



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2018

**Ana Cristina dos
Santos Rodrigues**

**Desenvolvimento de Métodos de Análise Simples
para Otimizar o Doseamento dos Produtos Mistolin
em Lavandarias**



**Ana Cristina dos
Santos Rodrigues**

**Desenvolvimento de Métodos de Análise Simples
para Otimizar o Doseamento dos Produtos Mistolin
em Lavandarias**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação de André Simões Francisco, responsável pela Formulação na Mistolin Profissional.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. Doutor João António Batista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

orientadora

Prof.^a Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À minha família por todo o apoio incondicional durante todo o meu percurso académico que foi fundamental para o meu sucesso.

À Mistolin Profissional por me ter dado oportunidade de desenvolver este trabalho em especial à Eng. Maria do Carmo Castro e ao meu orientador Mestre André Francisco e a todos os colaboradores da Mistolin por me terem recebido bem e acompanhado no meu percurso na empresa.

À minha orientadora da Universidade de Aveiro Professora Doutora Maria Tereza Gomes pela disponibilidade e orientação na elaboração deste trabalho.

À Dr. Teresa Caldeira por ter disponibilizado o material e reagentes necessários e por toda a ajudada prestada.

Por fim, às minhas amigas Inês Aguiar e Micaela Capela por todo o apoio que me deram ao longo deste último ano e sobretudo pelo incentivo e confiança que me transmitiram.

palavras-chave

Mistolin, lavandaria, detergentes, kit de análise

resumo

A Mistolin Profissional é uma empresa que pertence ao MSTN Group, e é especializada na conceção e produção de soluções de higiene profissional. Esta empresa atua em várias áreas como a indústria agroalimentar, o setor HORECA, a lavagem de roupa, as superfícies, a higiene pessoal, e o sector de lavagem automóvel. Este trabalho encontra-se inserido na área de lavandaria.

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver kits de análise e medição de fácil e rápida utilização para avaliar alguns parâmetros determinantes no processo de lavandaria, para determinar se a quantidade de detergente usada está acima ou abaixo da quantidade ótima. Os parâmetros que se pretenderam avaliar são: a dureza da água de abastecimento, uma vez que esta determina à priori a quantidade de detergente a utilizar; o poder quelante no meio de lavagem, para verificar se a quantidade de detergente utilizado foi adequada; o ferro no meio de lavagem, visto que quantidades excessivas deste podem causar manchas na roupa e indiciar corrosão nos canos ou na máquina; cloro, peróxido de hidrogénio, ácido peracético e sulfitos nas águas de enxaguamento são essenciais para controlar o doseamento dos branqueadores.

Para este efeito, partiu-se da caracterização das diversas etapas do processo de lavagem e dos detergentes de lavandaria da Mistolin Profissional, para determinar quais os parâmetros analíticos que deveriam ser analisados ao longo do processo de lavagem. Os kits de análise devem ser desenvolvidos de maneira a que possam ser usados pelos comerciais da Mistolin, sem formação química especializada, e utilizados no local. Após este estudo optou-se por basear os kits em métodos volumétricos, com deteção por mudança de cor ou comparação da mesma, usando conta-gotas por uma questão de simplicidade e custo. Começou-se por determinar o volume da gota, as gamas de medição de interesse e a sensibilidade necessária para cada analito, que levaram posteriormente ao estabelecimento das concentrações dos titulantes e do volume de amostra mais adequados.

Por fim, os kits foram testados com amostras reais, de modo a validar a eficácia dos mesmos. Não houve diferenças significativas entre o valor obtido por volumetria tradicional e o valor experimental obtido através da utilização do kit. Foi também realizado um estudo de mercado onde se analisaram as alternativas já existentes no mercado e se realizou uma análise de custos aos kits desenvolvidos, verificando-se que a utilização dos kits desenvolvidos apresenta uma vantagem económica para a empresa.

keywords

Mistolin, laundry, detergents, analysis kit

abstract

Mistolin Professional is a company owned by MSTN Group focused in the production of professional hygiene solutions. This company operates in several areas such as the agri-food industry, the HORECA sector, laundry, surfaces, personal hygiene, and in the car wash sector. The present work is related to the laundry area.

The aim of this work was to develop fast and simple analytical methods, based on measurement kits, to evaluate the analytical parameters determinant to evaluate if the amount of detergent used in the laundry process is above or below the optimum value. The evaluated parameters begin with the hardness of the water supply, since it gives the first indication of the amount of detergent, that should be used. Then, the chelating power in the washing liquid, will confirm if the amount of the used detergent was appropriate. The iron content found in the washing liquid can cause stains on the laundry and is needed to alert for pipe or machine corrosion. Chlorine, hydrogen peroxide, peracetic acid and sulfites in the rinsing water are essential to control the dosing of the bleaching agents.

The characterization of the washing process steps and of the laundry detergents of Mistolin Professional, are necessary to determine which analysis should be performed along the washing cycle. The analytical kits should be designed to be used by commercial Mistolin agents, without chemical training, and performed in the laundry shops. Simplicity of volumetric methods, based on droplet counting and colour change or colour comparison, dictated its selection. Initially, the volume of the drop, and the ranges of measurement of interest and the required sensitivity needed to be established for each analyte. These figures of merit commanded the establishment of the concentrations of the titrants and the volume of sample to be used in the tests.

Finally, the kits were tested on real samples to validate their effectiveness. There were no significant differences between the value obtained by traditional volumetric analyses and the experimental value obtained using the kit. A market study allowed to compare the developed methods with the alternatives available in the market and showed that the use of the developed kits represents an economic advantage for the company.

Índice Geral

Índice Geral	i
Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas	iv
Lista de Acrónimos	v
Objetivo	1
1. Introdução	2
1.1. Mistolin.....	2
1.2. Lavandaria	3
1.2.1. Processo de Remoção de Nódoas	3
1.2.2. Processo de Lavagem	4
1.2.3. “Sinner Circle”.....	5
1.2.4. Tipos de Sujidade	6
1.3. Detergentes	7
1.3.1. Solvente	8
1.3.2. Tensioativos	8
1.3.3. Quelantes	11
1.3.4. Agentes Alcalinos	12
1.3.5. Agentes branqueadores	12
1.3.5.1. Peróxido de Hidrogénio.....	13
1.3.5.2. Hipoclorito de Sódio.....	13
1.3.6. Branqueadores Óticos	14
1.3.7. Fragrâncias.....	14
1.4. Produtos de Lavandaria Mistolin.....	14
2. Métodos Analíticos	18
2.1. Dureza da Água	18
2.2. Poder Quelante	20
2.3. Ferro	21
2.4. Cloro	22
2.5. Peróxido de Hidrogénio.....	23
2.6. Ácido Peracético.....	23
2.7. Sulfitos.....	24
3. Kits Comerciais.....	26

3.1. Dureza da Água	26
3.2. Poder Quelante	27
3.3. Ferro	27
3.4. Cloro	28
3.5. Peróxido de Hidrogénio	29
3.6. Ácido Peracético	29
3.7. Sulfitos	30
4. Resultados	31
4.1. Desenvolvimento dos Kits	31
4.1.1. Determinação do Volume da Gota	31
4.1.2. Determinação da Gama de Medição	32
4.1.3. Composição dos kits	37
4.1.3.1. Kit de Teste Conta-Gotas	38
4.1.3.2. Kit de Teste por Comparação de Cores	41
4.2. Validação dos Kits	41
4.3. Análise de Custos	47
4.4. Estojos dos kits	49
4.5. Vantagens do Estojos	50
5. Conclusão	51
Referências	53
Anexo A – Procedimento Preparação de Soluções	57
Anexo B – Procedimento Passo-a-passo	60

Índice de Figuras

Figura 1. Diferentes passos do processo de remoção de nódos a) Superfície dos tecidos com nódos. b) Molha e penetração do líquido de lavagem e dos detergentes nas nódos. c) Adsorção dos tensoativos na superfície das nódos. d) Estabilização das nódos no seio do líquido. e) Adsorção de tensoativos na superfície dos tecidos. [4]	4
Figura 2. Representação esquemática do “Sinner Circle”	6
Figura 3. Ilustração esquemática de um tensoativo [13].	9
Figura 4. Representação esquemática da deposição de tensoativos na superfície de um líquido em contacto com o ar. Adaptada da referência [13].	9
Figura 5. Representação esquemática de uma micela. Adaptada da referência [13] ...	10
Figura 6. Molécula de EDTA complexada através das seis posições de coordenação [28].	19
Figura 7. Complexo formado entre uma molécula de ferro e três moléculas de 1,10 fenantrolina.	21
Figura 8. Fotografia da cor obtida para cada solução de ferro.	41

Índice de Tabelas

Tabela 1. Resultados obtidos na determinação do volume de uma gotas.....	31
Tabela 2. Concentração de cloro livre em ppm de Cl_2 no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.	34
Tabela 3. Concentração de peróxido de hidrogénio em ppm de H_2O_2 no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.....	35
Tabela 4. Concentração de peróxido de hidrogénio em ppm de H_2O_2 e ácido peracético em ppm de PAA no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.....	36
Tabela 5. Concentração de sulfitos em ppm de SO_3^{2-} no final do 2º enxaguamento e 3º enxaguamento.....	37
Tabela 6. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 98,9 ppm de CaCO_3 e respetiva concentração de CaCO_3 em ppm.	42
Tabela 7. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 10,2 ppm de NTA e respetiva concentração de NTA em ppm.....	43
Tabela 8. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 19,9 ppm de Cl_2 e respetiva concentração de Cl_2 em ppm.	44
Tabela 9. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 34,3 ppm de H_2O_2 e respetiva concentração de H_2O_2 em ppm.	45
Tabela 10. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 22,0 ppm de PAA e respetiva concentração de PAA em ppm.	45
Tabela 11. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 178 ppm de SO_3^{2-} e respetiva concentração de SO_3^{2-} em ppm.....	46

Lista de Acrónimos

CMC – Concentração micelar crítica

EDTA – Ácido etilenodiamina tetra-acético

HORECA – Hotéis, Restaurantes e Cafés

IPSS – Instituições particulares de solidariedade social

ISO – International Organization for Standardization (Organização de Normalização Internacional)

NTA – Ácido nitriloacético

OHSAS – Occupational Health and Safety Assessment Series (Série de Avaliação de Segurança e Saúde Ocupacional)

PAA – Ácido Peracético

SA – Social Accountability (Responsabilidade Social)

Objetivo

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de métodos de análise e medição com aplicação em lavandarias, através do desenvolvimento de kits de fácil e rápida utilização que possam ser utilizados no local. Estes kits têm como finalidade a determinação da concentração de alguns parâmetros determinantes no processo de lavagem, como a dureza da água da água de abastecimento, poder quelante, ferro, cloro, peróxido de hidrogénio, ácido peracético e sulfitos, com o objetivo de controlar e otimizar o doseamento dos detergentes.

