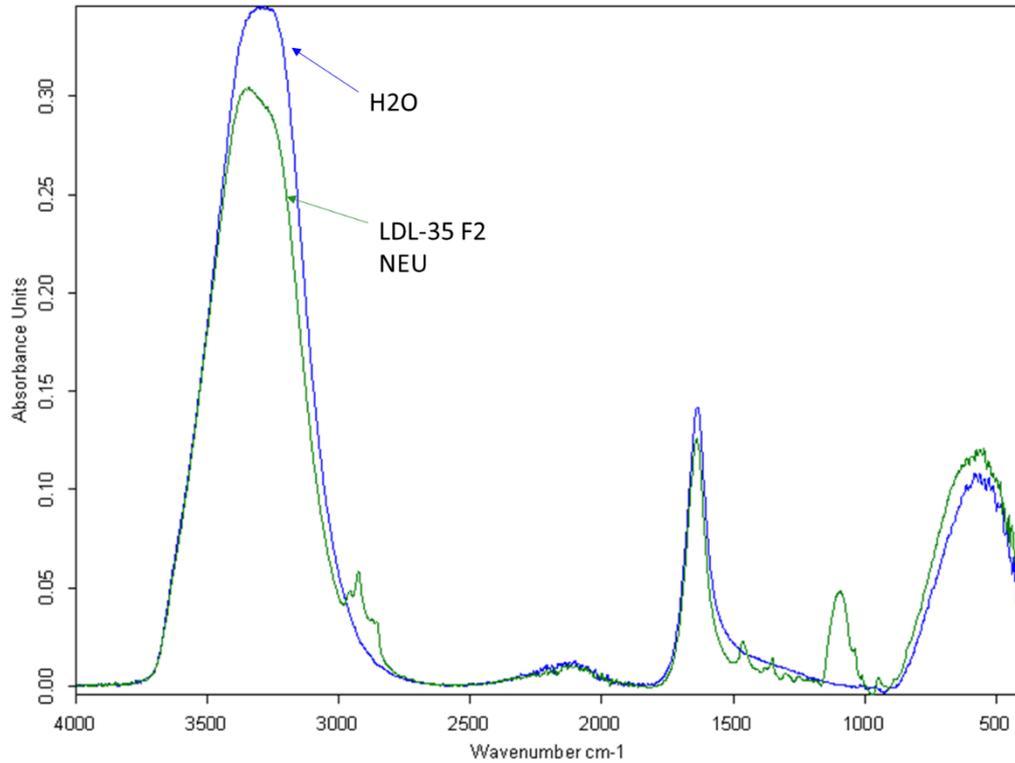


Figura 126 - - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

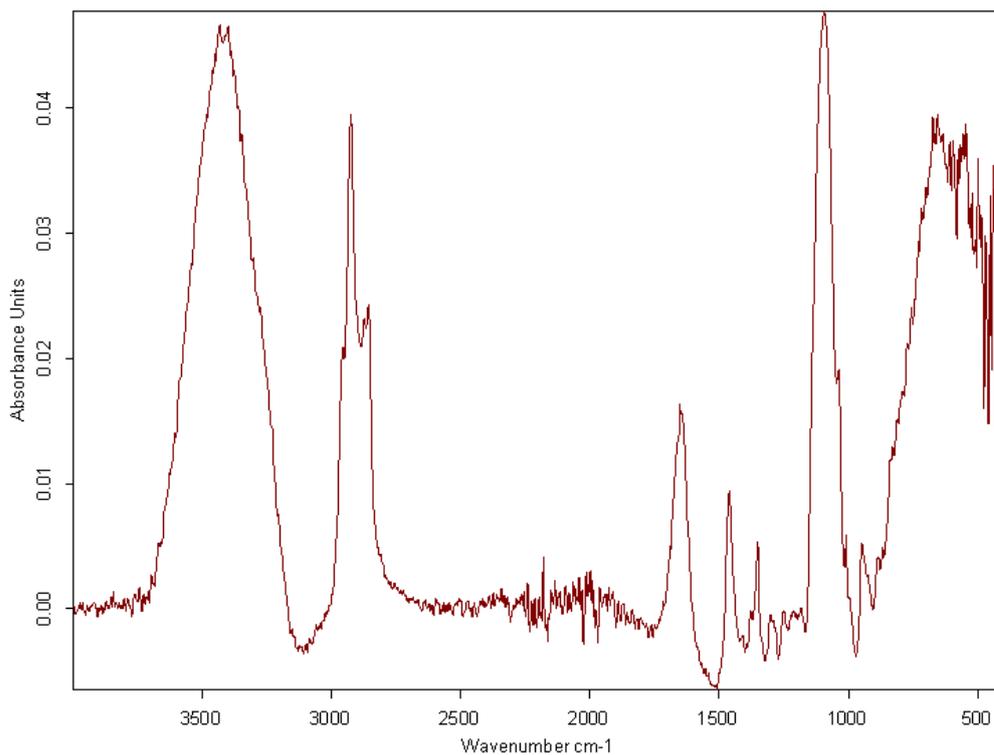


Figura 127 - Espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

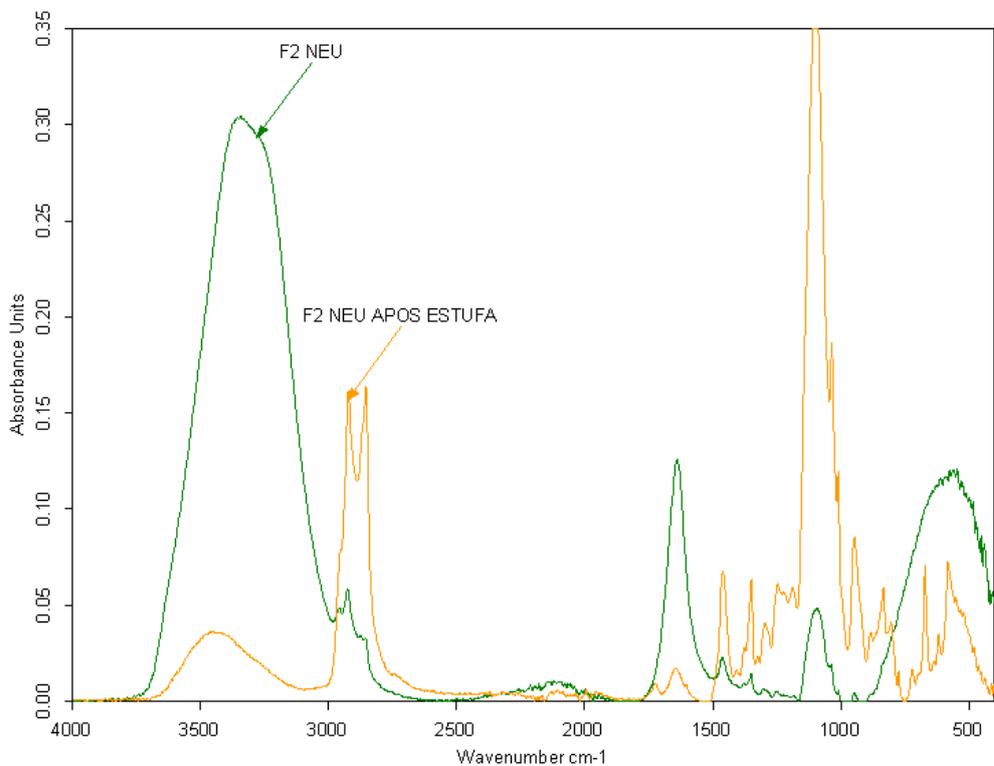


Figura 128 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F2 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

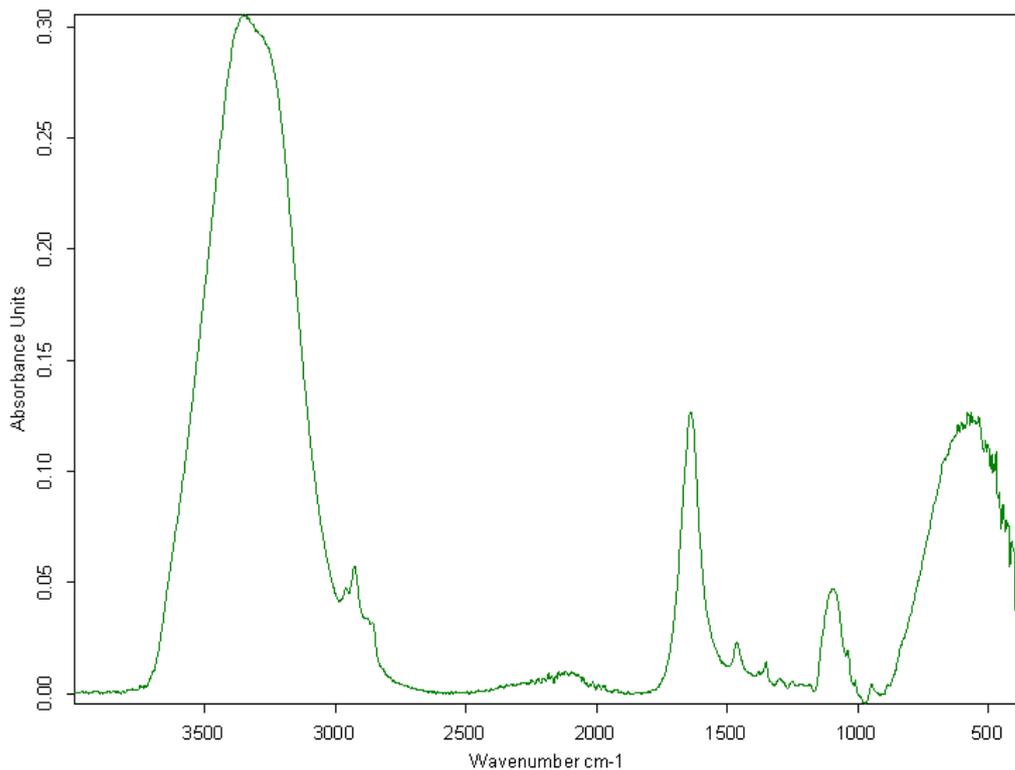


Figura 129 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com linha de base corrigida.

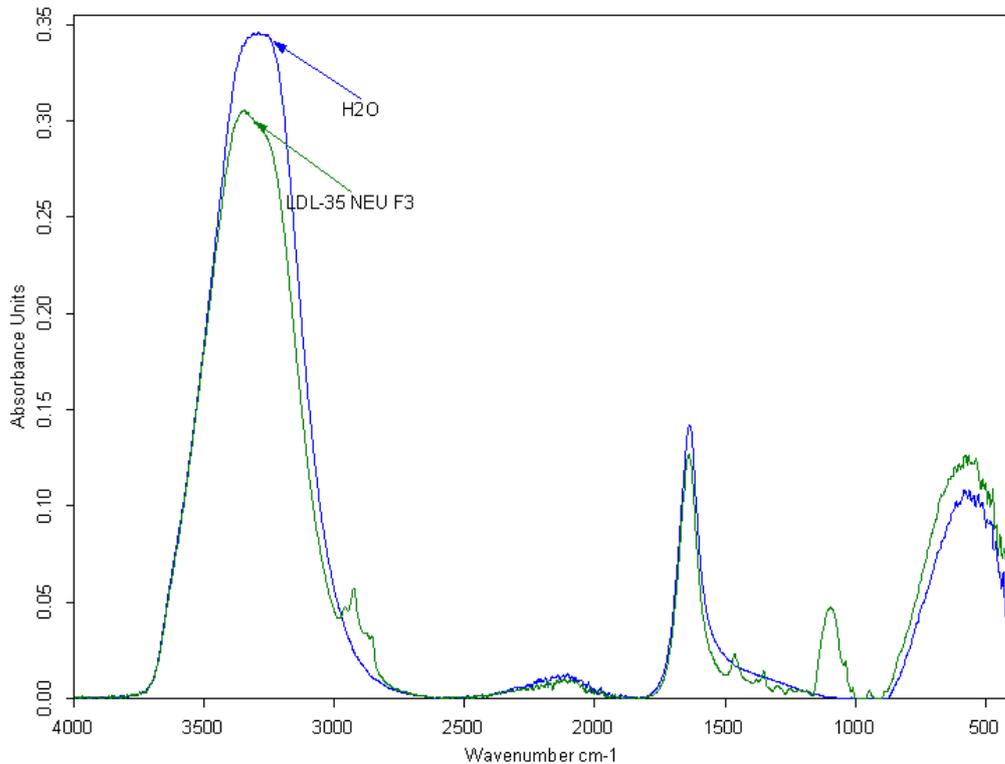


Figura 130 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

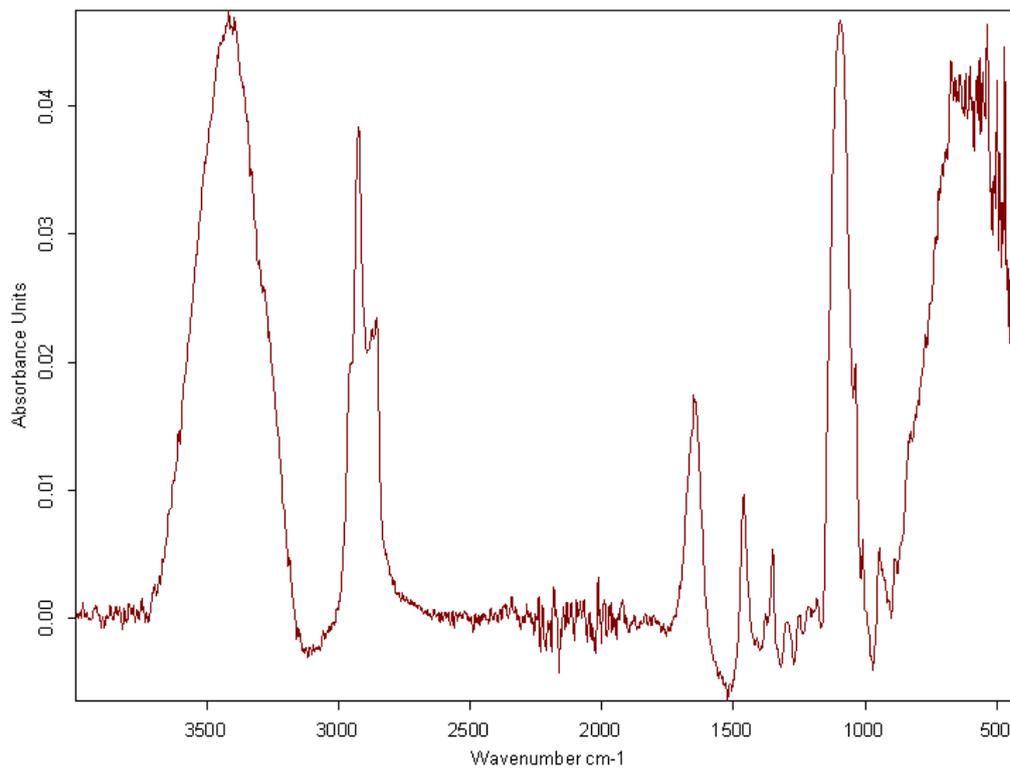


Figura 131 - Espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

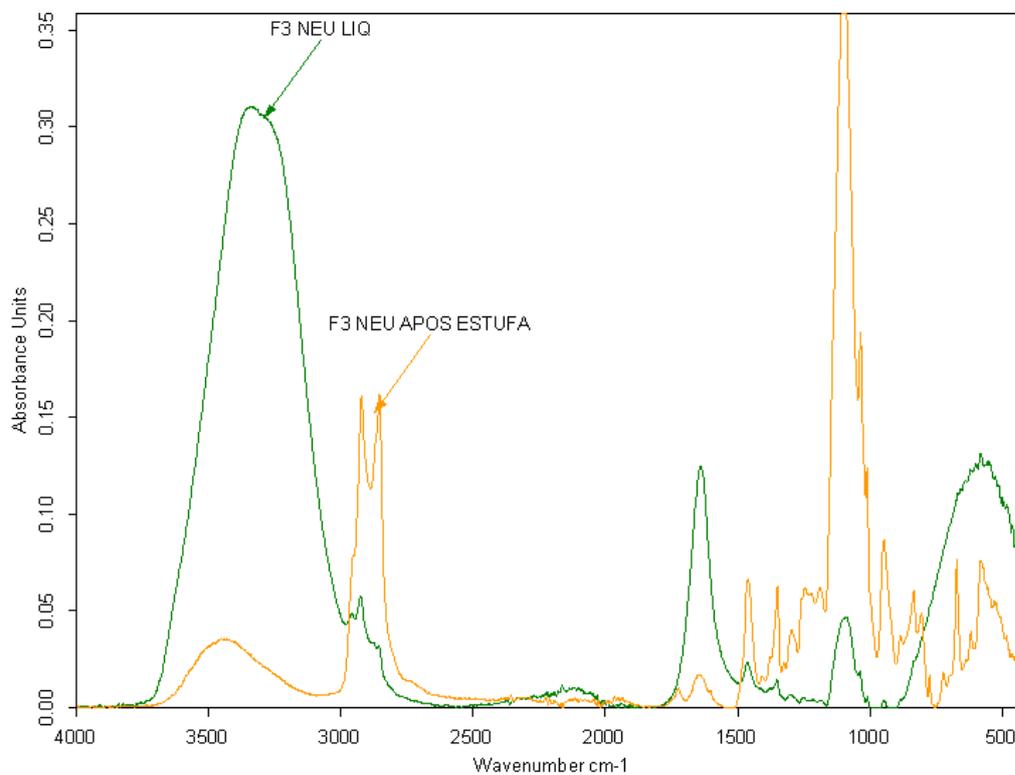


Figura 132 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F3 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

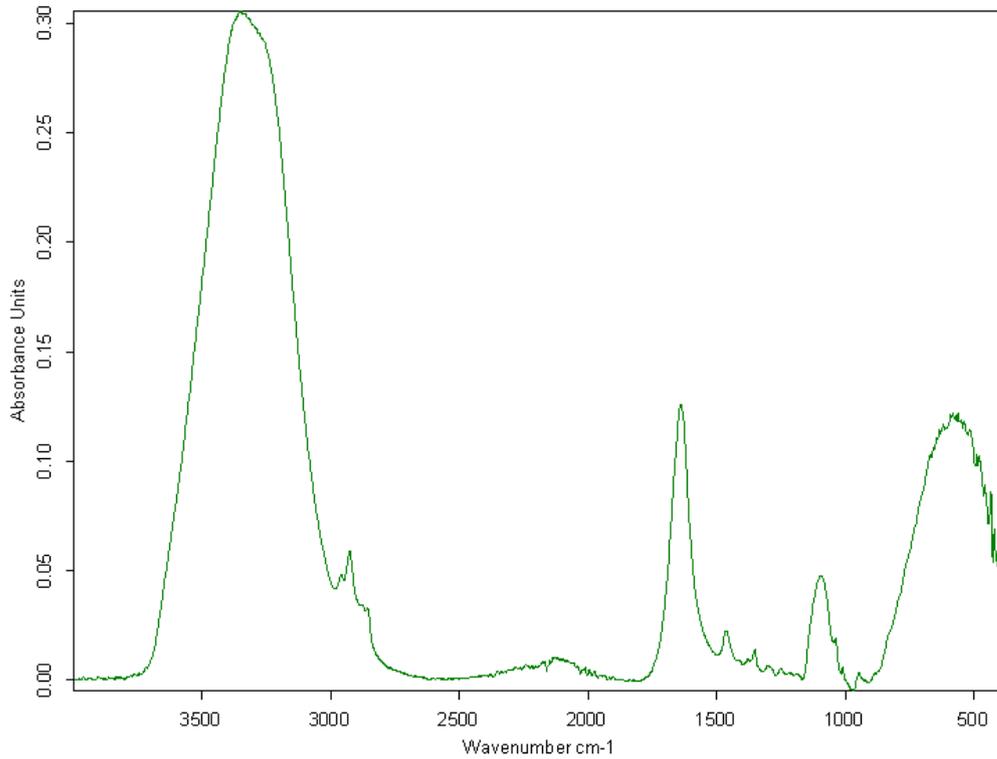


Figura 133 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com linha de base corrigida.