1. Introdução

1.1. Mistolin

A Mistolin Company foi fundada em 1992 e situa-se na zona industrial de Vagos. Esta empresa insere-se no mercado de conceção e produção de soluções de higiene e bem-estar e é especializada na produção de detergentes líquidos, atuando em duas grandes áreas, doméstica e profissional [1].

Em 2001, foi criado o MSTN Group, este surgiu como resultado de uma estratégia de crescimento, proporcionando uma multiplicidade de ofertas. Este reúne um conjunto de empresas ao serviço do próprio grupo, ou de empresas parceiras, e é responsável pela gestão das participações da empresa, encontrando-se categorizado em sete diferentes áreas, tanto a nível nacional como internacional. Destas áreas fazem parte a indústria química, a indústria alimentar, a assistência técnica, o comércio especializado, os serviços, a comercialização e ainda investimentos financeiros [1].

A Mistolin Profissional foi criada em 2004 com o objetivo de se especializar apenas na conceção e produção de soluções de higiene profissional [2]. A Mistolin tem hoje soluções para a área doméstica como, desengordurantes, produtos de limpeza geral, de pavimentos, para lavagem de loiça, da casa de banho, de roupa e ainda gama auto. Na área profissional tem soluções para a indústria agroalimentar, para o setor HORECA, para lavandarias, para superfícies, de higiene pessoal, e para o sector de manutenção e limpeza automóvel [1].

O sucesso da Mistolin está intrinsecamente relacionado com uma política de inovação, uma equipa bastante empenhada e ainda com o facto de se manterem atentos às tendências do mercado. A Mistolin mantém o seu foco muito centrado no cliente tentando sempre satisfazer as suas necessidades, apresentando assim uma diversidade de produtos e serviços associados a uma ótima relação qualidade/preço [3].

O grupo empresarial MSTN é 100% português e de cariz familiar. Através de uma aposta numa política de internacionalização encontra-se presente, direta ou indiretamente, em Portugal, Espanha, Angola, Moçambique, Cabo Verde, Marrocos, Argélia, Tailândia e China [1].

A unidade de produção tem cerca de 10.800 m² cobertos, tendo uma capacidade média anual de produção de 10.000.000 kg de detergentes e 6.000.000 unidades de embalagens.

Resultado da política de melhoria contínua a Mistolin é certificada pelas mais exigentes normas internacionais, atuando segundo as normas e sistemas de Gestão de Qualidade, Ambiente, Segurança e Saúde no Trabalho e Responsabilidade Social possuindo as certificações de acordo com o SGS (“Société Générale de Surveillance”): ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001 e SA 8000 [1] [3].

1.2. Lavandaria

O serviço de lavandaria é um setor muito importante em várias serviços e áreas de negócio como é o caso de hospitais, IPSS, hotéis, restaurantes entre outros. É responsável pelo processamento e distribuição da roupa em perfeitas condições de higiene e conservação de um modo economicamente viável, a tempo e com os padrões de qualidade pré-definidos. Para que tal seja cumprido é necessário ter em conta os vários parâmetros que influenciam a eficácia da lavagem, sendo estes o detergente, a temperatura, o tempo e a ação mecânica.

1.2.1. Processo de Remoção de Nódos

A lavagem e limpeza em meio aquoso é um processo complexo envolvendo inúmeras interações físicas e químicas. A natureza das nódos bem como a qualidade da água e a natureza das fibras são determinantes no processo [4].

A água possui um papel importante constituindo o meio de transporte para as substâncias ativas do detergente e para as nódos, após a sua remoção, assim como o de molhar e penetrar nos tecidos. Esta apresenta uma tensão superficial muito elevada, quando comparada com outros solventes, sendo que, de maneira a obter um comportamento humectante mais efetivo, esta deve ser reduzida. Para tal, utilizam-se tensoativos, cujas propriedades como agentes ativos permitem a redução da tensão superficial da água [4].

O processo de lavagem inicia-se com a molha e penetração do líquido de lavagem e dos detergentes nas nódos. A molha é facilitada pela presença de tensoativos no detergente que facilitaram a sua adsorção pela superfície das nódos contribuindo assim para a remoção de gordura e óleo. Quando removidas da superfície, as nódos devem ser estabilizadas no seio do líquido de lavagem de maneira a que não se depositem novamente no tecido. Esta estabilização é obtida através da emulsificação e dispersão das nódos.

Por último, no processo de lavagem, dá-se a adsorção de tensoativos sob a superfície das fibras para aumentar a suavidade dos tecidos e prevenir a interação entre estes e futuras nódoas. Os passos explicitados anteriormente podem ser esquematicamente traduzidos pela

Figura 1 [4].

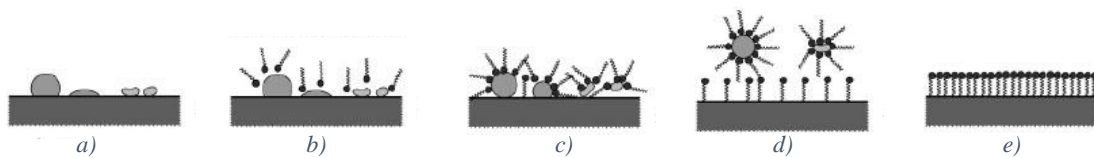


Figura 1. Diferentes passos do processo de remoção de nódoas a) Superfície dos tecidos com nódoas. b) Molha e penetração do líquido de lavagem e dos detergentes nas nódoas. c) Adsorção dos tensoativos na superfície das nódoas. d) Estabilização das nódoas no seio do líquido. e) Adsorção de tensoativos na superfície dos tecidos. [4]

1.2.2. Processo de Lavagem

O processo de lavagem inicia-se com a escolha adequada do programa. O processo de lavagem consiste numa relação de instruções detalhadas que determinam as características físico-químicas da lavagem e que terão de ser adaptados de acordo com a máquina, dureza da água, nível de sujidade e tipo de tecido. O doseamento do detergente, amaciador e branqueador é feito com o auxílio de um sistema de doseamento automático de maneira a facilitar o trabalho dos operadores da lavandaria.

Um processo de lavagem é um processo composto por várias etapas. A primeira é denominada de molha, na qual, é eliminada a sujidade solta. Nesta etapa é utilizada água a uma temperatura baixa, sem detergente, podendo esta demorar entre 2-4 minutos. De seguida, virá a pré-lavagem, onde são eliminadas a maioria das nódoas (ex.: amido, albumina). Utiliza-se água a uma temperatura entre 30 °C e 45°C e um detergente alcalino e/ou neutro. Esta etapa é imprescindível para sujidades que se fixariam se fossem lavadas diretamente a alta temperatura. O tempo pode oscilar entre 5-10 minutos. Após a etapa da pré-lavagem segue-se a lavagem. Esta é a fase principal do processo de lavagem, uma vez que se eliminam a fundo nódoas, como é o caso das sujidades de gorduras, e se higienizam os tecidos. Utiliza água entre 40 °C a 80 °C e um detergente alcalino e/ou neutro. No caso em que se faz uma termodesinfecção com oxigénio ativo utilizam-se temperaturas entre os 80 °C e 90°C. O tempo pode oscilar de 10 minutos a 20 minutos. Posteriormente, dá-se o passo de branqueamento, pretendendo-se, nesta fase, eliminar as

nódoas de corantes através de um processo de oxidação. Utiliza-se água a uma temperatura entre 40 °C e 60 °C com hipoclorito e água entre 60 °C e 80 °C com peróxido de hidrogénio. Pode ser realizada juntamente com a etapa da lavagem, mais usual, poupando-se assim tempo e energia e reduzindo-se o ataque à fibra. No entanto, no caso em que ocorre como fase independente apresenta uma maior eficácia. O passo que se segue é o enxaguamento, que comporta várias fases e cuja importância é igual ou superior à da lavagem em si, uma vez que a máxima conservação da roupa se encontra dependente do mesmo. O enxaguamento, destina-se assim à eliminação parcial dos detergentes e da água suja retida pela roupa. Nesta fase, realiza-se o arrefecimento da roupa utilizando-se água fria em grande quantidade, sendo que entre as várias etapas de enxaguamento ocorrem as pré-centrifugações que se realizam entre um enxaguamento e outro, tendo como objetivo eliminar a alcalinidade da roupa. A utilização de pré-centrifugações prende-se com o facto de estar comprovado que se elimina mais alcalinidade numa pré-centrifugação, do que fazendo mais enxaguamentos. Durante o enxaguamento dá-se a neutralização, etapa na qual é removido o excesso de cloro, uma vez que este tem tendência a amarelecer a roupa, especialmente a temperaturas elevadas da secagem. Convém ainda referir que os tecidos estão em contacto com a pele e o seu pH deve ser próximo do pH da pele (5,5 - 6,0). De seguida, dá-se o amaciamento, cuja função é não só perfumar a roupa, como também lubrificar as fibras para que possam recuperar a sua orientação, facilitando assim a secagem e evitando a existência de rugas. Este ajuda ainda a eliminar a eletricidade estática e evita o desgaste precoce. Por fim dá-se uma centrifugação final, na qual a roupa é centrifugada para que fique com um grau de humidade ótimo para o processo posterior. O grau de humidade deve ser o correto, uma vez que, se for elevado, será necessário a utilização de processos de secagem mais longos, enquanto que se a humidade residual for baixa, provoca problemas nas calandras e/ou dobradoras. O tempo pode oscilar entre 8 minutos e 10 minutos dependendo da temperatura e do tipo de roupa que se está a secar [5].

1.2.3. “Sinner Circle”

O sucesso da lavagem depende de quatro fatores, ação química, ação mecânica, tempo e temperatura. Estes quatro fatores são conhecidos como “*Sinner Circle*” e são representados, esquematicamente, em forma de círculo, como é possível observar na *Figura 2* [4].

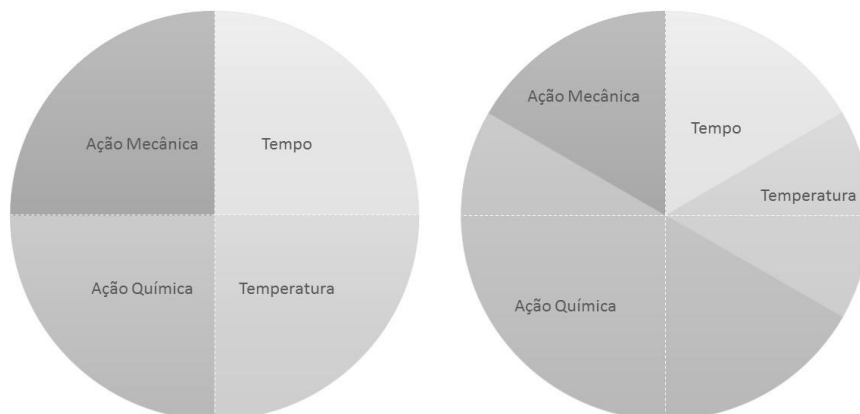


Figura 2. Representação esquemática do “Sinner Circle”.

A ação química refere-se à concentração de detergentes e tipo de detergentes utilizados, sendo este um parâmetro de elevada importância, uma vez que o detergente é o elemento responsável pela lavagem e desinfecção dos tecidos. O tempo refere-se ao período em que o detergente está em contacto com os tecidos e atua na remoção de nódoas. A temperatura é referente à temperatura da água e afeta a eficiência dos detergentes, na medida em que o aumento da temperatura da água de lavagem leva a um aumento da velocidade da maioria das reações químicas que ocorrem no meio de lavagem, facilitando assim a remoção das nódoas. Por último, a ação mecânica está diretamente ligada aos movimentos que os tecidos experimentam dentro da máquina de lavar.

O intuito do círculo da Figura 2 é o de mostrar que a redução de um fator pode ser compensada pelos outros três. No entanto, é importante entender que a limpeza pode ser melhorada por combinações inteligentes destes quatro fatores [4].

1.2.4. Tipos de Sujidade

O desempenho do detergente depende de interações específicas entre os componentes das nódoas e do detergente.

As sujidades podem ser agrupadas de várias maneiras, no entanto sob o ponto de vista da lavandaria a mais adequada é de acordo com as suas propriedades químicas, sendo estas, particuladas, nódoas oxidáveis, proteicas e gorduras e óleos [4].

As nódoas particuladas consistem em materiais solúveis em água como é o caso do açúcar, sais inorgânicos, ureia e transpiração, assim como partículas sólidas como cinza, carbonatos, silicatos, entre outros. Este tipo de sujidades responde bem à ação mecânica sendo assim de fácil remoção [4] [6].

Outro grande grupo de substâncias são as gorduras e óleos, contando-se entre as mais frequentes a gordura animal, gordura vegetal, sebo, óleo mineral e graxa. Estas são facilmente removidas a altas temperaturas, com tensoativos não iônicos e sob condições alcalinas. Em condições alcalinas os lípidos são clivados em monómeros sendo emulsificadas de forma mais simples pelos tensoativos [4] [6].

As sujidades proteicas como o sangue, relva, ovo, leite e queratina são outro grupo, sendo que este tipo de nódoas requer a ação de enzimas para as quebrar em partes mais pequenas antes da remoção por tensoativos [4] [6].

Outro tipo de nódoas são as oxidáveis, como o vinho, café, sumo de fruta e nódoas de vegetais. Estas só podem ser removidas através de reações químicas. Uma vez que são produzidas por compostos cromóforos naturais, requerem a utilização de agentes branqueadores. Estes promovem a sua oxidação química eliminando assim a cor [4] [6].

1.3. Detergentes

Hoje em dia existe um vasto número de detergentes de lavandaria diferentes disponíveis no mercado. Os consumidores tornaram-se mais exigentes e procuram uma maior customização. As empresas adaptaram-se a estas novas necessidades dos consumidores e através de uma variedade de formulações tentaram satisfazer essas mesmas necessidades. Existem diversas formulações distintas devido às diferenças nos hábitos, condições de lavagem e preferências dos consumidores [7].

Os detergentes de lavandaria são formulados para fornecer limpeza, o que inclui a remoção de nódoas e manchas bem como providenciar brancura e brilho. Adicionalmente, muitos detergentes podem fornecer benefícios adicionais como amaciamento dos tecidos, agentes anti transferência de cor, proteção das fibras e ainda desinfecção [7]. Devido a estes complexos benefícios, um detergente de lavandaria pode ser constituído por inúmeros componentes, de seguida vão ser apresentados os componentes principais de um detergente de lavandaria.

1.3.1. Solvente

A seleção do solvente adequado para a formulação de um detergente depende da natureza do composto ativo presente no mesmo, bem como da aplicação e do custo. O solvente mais comumente utilizado na formulação de detergentes é a água, podendo constituir cerca de 50 a 90 % do detergente. A utilização de água como solvente torna os detergentes menos tóxicos, mais amigos do ambiente, mais baratos e compatíveis com um maior número de superfícies. No entanto, em casos em que o composto ativo tem baixa solubilidade em água é necessário adicionar um co-solvente, que tem como objetivo aumentar a solubilidade do composto ativo na solução e assim permitir a sua dissolução [7].

A água utilizada na formulação de detergentes é água desmineralizada. Esta é uma água em que todos, ou praticamente todos, os sais minerais e íons foram removidos, nomeadamente o cálcio, magnésio, sódio, ferro, cloro, sulfato, nitrato e bicarbonato. A água desmineralizada pode ser obtida a partir de permuta iónica, por osmose inversa ou processos de evaporação/condensação da água da rede pública.

1.3.2. Tensioativos

Os tensioativos são a substância presente na formulação de um detergente com o papel mais importante. Normalmente utilizam-se combinações de vários tensioativos devido às suas funcionalidades distintas. Estes devem promover três processos diferentes, melhorar a capacidade de molha da água, remover a sujidade particulada durante o processo de lavagem e emulsificar, solubilizar e suspender gorduras e partículas no meio de lavagem [8].

Tensioativos são substâncias com carácter anfifílico, ou seja, moléculas que apresentam uma parte apolar e uma polar, *Figura 3*. A cabeça polar é constituída por moléculas hidrofílicas que podem ser íons ou grupos polares. A cauda apolar é constituída por cadeias de hidrocarbonetos, cadeias de fluorocarbonetos e combinações de cadeias de hidrocarbonetos e fluorocarbonetos [9-12]. São substâncias orgânicas capazes de diminuir significativamente a tensão superficial e alterar as propriedades interfaciais, devido ao seu carácter anfifílico e capacidade de se organizarem sob a forma de micelas ou bicamadas [9] [13].



Figura 3. Ilustração esquemática de um tensoativo [13].

As forças atrativas entre moléculas no seio de um líquido são uniformes. No entanto, as moléculas à superfície do líquido não são capazes de formar interações uniformes porque as moléculas do lado do gás são muito espaçadas e as interações moleculares são maioritariamente entre as moléculas à superfície e as moléculas do interior do líquido. Desta forma, as moléculas à superfície do líquido têm maior energia potencial livre do que as moléculas no seio do fluido. Este excesso de energia livre por unidade de área que existe nas moléculas da superfície é definido como tensão superficial [9] [10].

Ao adicionar tensoativo a um sistema, o grupo com pouca afinidade para o solvente, grupo hidrofóbico, pode distorcer a estrutura do mesmo, aumentando a energia livre do sistema. Como resultado desta alteração a energia livre do sistema aumenta e, com o objetivo de contrariar esta alteração, o sistema responde de maneira a diminuir o contacto entre o grupo hidrofóbico e o solvente. Desta forma, as moléculas de tensoativo movem-se em direção à interface de maneira a que a cauda apolar se oriente para a superfície menos polar enquanto a cabeça polar se orienta para a fase mais polar. Assim, a superfície do líquido fica coberta por uma fina camada de moléculas de tensoativo tornando-se apolar de um dos lados e polar do outro. Deste modo, a tensão superficial diminui, visto que as duas fases em contacto são semelhantes e as interações desenvolvidas são mais fortes do que as interações entre moléculas polares e apolares. Na *Figura 4* encontra-se representado o fenómeno explicado anteriormente [13].

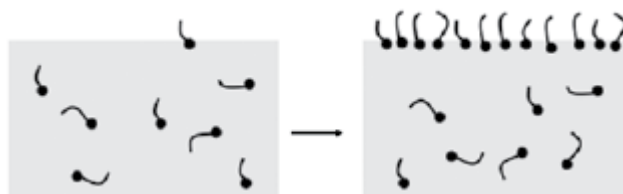


Figura 4. Representação esquemática da deposição de tensoativos na superfície de um líquido em contacto com o ar. Adaptada da referência [13].