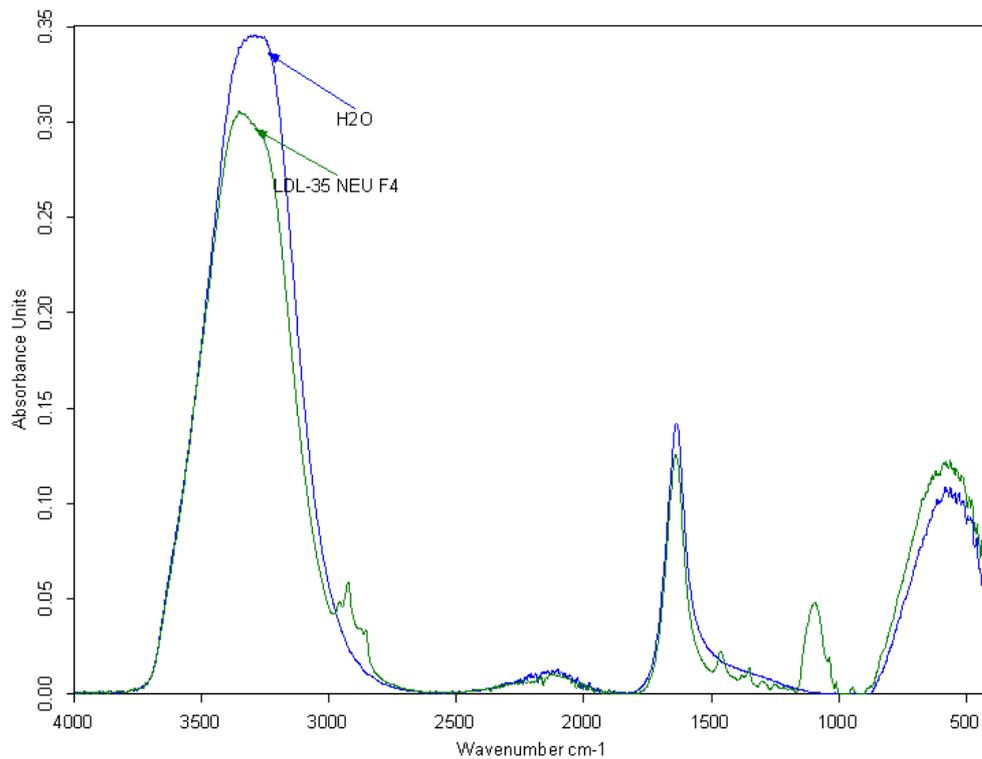


Figura 134 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

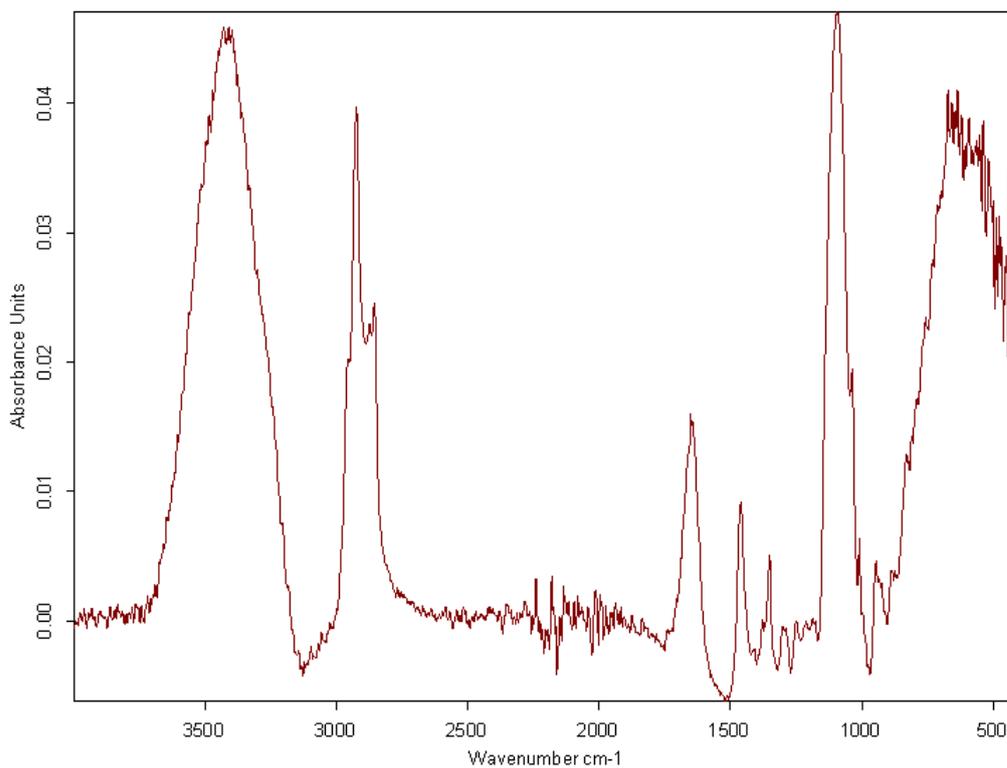


Figura 135 - Espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

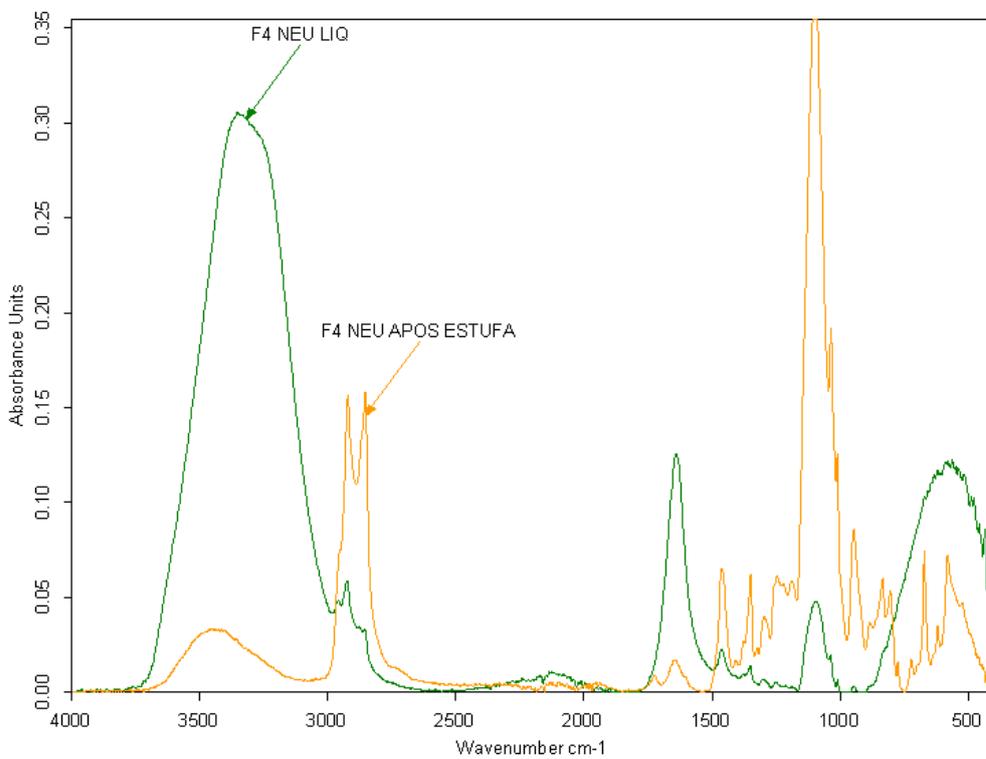


Figura 136 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F4 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

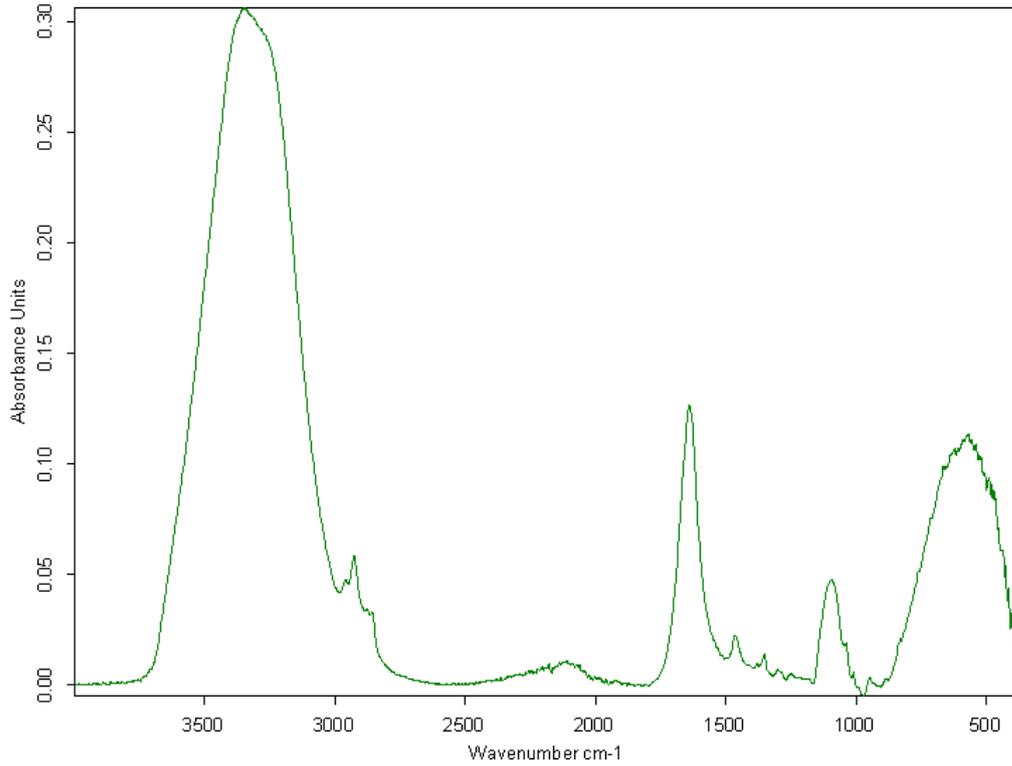


Figura 137 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com linha de base corrigida.