A partir de uma certa concentração, designada por concentração micelar crítica (CMC), a superfície do líquido fica saturada, as moléculas de tensoativo agregam-se formando micelas e a tensão superficial não diminui mais, permanecendo constante. Na *Figura 5* encontra-se representada uma imagem esquemática de uma micela [13].



Figura 5. Representação esquemática de uma micela. Adaptada da referência [13]

Os tensoativos agregam-se em micelas de maneira a que as partes apolares do detergente se orientam para o interior da mesma, interagindo com as substâncias hidrofóbicas, enquanto a extremidade polar fica orientada para fora, interagindo com a água. Esta é uma característica dos tensoativos importante nos detergentes para o processo de remoção de nódoas [9].

Os tensoativos são geralmente classificados em quatro grupos, de acordo com o tipo de dissociação que sofrem em água. Sendo classificados como aniónicos, catiónicos, não iónicos e zwitteriónicos.

Tensoativos aniónicos são moléculas que quando se dissolvem em água adquirem carga negativa. Estes podem ser classificados de acordo com o grupo polar, sendo estes carboxilatos (RCOO^-), sulfonatos (RSO_3^-), sulfatos (ROSO_3^-) e fosfatos ($\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^-$) [10]. Atualmente são o grupo de tensoativos mais utilizados devido à facilidade e ao baixo custo de produção [10] [13]. Estes tensoativos, para além de terem a capacidade de emulsificar nódoas de gorduras em solução, podem remover nódoas de superfícies, visto que, a sua cabeça carregada negativamente é repelida pela maioria das superfícies. A maioria dos tensoativos aniónicos produz elevada quantidade de espuma o que é uma característica desejável na maioria das aplicações de limpeza, mas pode restringir o uso em áreas onde a espuma é um problema [9].

Os tensoativos catiónicos apresentam carga positiva na parte hidrofílica da molécula. Na vasta maioria destes tensoativos o catião contém nitrogénio, como sais de amónio quaternários (NR_4^+) [9] [13]. Estes apresentam baixa solubilidade em água uma vez que o nitrogénio é mais eletronegativo que o carbono e atrai parcialmente os eletrões envolvidos na ligação para si. Como esses eletrões apresentam carga negativa neutralizam

parcialmente o efeito da carga positiva do tensoativo, reduzindo assim a polaridade da região polar do tensoativo. No entanto, como a maioria das superfícies dos tecidos tem carga negativa, os tensoativos catiónicos têm uma afinidade natural para os tecidos e podem adsorver na sua superfície. O grupo carregado positivamente auxilia na deposição do tensoativo no tecido e a dupla cauda fornece a lubrificação e a sensação ao toque desejada pelos consumidores [9]. Sendo assim, o maior mercado para este tipo de tensoativos é como ingrediente ativo no fabrico de amaciadores.

Tensoativos não-iônicos são tensoativos em que o grupo polar não tem carga. As unidades polares mais comuns são os grupos hidroxilo (ROH) e éter (ROR'), sendo que os tensoativos mais utilizados são os álcoois etoxilados $(R(OCH_2CH_2)_nOH)$. [10] Esta classe de tensoativos tem a vantagem de ser compatível com todos os outros tensoativos, ter um elevado poder de redução da tensão superficial. No entanto, tem baixo poder de limpeza o que faz com que sejam principalmente utilizados como agentes emulsionantes.

Tensoativos zwitteriônicos são moléculas duplamente carregadas, ou seja, apresentam uma carga positiva numa zona da molécula e uma carga negativa numa outra parte da molécula. Estes tensoativos apresentam uma forte dependência do pH da solução em que se encontram, comportando-se como tensoativos aniônicos em meio alcalino, pois a elevada concentração de iões hidroxilo neutraliza a carga positiva. Do mesmo modo, comportam-se como tensoativos catiónicos em meio ácido [8].

1.3.3. Quelantes

Os quelantes são o segundo constituinte mais importante na formulação de um detergente, apresentando um papel fundamental no decorrer do processo de lavagem, ao melhorarem a eficácia de lavagem dos tensoativos [8]. Estes têm como principal função formar quelatos, ou seja, complexos onde um ião metálico é envolvido por ligações covalentes com o agente quelante para diminuir a concentração de iões na água [4] [7]. Contudo, possuem também outras funções, como auxiliar os tensoativos na remoção de nódoas, aumentar a eficiência dos tensoativos e ainda dispersar e manter suspensas as partículas para que estas não se depositem novamente nos tecidos e nas fibras [8].

Sais ou catiões multivalentes estão quase sempre presentes nas nódoas ou na superfície das fibras dos tecidos e são responsáveis pela ligação química entre as nódoas e as fibras, sendo por isso imprescindível a sua remoção no processo de lavagem [4].

As substâncias utilizadas como quelantes nos detergentes são agentes complexantes como o trifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) ou ácido nitriloacético ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$) que através da complexação ou sequestração dos íons formam complexos solúveis [4] [8].

1.3.4. Agentes Alcalinos

Agentes alcalinos são utilizados na formulação de detergentes para melhorar a eficácia do processo de lavagem, uma vez que à medida que o pH do meio aumenta as fibras e as nódoas adquirem carga negativa, resultando assim, num aumento das repulsões entre as nódoas e as fibras, o que facilita a lavagem [4]. Quimicamente estas substâncias são consideradas bases, cuja reação com um ácido provoca a neutralização do mesmo. Os agentes alcalinos mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio [14].

1.3.5. Agentes branqueadores

A formulação de detergentes para a lavagem de roupa deve remover uma grande variedade de nódoas e manchas de diferentes tipos de tecidos sob diversas condições de lavagem. Muitas das nódoas e manchas são removidas principalmente pelos tensoativos, e enzimas. No entanto, nódoas de chá, café, vinho tinto e produtos derivados de frutas e vegetais não são removidas eficientemente por tensoativos e enzimas, uma vez que este tipo de nódoas interage fortemente com os tecidos [15].

O processo de branqueamento pode ocorrer através de mecanismos físicos, mecânicos ou químicos, sendo que no meio de lavagem todos estes processos podem ocorrer simultaneamente. Os mecanismos físicos e mecânicos são eficazes para a remoção de partículas e nódoas de gordura. O branqueamento químico envolve a degradação das partes coradas da molécula, através da perturbação dos sistemas conjugados envolvidos nos centros cromóforos, na superfície do tecido ou em solução [4] [15]. No entanto, o processo de branqueamento também pode ocorrer de maneira a que as nódoas e manchas se tornem mais solúveis ou polares através da degradação das moléculas em unidades mais pequenas ou introduzindo grupos solubilizantes nas moléculas das nódoas, facilitando assim a sua remoção [15].

A extensão do efeito do branqueamento depende de vários fatores, incluindo o tipo de branqueamento, o potencial de oxidação e concentração bem como do tempo de

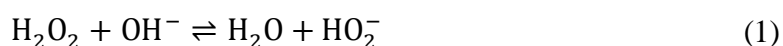
residência, da temperatura, do tipo de nódoas a serem branqueadas e da natureza dos tecidos [4].

Os dois processos mais utilizados no branqueamento oxidativo durante o processo de lavagem são o branqueamento com peróxido de hidrogénio e o branqueamento com hipoclorito. A sua aplicação depende do tipo de roupa [4] [8].

1.3.5.1. Peróxido de Hidrogénio

Os branqueadores à base de peróxido têm uma ação branqueadora em todos os tipos de tecidos [8].

O branqueamento mais utilizado na Europa e em muitas outras regiões do mundo é derivado do peróxido. O peróxido de hidrogénio é convertido, em meio alcalino, no anião intermediário do peróxido de hidrogénio, ião peridroxilo, de acordo com *equação 1* [4].



Quando dissolvido, o ião peridroxilo reage com as nódoas e manchas descolorando-as ou quebrando-as. A principal fonte de peróxidos é o perborato de sódio tetra hidratado que na sua forma cristalina contém o anião peroxodiborato. Este, em contacto com a água, hidrolisa formando peróxido de hidrogénio [4] [8].

A concentração do anião peridroxilo aumenta com o aumento do pH e da temperatura, tendo por isso uma menor eficiência a temperaturas inferiores a 60°C.

1.3.5.2. Hipoclorito de Sódio

O hipoclorito é utilizado para branquear a temperaturas baixas, onde o perborato de sódio não é tão eficaz. A sua principal fonte é uma solução aquosa de hipoclorito de sódio. Em meio alcalino o ácido hipocloroso é convertido no anião hipoclorito segundo a *equação 2*.



Uma das vantagens do hipoclorito, é o facto de este poder ser utilizado no ciclo de lavagem ou enxaguamento independentemente da temperatura. No entanto, devido à sua grande reatividade e extraordinário potencial de oxidação, pode causar problemas na coloração dos tecidos e apresenta menor estabilidade de armazenamento do que o peróxido de hidrogénio, uma vez que, o hipoclorito pode ser decomposto pela luz solar [4].

1.3.6. Branqueadores Óticos

A roupa branca depois de lavada apresenta um certo tom amarelado resultante da absorção parcial da radiação azul pelo tecido. Os branqueadores óticos funcionam contrariando este efeito. Estes são compostos químicos orgânicos que absorvem radiação na região ultravioleta do espectro (340-370 nm), e reemitem a maior parte da energia absorvida como luz violeta-azulada (raios violeta) na região visível entre 400 e 500 nm. O resultado é que os materiais aos quais são aplicados parecem, ao olho humano, menos amarelados, mais brilhantes e mais brancos [4] [6].

1.3.7. Fragrâncias

As fragrâncias têm como papel principal dar um odor agradável aos tecidos, mas também mascarar alguns odores provenientes do meio de lavagem e disfarçar o odor químico dos detergentes. Estas são misturas complexas de vários compostos orgânicos voláteis, desde hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, e aldeídos a terpenos, incluindo também extratos naturais ou óleos essenciais. A sua escolha depende de vários fatores, o cheiro, o custo, bem como a estabilidade química relativa aos restantes ingredientes da formulação do detergente, as propriedades dos tecidos a ser lavados e temperatura a que o detergente vai ser armazenado [4] [8] [15].

1.4. Produtos de Lavandaria Mistolin

A Mistolin Profissional na sua vertente de lavandaria dispõe de uma vasta gama de soluções para o tratamento de todo o tipo de tecidos. Com o objetivo de garantir as necessidades do cliente, a Mistolin Profissional tem vindo a desenvolver produtos que garantem a qualidade da lavagem, baixa taxa de rejeição, rentabilização dos consumos e

um baixo custo de lavagem. Nesta secção vão ser apresentados alguns dos produtos de lavandaria da Mistolin Profissional. [2]

LPL-R

O LPL-R é um detergente alcalino com um excelente poder sequestrante, especialmente desenvolvido para a pré-lavagem de roupa. Na sua formulação foram utilizados agentes sequestrantes de maneira a melhorar a capacidade de lavagem e evitar que a sujidade se deposite novamente na roupa. É um produto com excelente desempenho face a diferentes tipos de sujidade, especialmente manchas de alimentos e nódos de gordura. Pelo facto de possuir baixa viscosidade, este produto é uma solução ideal para sistemas de dosagem automática. É um líquido bege não viscoso, com um pH entre 12,0 e 13,0 e uma densidade relativa de $1,28 \pm 0,01$ composto por policarboxilatos (<5%), fosfonatos (<5%), ácido nitrilotriacético (<5%) e hidróxido de sódio [16].

LDL-35

O LDL-35 é um detergente líquido neutro, adequado para a lavagem automática de todo o tipo de roupa, formulado com branqueadores óticos de maneira a proporcionar à roupa uma brancura de longa duração, sendo suave com as fibras, não atacando as suas cores. É um líquido verde ligeiramente viscoso, com densidade relativa de $1,01 \pm 0,01$ e pH entre 6,0 e 7,0 composto por tensoativos não iónicos (15-30%), tensoativos aniónicos (<5%), branqueadores óticos e conservantes (Metilisotiazolinona e Metilcloroisotiazolinona) [17].

LLX-65

O LLX-65 é um branqueador com 9% de cloro ativo, indicado para o tratamento de roupa branca e cores fixas. A sua utilização deve ser sempre acompanhada de um detergente rico em tensoativos, de forma a maximizar o seu efeito. Pelo facto de possuir baixa viscosidade, este produto é uma solução ideal para sistemas de dosagem automática. É um líquido amarelado não viscoso, tem uma densidade relativa de $1,19 \pm 0,02$ e pH entre 12,5 e 14,0 e é composto por agentes de branqueamento à base de cloro (5-15%) e fosfonatos (<5%) [18].

LBL-O

O LBL-O é um produto branqueador baseado em peróxido de hidrogénio, desenvolvido para a lavagem de roupa de cor. Pode ser aplicado na lavagem de todos os tipos de tecidos, exceto nylon (poliamidas). Ao possuir baixa viscosidade, este produto é uma solução ideal para sistemas de dosagem automática. É um líquido incolor não viscoso, com pH entre 4,0 e 5,0 e densidade relativa de $1,14 \pm 0,01$ composto por agentes branqueadores à base de oxigénio (15-30%) e fosfonatos (<5%) [19].

LBO-D

O LBO-D é um produto branqueador baseado em ácido peracético, desenvolvido para a lavagem e desinfeção de roupa de cor. Pode ser aplicado na lavagem de todos os tipos de tecidos, à exceção do nylon (poliamidas). Uma vez que possui baixa viscosidade, é uma solução ideal para sistemas de dosagem automática. É um líquido incolor não viscoso, com pH entre 3,0 e 4,0 e densidade relativa de $1,10 \pm 0,01$ composto por agentes branqueadores à base de oxigénio (15-30 %) e fosfonatos (<5%) [20].

LAX-10

O LAX-10 é um amaciador concentrado formulado para a utilização em lavandarias profissionais, que trabalham com todo o tipo de roupa. Proporciona suavidade e aroma a todo o tipo de roupa e neutraliza resíduos químicos que possam subsistir no final da lavagem. Formulado de maneira a prevenir a ligação das fibras e a criação de eletricidade estática (especialmente em fibras sintéticas), facilitando a calandragem. Este produto apresenta 2 variantes em termos de cheiro LAA-10 amaciador azul de baixa viscosidade (perfume montanha) e LAF-10 amaciador verde de baixa viscosidade (perfume Fresh), com densidade de $1,00 \pm 0,01$ e pH entre 2,0 e 3,5 composto por tensoativos catiónicos (5-15%) e conservantes (Metilisotiazolinona e Metilcloroisotiazolinona) [21].

LAR-20

O LAR-20 é um amaciador concentrado extra perfumado para utilização em lavandarias profissionais, que trabalham com todo o tipo de roupa. Proporciona suavidade e aroma a todo o tipo de roupa e neutraliza resíduos de químicos que possam subsistir no final da lavagem. A sua formulação contém uma fragrância inovadora que confere frescura extra e duradoura aos tecidos, sendo indicado para tecidos com odores fortes. Este produto apresenta 2 variantes em termos de cheiro LAE-20N com cheiro a alfazema e o LAR-20 com cheiro a flores, com densidade de $1,00 \pm 0,05$ e pH entre 2,0 e 3,5 composto por tensoativos catiónicos e conservante (Metilisotiazolinona e Metilcloroisotiazolinona) [22].

2. Métodos Analíticos

As características da água na lavagem, bem como alguns compostos presentes no meio de lavagem constituído pela própria água, detergente, branqueador e amaciador influenciam as quantidades dos diferentes produtos Mistolin a usar em cada uma das etapas da lavagem. Assim, são necessários métodos analíticos para fazer a sua quantificação tanto quanto possível no próprio local.

A dureza da água influencia diretamente a quantidade de detergente a utilizar e terá que ser feita à priori na água de abastecimento. O poder quelante deve ser determinado no meio de lavagem de maneira a verificar se a quantidade de detergente adicionada está correta, uma vez que a quantidade de detergente adicionado deve ser suficiente para combater a dureza da água. Já o ferro, é regulado por legislação na água de abastecimento, mas poderá estar presente em quantidades elevadas no caso de canalizações ou máquinas em mau estado, com ferrugem, e terá que ser determinado no meio de lavagem antes que provoque manchas na roupa. Outros compostos, provenientes dos detergentes usados, terão que estar em quantidades controladas na água de enxaguamento. Estão nestas circunstâncias, o cloro, o peróxido de hidrogénio, o ácido peracético e os sulfitos. Caso a concentração de algum deles seja excessiva, a combinação ou quantidade de detergentes usada terá que ser alterada de modo a eliminar aquele que contém o composto em excesso.

2.1. Dureza da Água

A água dissolve inúmeros sais enquanto percorre o solo e as rochas, sendo os mais comuns o cálcio e o magnésio. Estes iões quando presentes na água de lavagem podem ter diferentes efeitos no processo de lavagem, podendo sofrer troca iónica, com os contra-íões dos tensoativos presentes na formulação dos detergentes ou ainda precipitar sob a forma de carbonatos (CaCO_3 ou MgCO_3). Estes precipitados podem provocar a formação de resíduos na roupa podendo também acumular-se na máquina de lavar, afetando negativamente a função das serpentinas de aquecimento e outros dos seus componentes [4].

A dureza da água é geralmente expressa em miligramas de carbonato de cálcio equivalente por litro. Segundo a Organização Mundial de Saúde, uma água é considerada

muito dura quando apresenta uma concentração em carbonato de cálcio superior a 180 mg·L⁻¹; dura com concentração entre 120 e 180 mg·L⁻¹, moderadamente dura entre 60-120 mg·L⁻¹ e macia quando o teor em carbonato de cálcio é inferior a 60 mg·L⁻¹ [23] [24].

Para a determinação da dureza da água vai ser utilizado um método de titulação complexométrico com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Esta titulação baseia-se no facto de o EDTA ser um ácido fraco que atua como ligante hexadentado (H₆Y²⁺), ou seja, pode complexar iões metálicos, uma vez que os quatro oxigénios e os dois nitrogénios têm pares de eletrões não partilhados, que podem formar ligações a metais através de seis posições de coordenação, como é possível verificar na *Figura 6* formando um composto coordenado [25-27].

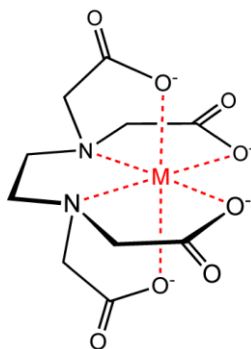
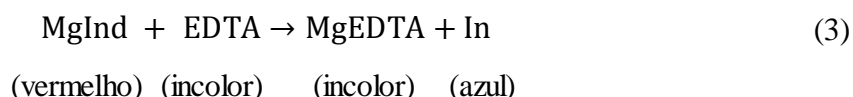


Figura 6. Molécula de EDTA complexada através das seis posições de coordenação [28].

O EDTA liga-se ao íon metálico através de ligações covalentes, mantendo o íon retido no seu interior, formando uma estrutura heterocíclica muito estável [27] [29].

A maneira mais comum de determinar o ponto termo deste tipo de titulações é utilizando um indicador complexométrico. Este tipo de indicadores mudam de cor quando se ligam a iões metálicos. O negro de Eriocrómo T é o indicador complexométrico mais utilizado em titulações complexométricas, uma vez que forma um complexo metálico fraco de cor vermelha com iões magnésio, de acordo com a *equação 3*.