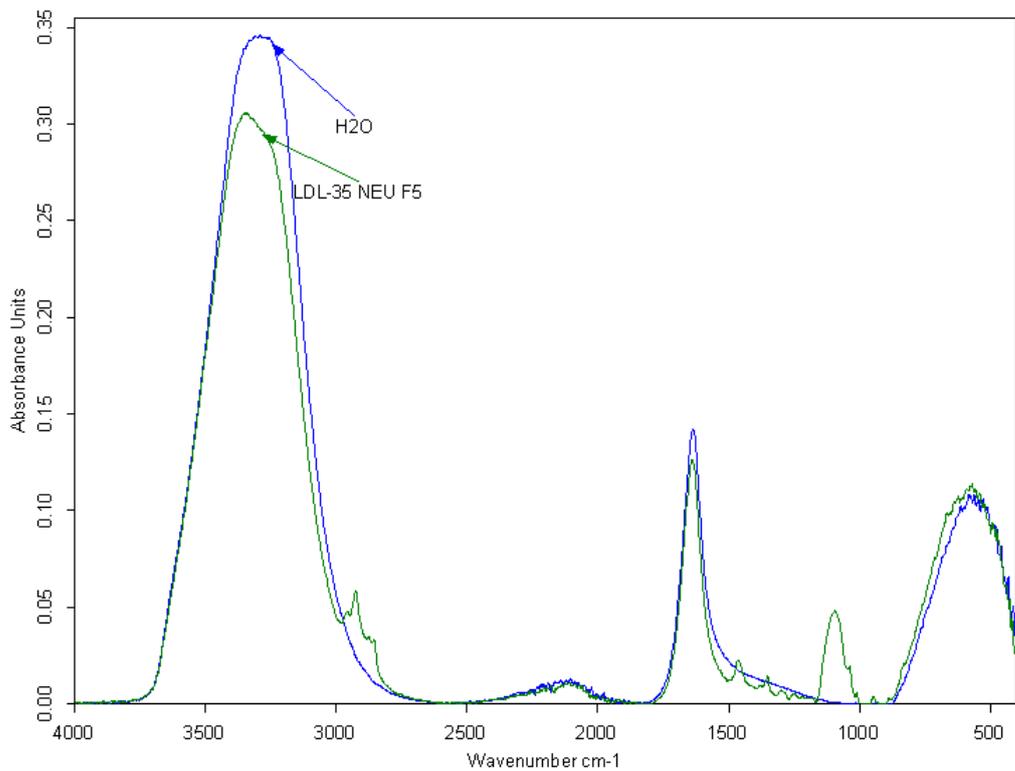


Figura 138 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

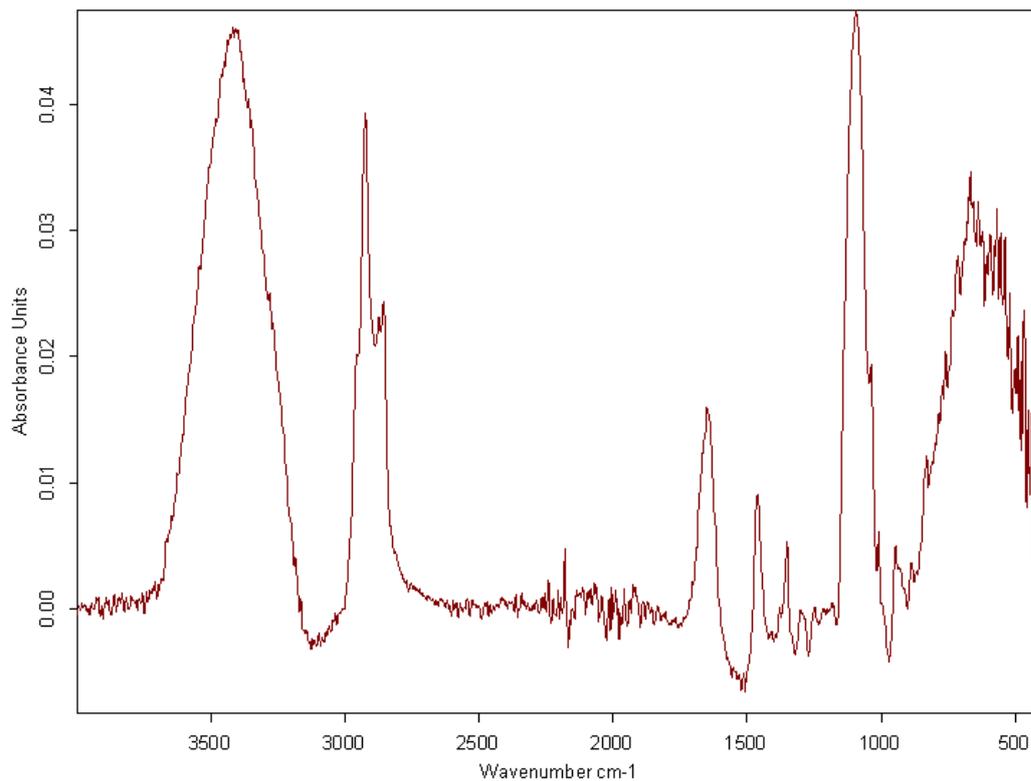


Figura 139 - Espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

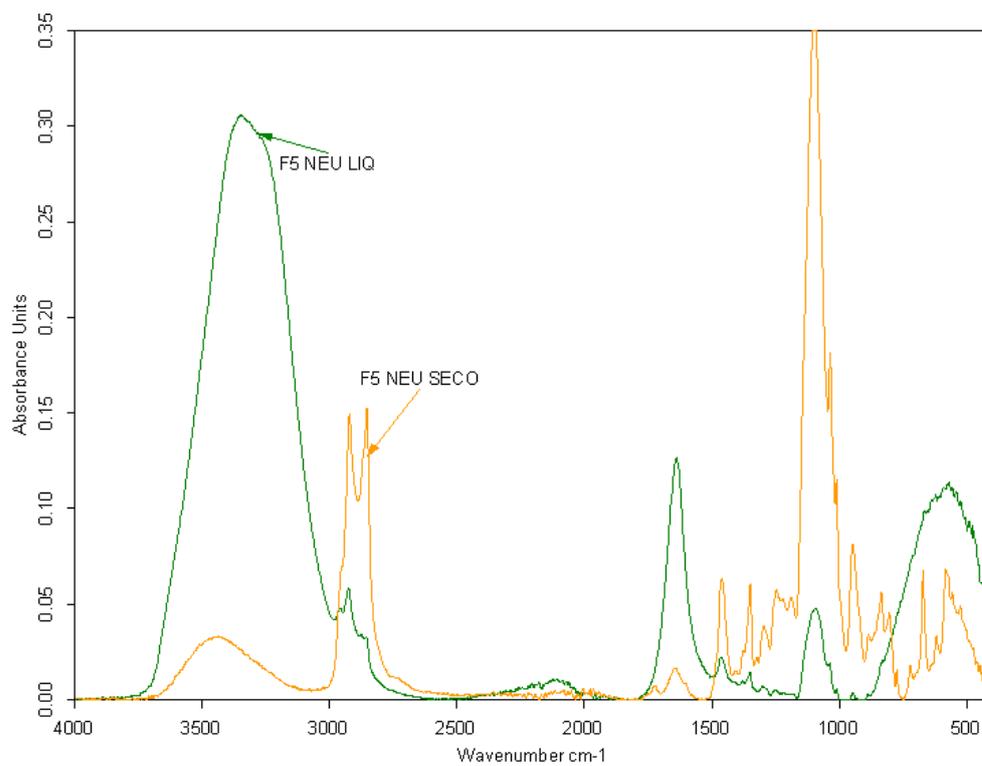


Figura 140 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F5 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

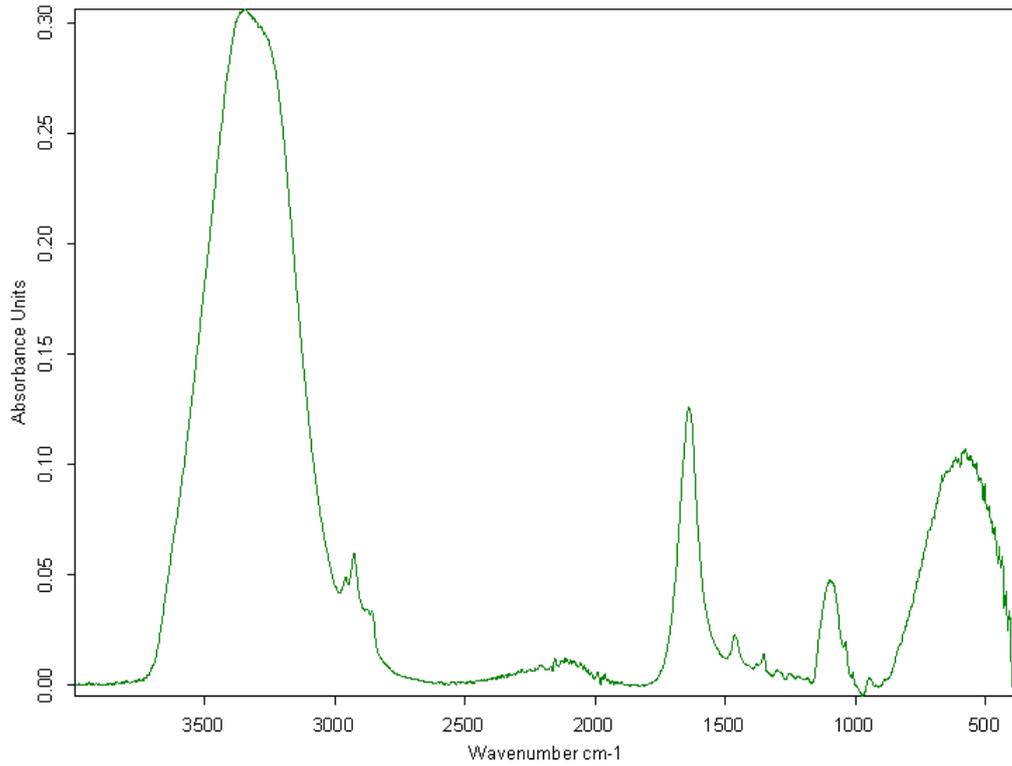


Figura 141 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com linha de base corrigida.