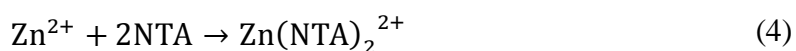
Desta forma, à medida que o EDTA é adicionado este começa por complexar os iões cálcio e em seguida os iões magnésio livres. Quando estes iões magnésio livres se esgotam os complexos fracos formados entre o magnésio e o indicador são quebrados,

uma vez que estes catiões formarem complexos mais estáveis com o EDTA. Assim, quando todos os complexos dos iões metálicos com o indicador são destruídos, a solução adquire a cor azul, cor do indicador livre. Esta mudança de cor está associada ao ponto termo da titulação. Este método é o método mais utilizado em laboratório e apresenta resultados extremamente precisos, visto que a concentração do EDTA e a estequiometria das reações que ocorrem durante a titulação são rigorosamente conhecidas. O pH da titulação deve ser tal que permita que a constante de formação do complexo ião-EDTA seja elevada e a cor do indicador livre seja distinta da cor do complexo metal-indicador. Esta titulação ocorre a um pH 10. Este pH manterá o EDTA maioritariamente na forma de Y^{4-} , visto que, nesta forma o EDTA tende a formar complexos com catiões do grupo dois [25] [27] [29] [30].

2.2. Poder Quelante

Os quelantes são também conhecidos como agentes sequestrantes, uma vez que têm como principal função complexar e inativar iões metálicos presentes na água que possam interagir com os tensoativos presentes nos detergentes. Desta forma, a determinação da quantidade de quelante livre é uma medida de controlo necessária. Se a quantidade for insuficiente este precisa de ser adicionado, caso haja um excesso a sua concentração deve ser ajustada.

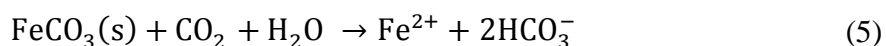
Nesta análise o poder quelante vai ser determinado como NTA livre. Este pode ser determinado através de uma titulação complexométrica com uma solução de concentração conhecida de zinco. Para assegurar resultados consistentes, o pH da solução deve ser controlado, utilizando-se para tal uma solução tampão pH 10 [31] [32]. A reação entre o ião zinco e o NTA encontra-se representada pela *equação 4*.



Inicialmente prepara-se uma solução de zinco com concentração rigorosamente conhecida, dissolvendo uma certa quantidade de zinco em água destilada. De seguida titula-se uma amostra de água contendo NTA com a solução de zinco previamente preparada utilizando como indicador Negro de Eriocrómo T [32].

2.3. Ferro

O ferro cria sérios problemas no abastecimento de água, uma vez que existe nos solos e em minerais como óxidos de ferro insolúveis e sulfureto de ferro. Uma vez que as águas subterrâneas contêm significativas quantidades de dióxido de carbono, uma certa quantidade de carbonato de ferro pode ser dissolvido e reagir segundo a equação 5.



Na presença de oxigénio o ião ferro (II) pode ser oxidado a ferro (III), pode hidrolisar e formar um composto vermelho, óxido de ferro hidratado insolúvel o que pode provocar manchas amarelas nos tecidos.

A quantidade de ferro permitida por lei na água da rede pública é de $0,200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ segundo o Decreto de Lei nº 306/2007 de 27 de agosto. Apesar deste valor não ser prejudicial à lavagem o desgaste da máquina e canalizações enferrujadas podem provocar um aumento do ferro no meio de lavagem. Assim a sua determinação é essencial para um bom controlo da lavagem.

Um dos métodos para a determinação de ferro é o método colorimétrico com fenantrolina. Este é preferível ao método com 2,2' – bipyridina na determinação do ferro, uma vez que o método com 1,10 – fenantrolina resulta em cores mais intensas para uma mesma concentração de ferro, não sofre interferência com a maioria dos iões mais comuns, tem maior sensibilidade, o complexo formado é estável durante seis meses e não há necessidade de regular o pH num intervalo apertado [33].

O ferro (II) forma um complexo vermelho com o composto 1,10 fenantrolina em solução. Três moléculas de fenantrolina ligam-se a um ião de ferro formando um complexo, como é possível observar na *Figura 7*.

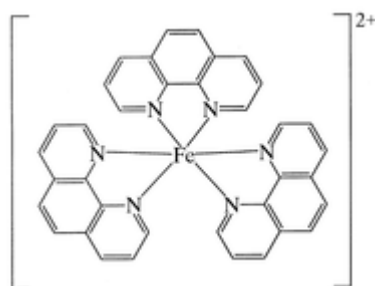
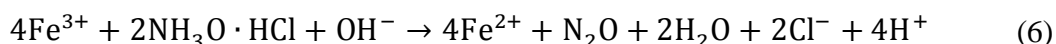


Figura 7. Complexo formado entre uma molécula de ferro e três moléculas de 1,10 fenantrolina.

Esta reação pode ser utilizada para a análise quantitativa de concentrações baixas de ferro (II) em solução, utilizando-se um método comparativo de cores, visto que quanto maior a concentração de ferro mais forte será a cor da solução. Uma vez que o Fe^{2+} é facilmente oxidado a Fe^{3+} pelo oxigênio presente no ar, antes da formação do complexo deve ser assegurado que todo o ferro esteja na forma de Fe^{2+} . Para tal é utilizada uma solução de cloreto de hidroxilamônio, segundo a equação 6 [33-35].



Para eliminar a interferência do cobre o pH deve ser ajustando entre 2,5 e 4. É preferível que o pH dos padrões seja o mesmo da amostra desta forma o pH final foi ajustado no intervalo entre 3 e 4 [33].

2.4. Cloro

A principal função do cloro na formulação de um detergente é a desinfecção e branqueamento dos tecidos. No entanto, o cloro deve ser totalmente removido na fase de enxaguamento, uma vez que no processo de secagem a presença de cloro pode amarelecer os tecidos. Deste modo, a determinação da concentração de cloro residual na água de saída é fundamental para perceber se o enxaguamento está a ser eficaz [4].

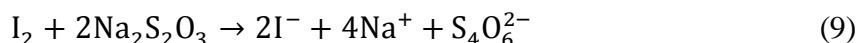
A titulação iodométrica do cloro ativo é um dos métodos que permite determinar a quantidade de cloro na água. O cloro reage com o iodeto de potássio segundo a equação 7 libertando quantidades estequiométricas de iodo [36] [37].



O iodo pode ser titulado com uma solução de tiosulfato de sódio, sendo geralmente utilizado um indicador à base de amido.



(incolor) (azul)



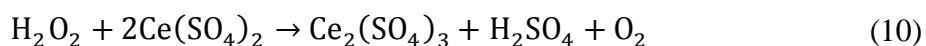
O ponto final da titulação é detetado quando a cor azul do complexo amido-iodo desaparece. O indicador não deve ser adicionado no início da titulação, uma vez que, o complexo amilose-iodo é pouco solúvel em água, devido à grande quantidade de iodo presente no início da titulação poderia resultar numa lenta dissociação do complexo amido-iodo. Por outro lado, as titulações iodométricas são realizadas em meio ácido, e o amido hidrolisa-se em meio ácido. Para evitar estes problemas o amido deve ser adicionado perto do ponto de equivalência [37].

Para evitar a interferência de iões nitrito, ferro ou manganésio, a determinação é usualmente realizada em ácido acético a um pH entre 3 e 4 [37].

2.5. Peróxido de Hidrogénio

O oxigénio é utilizado como branqueador em detergentes sob a forma de peróxido de hidrogénio. Para assegurar uma eficiente lavagem é necessário acompanhar a sua composição ao longo da lavagem [4].

O peróxido de hidrogénio pode ser determinado por titulação iodométrica da mesma forma que o cloro, mas por razões que serão explicadas na secção 2.6. O método escolhido para a determinação de peróxido de hidrogénio em água foi a titulação redox com sulfato de cério (IV), utilizando como indicador uma solução indicadora de ferroína, *equação 10* [37] [38].



Esta reacção só pode ser utilizada em meio ácido, com concentrações de 0,5 M ou superiores, de maneira a que os hidróxidos de cério não precipitem [37].

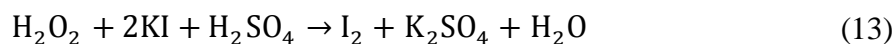
2.6. Ácido Peracético

O ácido peracético é amplamente utilizado como desinfetante e é produzido pela reacção entre o ácido acético e o peróxido de hidrogénio, segundo a *equação 11*. Esta reacção é reversível o que resulta num equilíbrio entre produtos e reagentes, o que significa que há sempre quantidades significativas de todas as espécies quando o equilíbrio é atingido [39] [40].

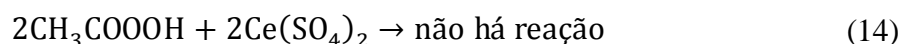


Além disso o detergente da Mistolin Profissional que contém ácido peracético, LBO-D, contém também peróxido de hidrogénio.

A abordagem mais comum para a determinação da concentração de soluções de ácido peracético seria a titulação iodométrica. Nesta, um oxidante, o ácido peracético, oxida o iodeto a iodo, e de seguida o iodo formado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio na presença de um indicador com amido, *equação 12*. No entanto o peróxido de hidrogénio é também ele um oxidante capaz de oxidar o iodeto a iodo, *equação 13* [38].



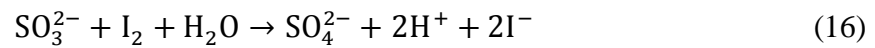
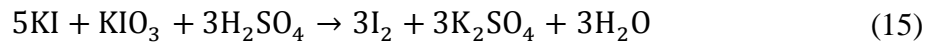
Deste modo, o peróxido de hidrogénio deve ser eliminado antes da titulação iodométrica do ácido peracético. Caso contrário, o resultado da titulação não será o correto. Como não há reação entre o ácido peracético e o sulfato de cério, *equação 14*, levar-se-ia primeiro a cabo a determinação do peróxido de hidrogénio tal como se viu na secção 2.5, procedendo-se em seguida à titulação iodométrica do ácido peracético.



2.7. Sulfitos

Os sulfitos são sais do ácido sulfuroso que contém o anião SO_3^{2-} , sendo utilizados como desinfetante e conservante. No entanto, este tipo de compostos tem vindo a chamar a atenção devido ao seu efeito alergénico em indivíduos com hipersensibilidade. Desta forma, é necessário um método para determinação da quantidade de sulfitos no efluente da máquina de lavar roupa.

Uma possível abordagem para a determinação deste composto é a titulação iodométrica. Nesta é adicionado um excesso de iodo à amostra, formado pela acidificação de uma solução padronizada de iodato de potássio e iodeto de potássio, *equação 15*. Parte do iodo formado é reduzido a iodeto pelo sulfito presente na amostra, *equação 16* [37].



O iodo restante é avaliado pela titulação com uma solução de tiosulfato de sódio usando amido como indicador. Uma vez que a quantidade de sulfitos é equivalente à quantidade de iodo reduzido e a quantidade de tiosulfato de sódio utilizado na titulação é equivalente à quantidade de iodo restante, a diferença entre o iodo total e o iodo titulado pelo tiosulfato de sódio é a medida da concentração de sulfitos [37].

3. Kits Comerciais

Atualmente no mercado, já existem diversos kits de análise para determinação de vários parâmetros na água. Na secção seguinte vai ser realizado um breve resumo dos kits de análise existentes no mercado, que inclui também o seu preço.

3.1. Dureza da Água

Para a determinação da dureza da água a HACH possui vários kits de análise. Um deles é titulação digital que consiste num dispositivo dispensador de elevada precisão equipado com cartuchos que contêm o titulante; este kit permite resultados de elevada exatidão no terreno ou no laboratório. Este teste baseia-se numa titulação com EDTA, tendo uma gama de medição entre 10 ppm de CaCO_3 e 4000 ppm de CaCO_3 . O teste tem como desvantagem a necessidade de escolha do volume de amostra consoante a concentração de CaCO_3 esperada, além de apresentar um elevado custo, 447,00 € para um total de 100 análises e exibe resultados com elevada precisão e exatidão, o que não é uma necessidade tendo em conta a aplicação pretendida. A HACH tem também disponíveis kits de titulação com EDTA por contagem de gotas, que é uma forma mais simples, fácil e económica de testar vários parâmetros, como a dureza total, dureza do cálcio e dureza do magnésio. Têm uma gama de análise de 10 300 ppm de CaCO_3 a 300 ppm de CaCO_3 , sensibilidade de 10 ppm de CaCO_3 e um custo de 29,50 € a 143,00€ para um total de 100 análises. A HACH tem também disponíveis fitas de teste. Neste tipo de teste, basta mergulhar a tira na amostra da água a analisar e comparar a cor obtida com as cores impressas no frasco. Estas fitas têm uma gama de medição de 0 300 ppm de CaCO_3 a 425 ppm de CaCO_3 , uma sensibilidade de 25 ppm CaCO_3 e um custo de 26,10 € [41].

A LaMotte tem disponível três tipos de kits para a análise da dureza. Um que utiliza fitas muito semelhantes às da HACH, mas que só têm uma gama de medição entre 0 ppm de CaCO_3 e 180 ppm de CaCO_3 . Outro kit utilizando o método de leitura direta do volume de titulante, e tem uma gama de medição de 0 ppm de CaCO_3 a 200 ppm de CaCO_3 e uma sensibilidade de 4 ppm de CaCO_3 . O terceiro é um método utilizando um frasco conta-gotas com sensibilidade de 2 ppm de CaCO_3 , 5 ppm de CaCO_3 e 10 ppm de CaCO_3 . Os dois últimos testes utilizam como método de análise a titulação com EDTA [42].

A HANNA instruments tem disponíveis dois tipos de testes para a determinação da dureza da água, muito semelhantes aos dois últimos mencionados anteriormente da empresa LaMotte. Ambos os kits têm capacidade para a realização de 100 testes e gama de medição entre 0 ppm de CaCO_3 e 300 ppm de CaCO_3 , sendo que o kit com leitura do volume de titulante tem sensibilidade entre 0,3 ppm de CaCO_3 e 3 ppm de CaCO_3 e um custo de 26€ e o kit com frasco conta-gotas tem sensibilidade de 10 ppm de CaCO_3 e um custo de 19€ [43].

3.2. Poder Quelante

Para a determinação da concentração de quelante livre a HACH possui um kit de titulação digital utilizando como método de análise uma titulação com cloreto de magnésio, onde a concentração de quelante livre é expressa como CaCO_3 . Segundo o fabricante, o método tem uma gama de trabalho de 0 ppm de CaCO_3 (que parece ser um valor irrealista) a 40 ppm CaCO_3 [41].

A Lovibond possui um kit de análise com conta-gotas para análise da concentração total de quelante numa gama de 100 ppm de EDTA a 2000 ppm de EDTA [44].

A Taylor tem disponível um kit de análises para a determinação da concentração de quelante livre, capaz de realizar 144 testes numa gama de medição até 20 ppm de EDTA e sensibilidade de 2 ppm de EDTA ou 2 ppm de NTA, com um custo de 75,41 € [45].

3.3. Ferro

Para a determinação da concentração total de ferro a HACH possui dois tipos de kits de análise, um kit de fitas com capacidade para realizar 25 testes e na gama de medição entre 0 ppm de Fe e 5 ppm de Fe com um custo de 15,90 €. E um outro tipo de kit que consiste num método colorimétrico comparativo de cores utilizando um disco com as cores correspondentes a cada concentração, com uma gama de análise de 0,25 ppm de Fe a 7 ppm de Fe e um preço de 112,0 € [41].

A Hanna Instruments possui kits de análise por comparação de cores utilizando o método colorimétrico com fenantrolina para várias gamas de análise 0,0 ppm de Fe a 1,0

ppm de Fe, 0,0 ppm de Fe a 5,0 ppm de Fe e 0,0 ppm de Fe a 10,0 ppm de Fe com preços desde 69,0 € a 80,0 € [43].

A Taylor tem disponíveis dois kits de análise, ambos os métodos são colorimétricos, mas num a concentração é determinada por comparação de cores e utiliza-se o método químico com Tripiridil-s-triazina, no outro a concentração é determinada com um colorímetro portátil utilizando-se o método químico com fenantrolina. O primeiro tem uma gama de análise de 0 ppm de Fe a 2,0 ppm de Fe e um custo de 147,84 €, o segundo tem uma gama de análise de 0 ppm de Fe a 3,0 ppm de Fe e um custo de 31,13 € [45].

3.4. Cloro

Para a determinação do cloro ativo existem vários kits no mercado. A LaMotte tem disponíveis vários kits de análise, desde fitas com capacidade para determinar concentrações mais baixas, 0 ppm de Cl a 10 ppm de Cl com um custo de 12,45 € e capacidade para realizar 25 análises e ainda concentrações mais elevadas, 0 ppm de Cl a 800 ppm de Cl com um custo de 16,71 € e capacidade para realizar 50 análises. Tem também disponível um kit que utiliza sistema conta-gotas, tendo como método de análise química a titulação iodométrica. Este kit está disponível em diferentes gamas de medição consoante o volume de amostra analisado desde 0 ppm de Cl a 100 ppm de Cl, 0 ppm de Cl a 1000 ppm de Cl e 0 ppm de Cl a 10000 ppm de Cl, capacidade para a realização de 50 testes e um custo de 55,55 €. A empresa comercializa ainda um kit de análise por leitura direta do volume de titulante, que utiliza o mesmo método químico que o sistema conta-gotas, e tem uma gama de medição de 0 ppm de Cl a 100000 ppm de Cl com uma sensibilidade de 200 ppm de Cl e um custo de 65,9 € [42].

A Taylor tem disponível um kit de análise por conta-gotas, utilizando como método químico a titulação iodométrica, com uma sensibilidade de 10 ppm de Cl_2 ou 100 ppm de Cl_2 e um custo de 89,62 €. A Taylor comercializa ainda um kit de análises com fitas, com uma gama de medição de 0 ppm de Cl_2 a 10 ppm de Cl_2 e um custo de 5,36 € [45].

A HACH tem disponíveis três tipos de kits para a determinação do cloro livre. Um kit em que se determina a concentração do analito por comparação com um disco de cores, utilizando-se um método químico colorimétrico com Sulfato de N,N-dietil-p-fenilenodiamina como indicador cromogéneo, com uma gama de medição de 0 ppm de

Cl₂ a 3,4 ppm de Cl₂, capacidade para um total de 100 testes e um custo de 137,00 €. Tem também disponível um outro kit utilizando um titulador digital em que o método químico utilizado é a titulação iodométrica, aplicável a concentrações na gama de 10 ppm de Cl₂ a 10000 ppm de Cl₂ e um custo de 469,00 €, e por último um kit de análise por conta-gotas que utiliza o mesmo método químico que o kit anterior, com uma sensibilidade de 500 ppm de Cl₂ e um custo de 165,00 € [41].

3.5. Peróxido de Hidrogénio

A Hanna Instruments tem disponível para a determinação da concentração de peróxido de hidrogénio um kit em que se utiliza como método de análise uma titulação iodométrica a conta-gotas, com uma gama de análise de 0 ppm de H₂O₂ a 10 ppm de H₂O₂ e capacidade para a realização de cerca de 100 testes com um custo de 66,00 € [43].

A HACH possui um kit com um sistema conta-gotas onde se utiliza como método de análise química uma titulação iodométrica, com uma gama de medição de 1 ppm de H₂O₂ a 10 ppm de H₂O₂ e um custo de 125,0 € [41].

A LaMotte possui um kit de análise utilizando um método do frasco conta-gotas onde se aplica como método de análise química uma titulação iodométrica, com uma sensibilidade de 5 ppm de H₂O₂ e um custo de 58,6 €. E ainda fitas de teste para análise de concentrações baixas de peróxido de hidrogénio, 0 a 50 ppm de H₂O₂ com um custo de 14,05 € para um total de 25 análises [42].