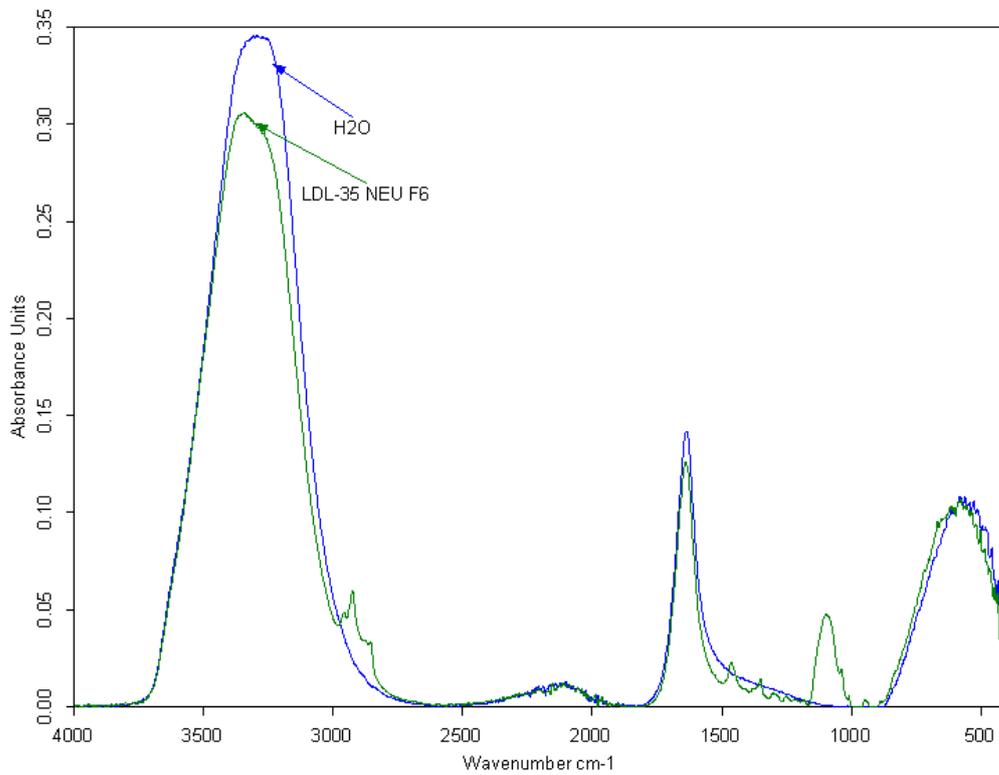


Figura 142 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

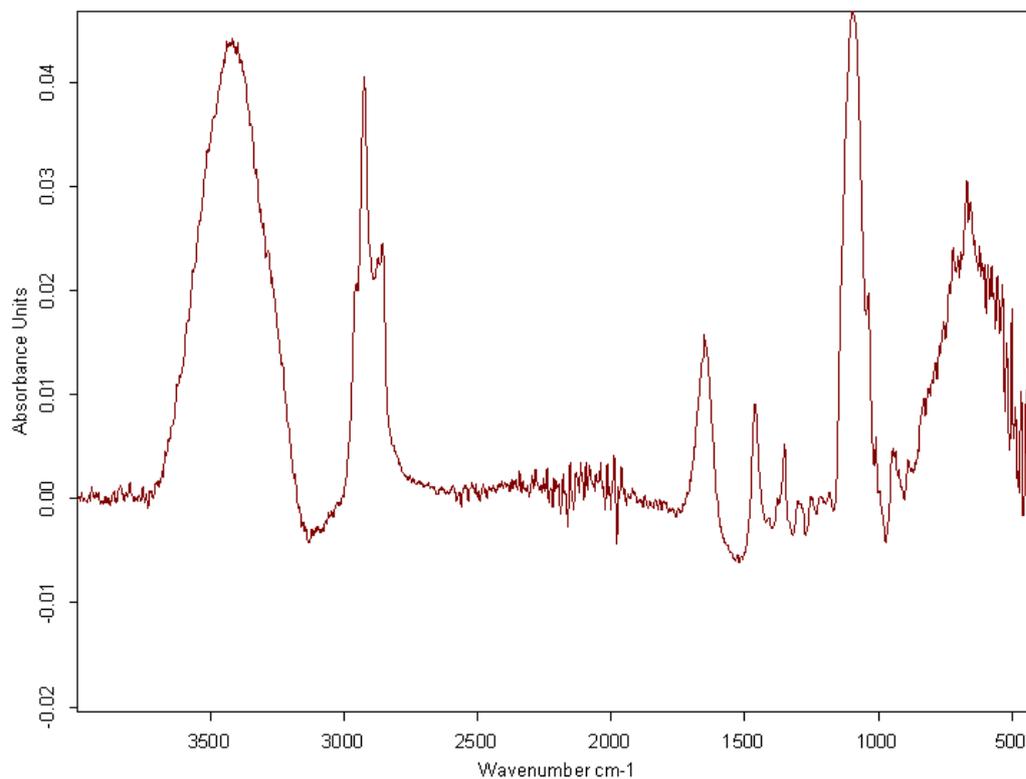


Figura 143 - Espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

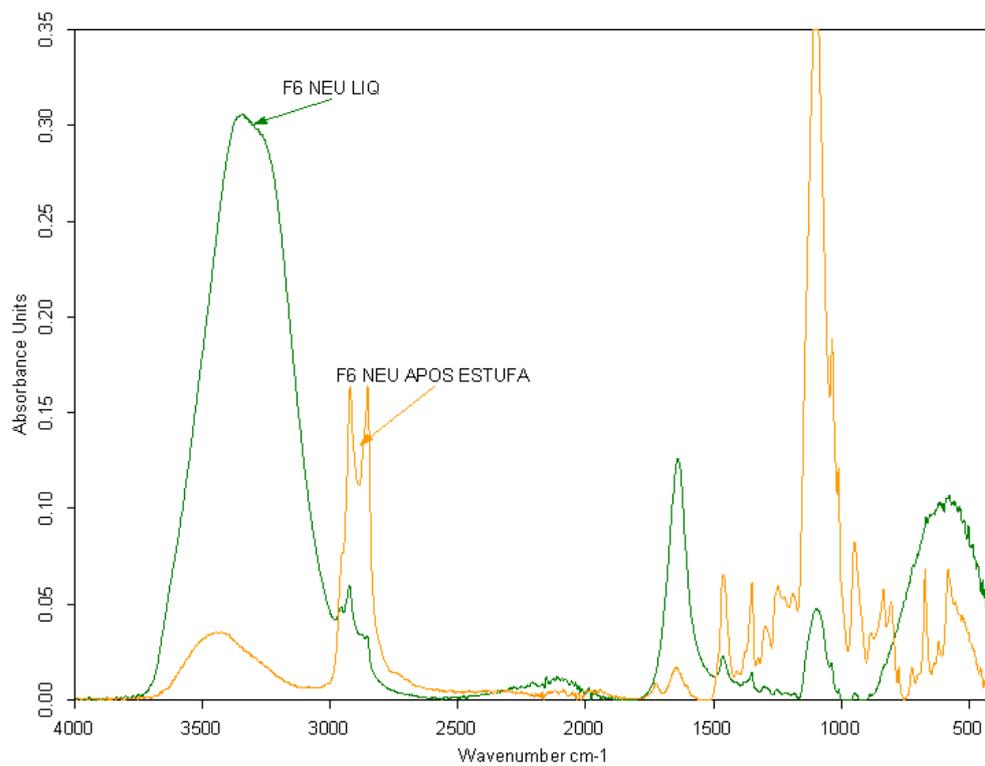


Figura 144 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F6 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

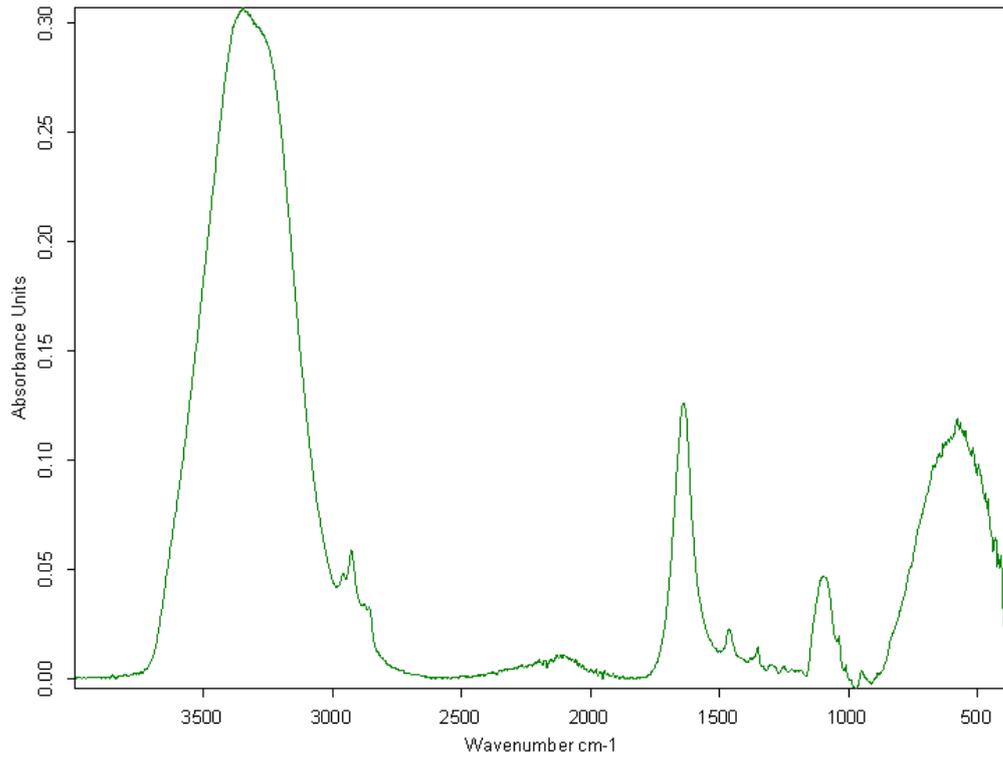


Figura 145 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com linha de base corrigida.

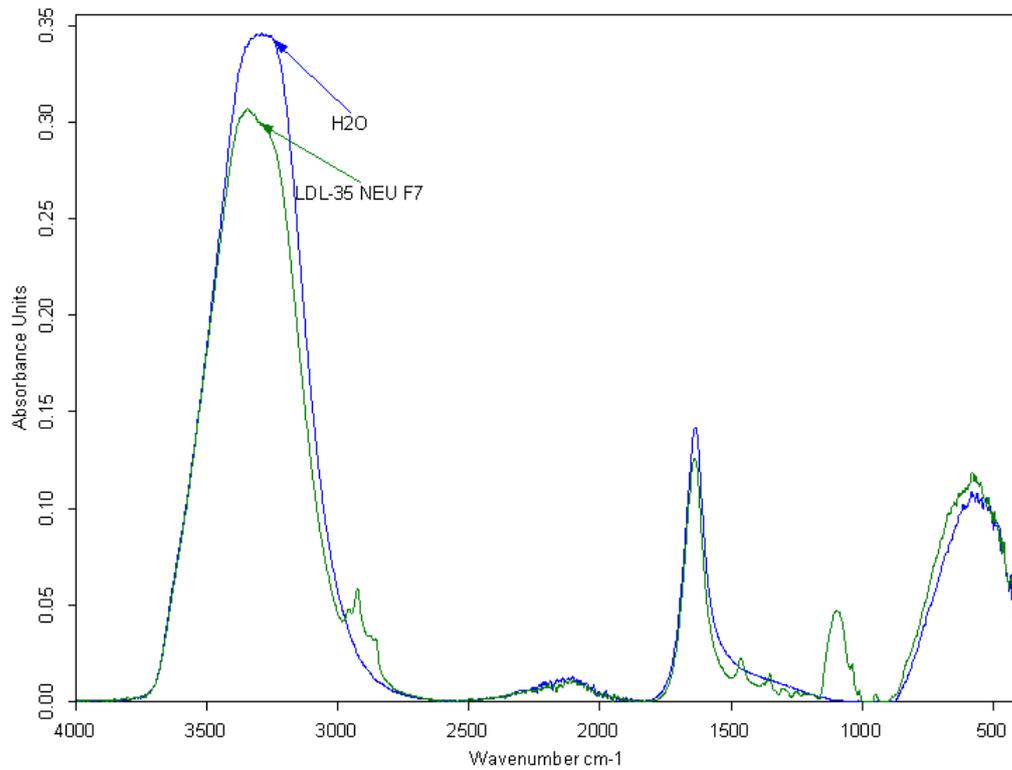


Figura 146 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

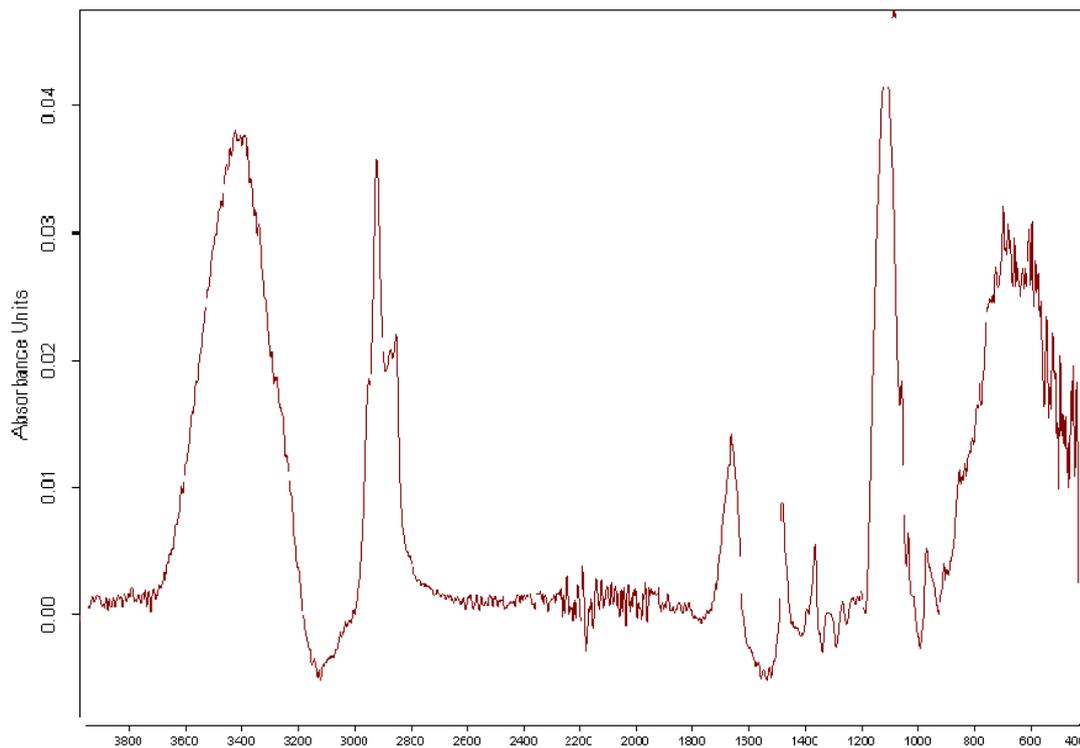


Figura 147 - Espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

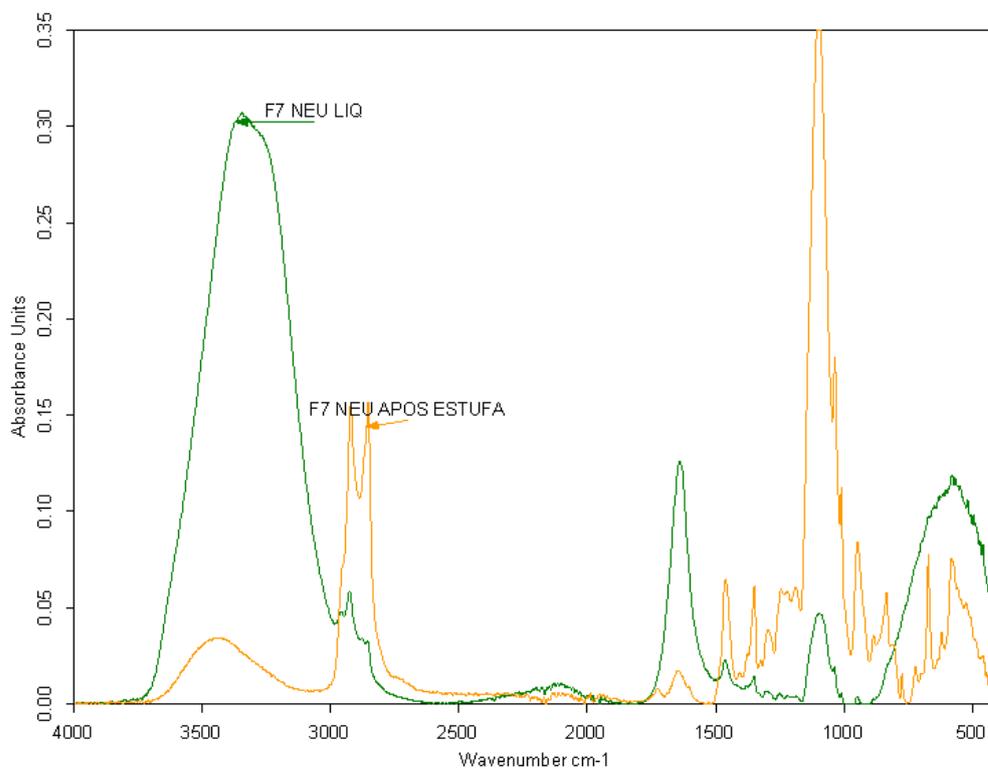


Figura 148 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F7 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

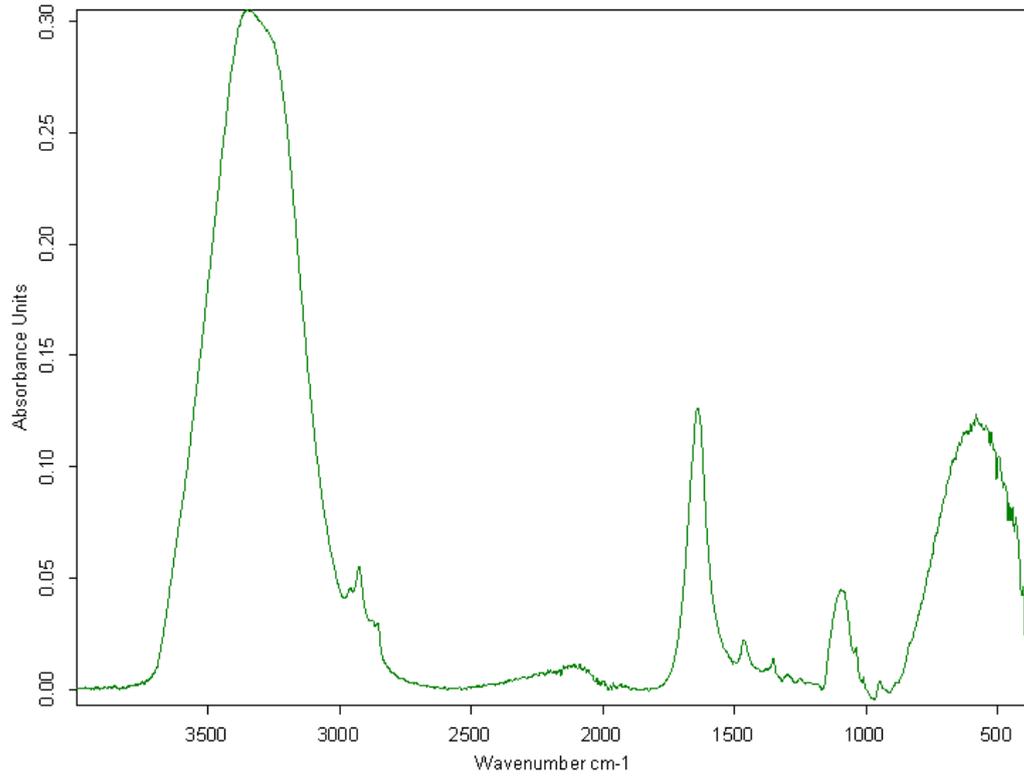


Figura 149 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com linha de base corrigida.

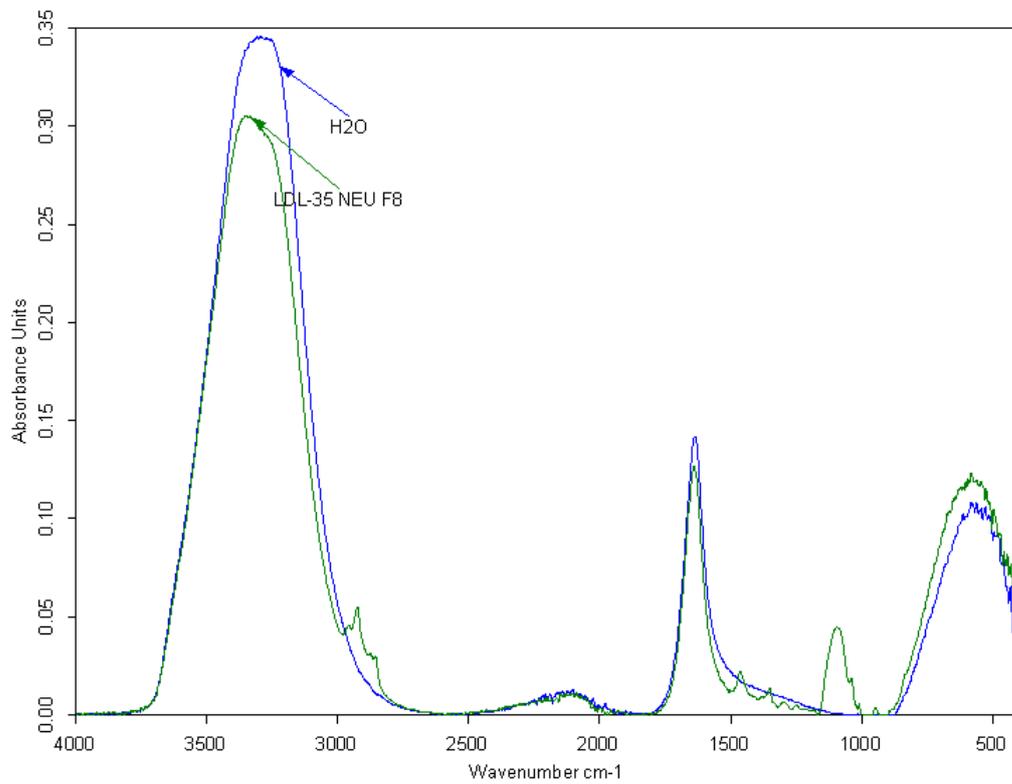


Figura 150 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

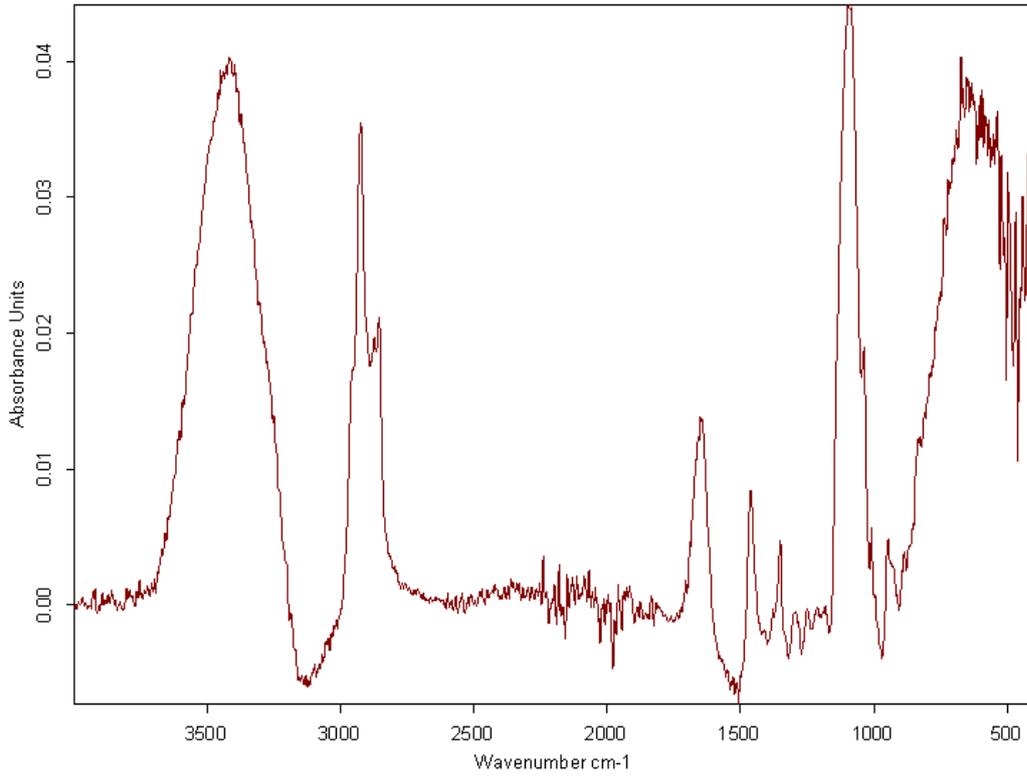


Figura 151 - Espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

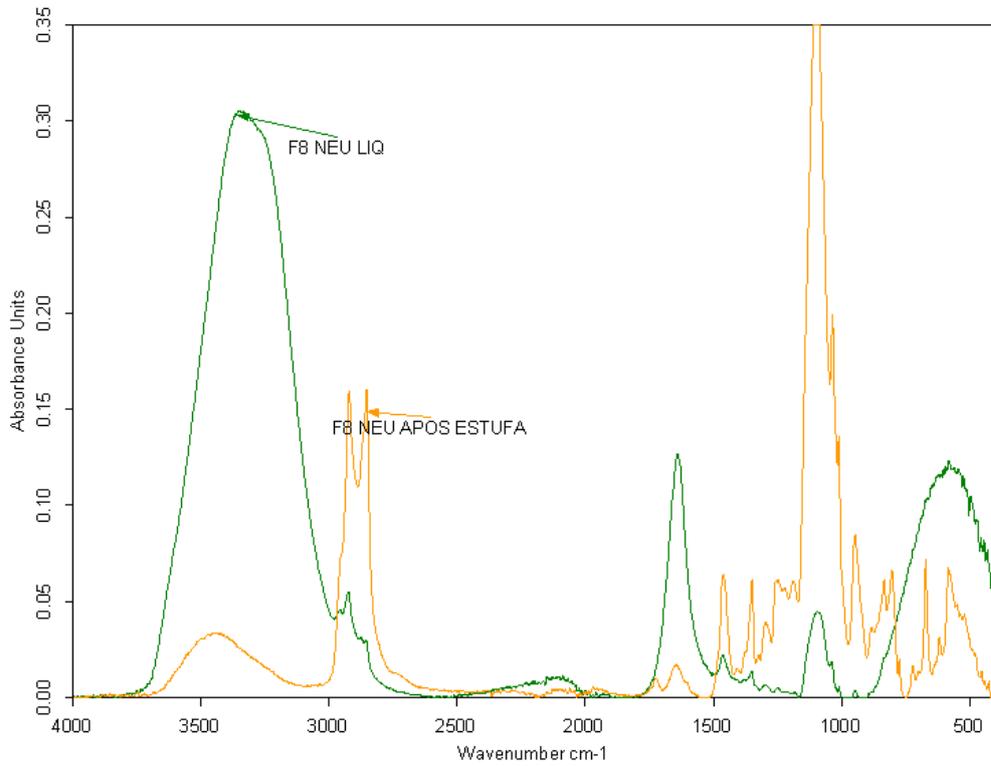


Figura 152 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F8 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.

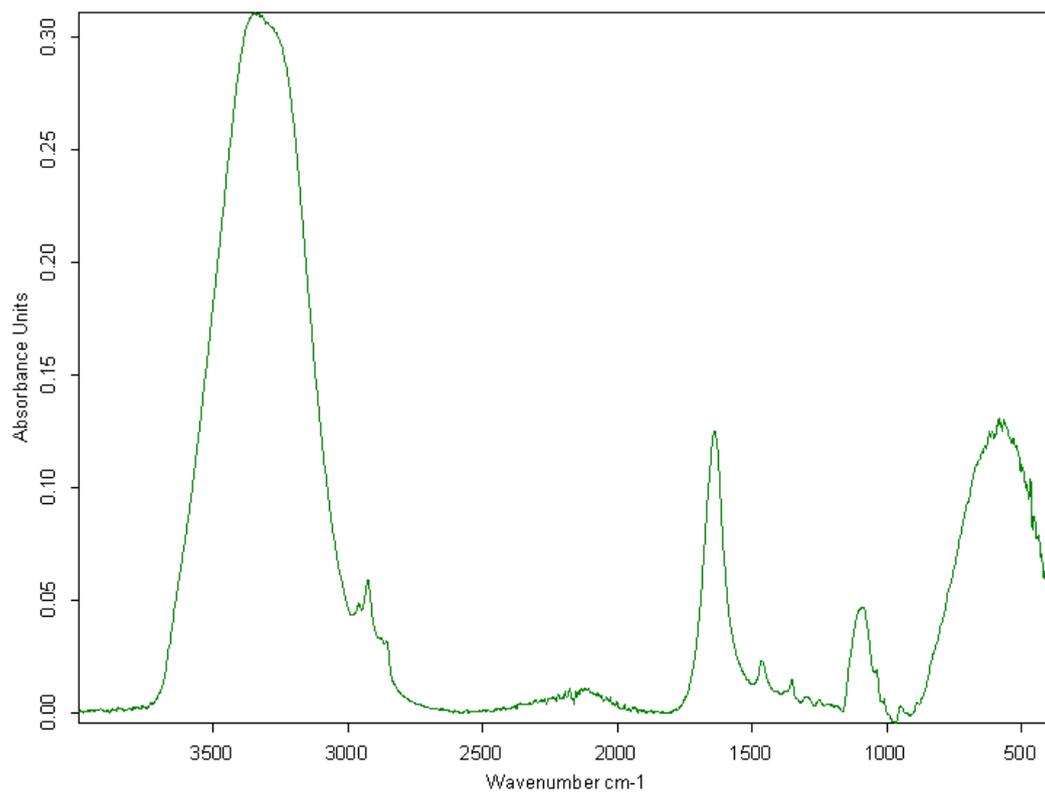


Figura 153 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com linha de base corrigida.

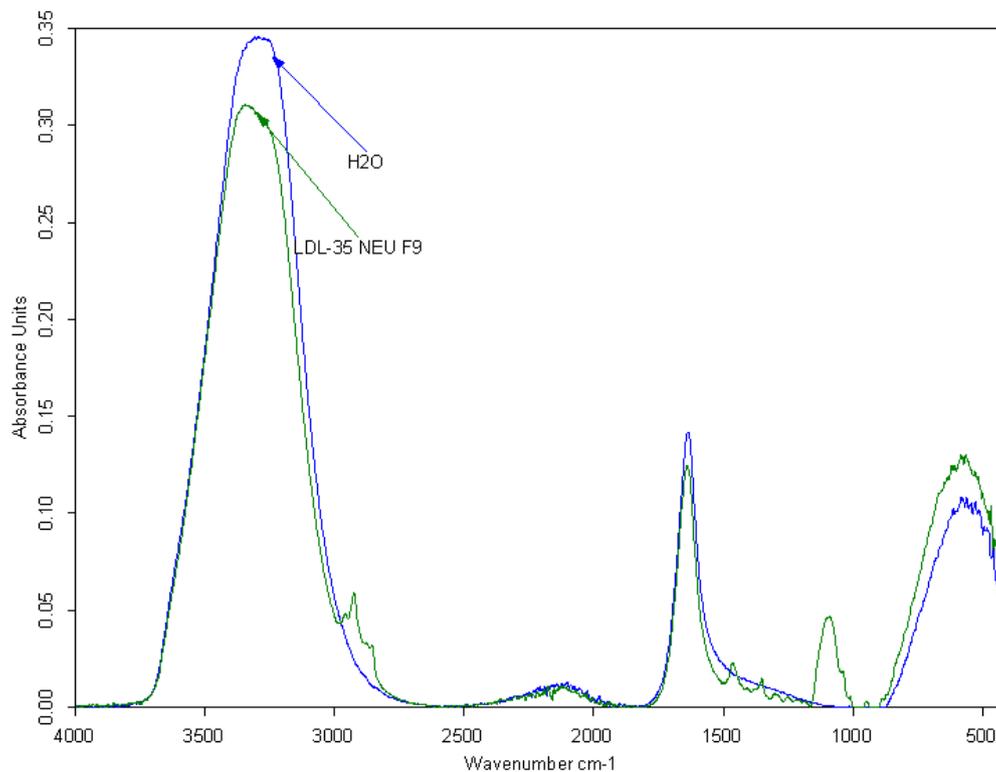


Figura 154 - - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com o espectro da água desmineralizada utilizada na formulação dos produtos.

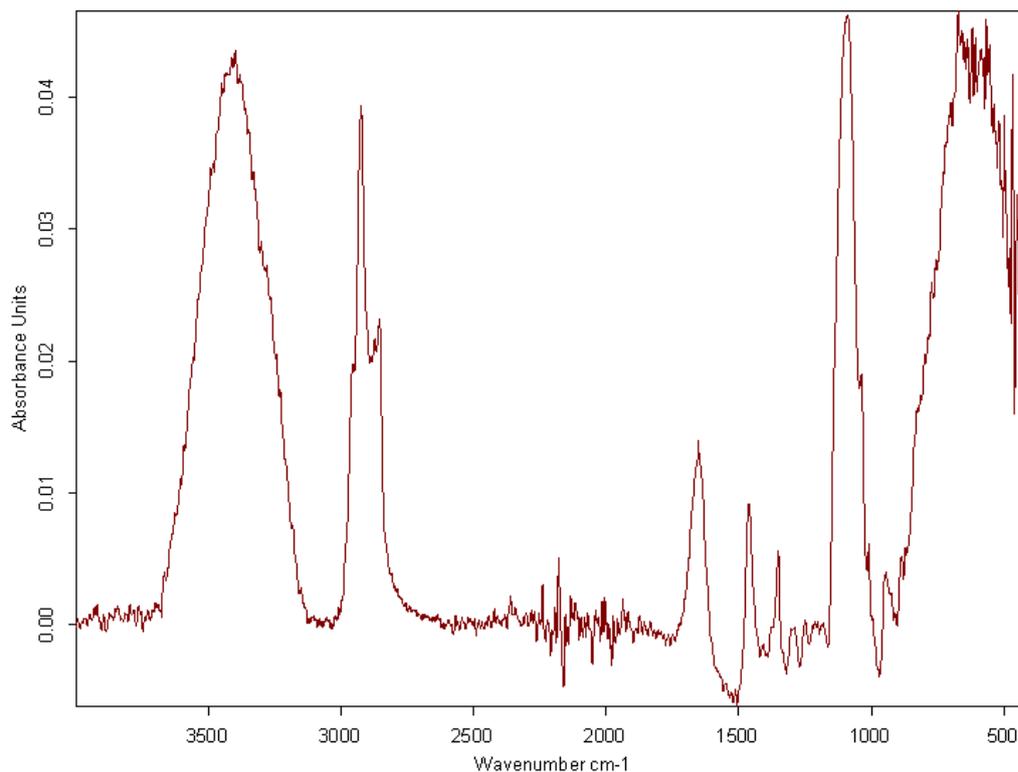


Figura 155 - Espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic, após a subtração do espectro da água.

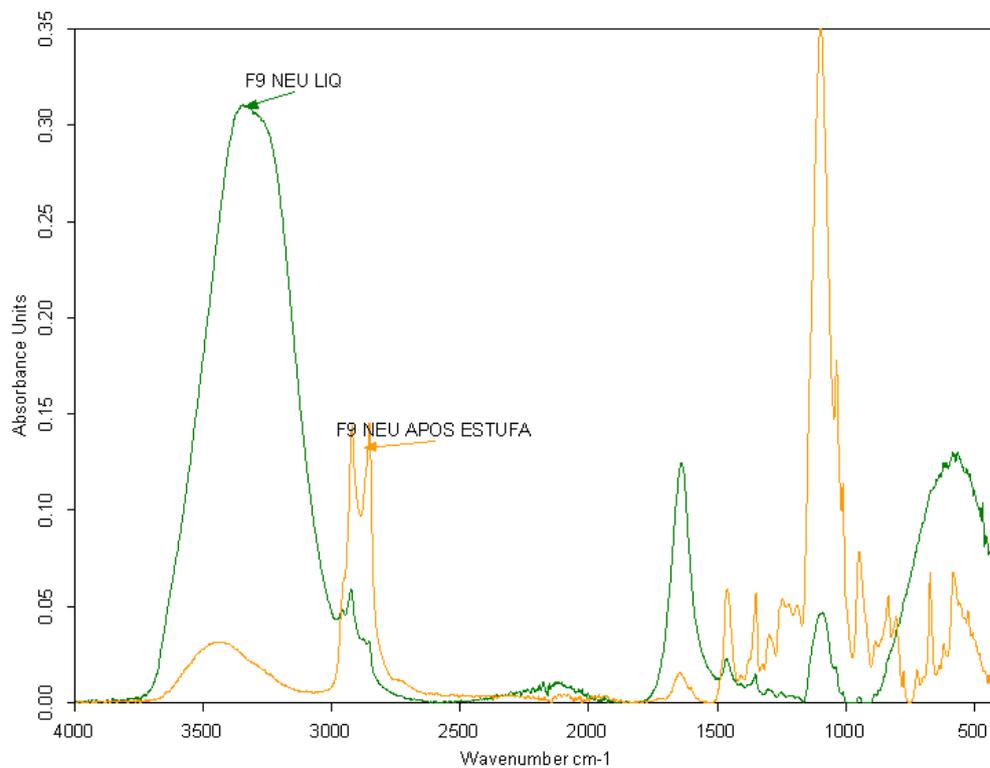


Figura 156 - Comparação do espectro FTIR-ATR da F9 com Neutronic com o espectro do extrato seco da mesma fórmula.