3.6. Ácido Peracético

Para a determinação da concentração de ácido peracético (PAA) a HACH tem disponíveis dois tipos de kits. Um kit utilizando como método de análise química uma titulação de oxidação-redução, primeiramente com sulfato de cério para a determinação do peróxido de hidrogénio e de seguida uma titulação iodométrica para a determinação do ácido peracético, este kit tem uma gama de medição de 0,01% de PAA a 35% de PAA. E um outro kit em que se utiliza um método químico espectrofotométrico através da reação com DPD e o auxílio de um colorímetro portátil com capacidade para analisar amostra numa gama de concentrações de 0,1 ppm de PAA a 10 ppm de PAA [41].

A Taylor Technologies tem disponível um kit que utiliza como método de análise química uma titulação iodométrica, para avaliar gamas de concentração de 0 ppm de PAA

a 1000 ppm de PAA com um custo 110,00 €. No entanto tem algumas desvantagens, é necessário saber à priori a proporção de ácido peracético e peróxido de hidrogénio e ainda saber a gama de concentrações da amostra para determinar qual deve ser o volume a analisar [45].

A LaMotte tem disponíveis fitas de teste para avaliar gamas de concentração de 0 a 50 ppm de PAA, de 0 a 160 ppm de PAA e de 0 ppm de PAA a 1000 ppm de PAA com custos de 13,17 €, 22,03 € e 18,50 €, respetivamente. E ainda um kit com frasco conta-gotas para analisar simultaneamente peróxido de hidrogénio e ácido peracético, com sensibilidade de 50 ppm de H₂O₂ e 15 ppm de PAA com um custo de 83,68 € [42].

3.7. Sulfitos

A HACH tem disponíveis dois kits para a análise de sulfitos na água. Um kit conta-gotas que utiliza como método de análise química uma titulação iodométrica com capacidade para analisar amostras com concentrações na gama de 10 ppm de SO₃²⁻ a 200 ppm de SO₃²⁻ e sensibilidade de 10 ppm de SO₃²⁻ com um custo de 153,00 € e um kit que utiliza um titulador digital para a realização de uma titulação iodométrica com uma gama de análise de 4 ppm de SO₃²⁻ a 800 ppm de SO₃²⁻ com um custo de 473,00 € [41].

A Hanna Instruments tem disponível um kit de análise que utiliza um método iodométrico para determinar concentrações de sulfitos na gama de 0 ppm de SO₃²⁻ a 200 ppm de SO₃²⁻ e sensibilidade de 0 ppm de SO₃²⁻, 2 ppm de SO₃²⁻ ou 2 ppm de SO₃²⁻, com um custo de 80,00 € [43].

A Taylor Technologies tem disponível um kit com frasco conta-gotas que utiliza como método de análise química uma titulação iodométrica com sensibilidade de 2 ppm de Na₂SO₃ ou 10 ppm de Na₂SO₃ e um custo de 45,78 € [45].

4. Resultados

4.1. Desenvolvimento dos Kits

Para a análise dos parâmetros pretendidos vão ser utilizados dois tipos de kits de testes. Um kit de análise do tipo conta-gotas, onde a concentração do analito é determinada através do número de gotas de titulante gastas para se dar o ponto termo da titulação, que vai ser utilizado para determinar a dureza da água, o poder quelante, o cloro, o peróxido de hidrogénio, o ácido peracético e os sulfitos. E um outro kit de análise que utilizada um método colorimétrico e a concentração de analito é determinada por comparação de cores, este kit de análise vai ser utilizado para a determinação da concentração de ferro.

4.1.1. Determinação do Volume da Gota

Uma vez que não é possível medir o volume de uma única gota porque este é demasiado pequeno, inferior à sensibilidade dos instrumentos de medição de volume disponíveis no laboratório, o volume de uma gota tem de ser determinado de forma indireta, determinando o número de gotas necessárias para se perfazer um dado volume para depois se poder extrapolar o volume de uma gota.

Foram realizados 5 ensaios onde se mediu o número de gotas num volume de 1 mL utilizando-se uma proveta graduada de 5 mL. Os resultados obtidos encontram-se na *Tabela 1*.

Tabela 1. Resultados obtidos na determinação do volume de uma gota, volume medido em mL, nº gotas e volume da gota em mL.

Ensaio	V _{medido} (mL)	Nº Gotas	V _{gota} (mL)
1	1,00	34	0,029
2	1,00	33	0,030
3	1,00	32	0,031
4	1,00	33	0,030
5	1,00	33	0,030

O volume de uma gota foi determinado pela média do volume de uma gota obtido em cada ensaio, tendo-se obtido o valor de $0,030 \pm 0,001$ mL.

4.1.2. Determinação da Gama de Medição

Para determinar quais as gamas de análise adequadas para cada kit foram recolhidas amostras de água que sai da máquina nas várias etapas da lavagem para posterior determinação da concentração de alguns parâmetros. Sabendo qual a concentração típica dos vários analitos na água das várias etapas é assim possível determinar qual a gama e sensibilidade mais adequados para cada kit.

Para as recolhas das amostras foram realizados 6 ensaios de lavandaria utilizando-se os seguintes programas de lavagem de roupa, roupa de cor pouco suja (programa 2), roupa de cor muito suja (programa 3), roupa branca pouco suja (programa 4), roupa branca muito suja (programa 5), roupa de cor com desinfetante (programa 2D) e roupa branca com desinfetante (programa 4D). Nos programas de roupa de cor são utilizados branqueadores à base de oxigénio e nos programas de roupa branca são utilizados branqueadores à base de cloro. Na recolha das amostras de água que saem da máquina, colocou-se o tubo de descarga da máquina num reservatório, e após sair toda a água retirou-se uma amostra com cerca de 500mL. Foram recolhidas amostras da pré-lavagem, lavagem, 1º enxaguamento, 2º enxaguamento e 3º enxaguamento nos programas 3 e 5 e amostras da lavagem, 1º enxaguamento, 2º enxaguamento e 3º enxaguamento nos programas 2,4, 2D e 4D.

Dureza da Água

A dureza da água da rede pública varia, geralmente, entre 0 e 300 ppm de CaCO_3 . Tendo em conta estes valores e a classificação da mesma referida na secção 2.1 foi definida uma gama de medição de 0 a 300 ppm de CaCO_3 e sensibilidade de 10 ppm de CaCO_3 .

Poder Quelante

O poder quelante varia consoante a quantidade de detergente alcalino (LPL-R) que é adicionado à lavagem e deve ser determinado nos seus momentos iniciais. Ou seja, na água no início da lavagem, quando ainda só contém detergente e ainda não se desprende qualquer componente das nódoas, uma vez que estes também se poderiam ligar ao quelante. Desta forma, para realizar esta análise, a lavagem deveria ser

interrompida nos seus momentos iniciais o que se tornava impraticável uma vez que para este trabalho era necessário fazer recolhas das várias etapas do ciclo de lavagem. Optou-se assim, por não interromper a lavagem e analisou-se o NTA no final da mesma. A análise das amostras recolhidas mostrou que o NTA estava em todas elas abaixo do limite de deteção do método, não sendo possível inferir se existiria NTA livre no início. Optou-se por definir como mínimo admissível na água no início da lavagem a quantidade de NTA de 2 ppm.

Ferro

Com este teste não se pretende saber qual a concentração exata de ferro no meio de lavagem, mas sim determinar se esta está acima do valor para o qual se considera que o ferro começa a interferir na lavagem, para tal considerou-se esse valor como 0,5 ppm de Fe. De maneira a perceber melhor o estado da máquina e das canalizações vai ser feito o estudo para distinguir as concentrações de 0,5, 1, 2 e 3 ppm de Fe.

Cloro

Para a determinação da gama de medição do teste ao cloro foram realizadas várias titulações iodométricas de amostras de água residual provenientes das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento dos programas 4 e 5. Os programas 4 e 5 correspondem à lavagem de roupa branca pouca suja e muito suja, respetivamente. Nestes programas utilizam-se os seguintes detergentes: LPL-R, LDL-35 e LLX-65 na lavagem e LBL-O e LAF-10 no 3º enxaguamento. Não foi determinada a concentração de cloro no efluente do 3º enxaguamento, uma vez que neste foi adicionado o detergente LBL-O que contém peróxido de hidrogénio.

Reagentes: Solução de tiosulfato de sódio 0,106 M. Iodeto de potássio. Ácido acético glacial. Solução indicadora de amido.

Procedimento: Num erlenmeyer foram colocados 25,00 mL da amostra de água, 2 g de iodeto de potássio, 10 mL de ácido acético glacial e 0,5 mL da solução indicadora de amido. Titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração adequada

preparada a partir da solução de tiosulfato de sódio 0,106 M até que a cor azul escura desaparecesse e a solução se tornasse incolor.

A concentração da solução de tiosulfato de sódio foi aferida por titulação com uma solução de iodato de potássio de concentração 0,01406 M.

Foram realizadas três titulações para cada etapa da lavagem e calculou-se a concentração de cloro livre a partir da mediana dos volumes de tiosulfato de sódio gastos na titulação, uma vez que, não se sabe qual a distribuição dos resultados. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na *Tabela 2*.

Tabela 2. Concentração de cloro livre em ppm de Cl₂ no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.

	Lavagem	1º Enx.	2ªEnx.
Programa 4	276	197	20
Programa 5	336	210	30

A partir da análise destes resultados definiu-se como gama de análise 0 a 300 ppm de Cl₂ e uma sensibilidade de 10 ppm de Cl₂.

Peróxido de Hidrogénio

Para a determinação da gama de análise do teste de peróxido de hidrogénio foram realizadas titulações de oxidação-redução com sulfato de cério (IV) de amostras de água residual correspondentes às etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento dos programas 2 e 3. Os programas 2 e 3 correspondem à lavagem de roupa de cor pouca suja e muito suja, respetivamente. Nestes programas utilizam-se os seguintes detergentes: LPL-R, LDL-35 e LBL-O na lavagem e LAF-10 no 3º enxaguamento. Não foi possível determinar a concentração de peróxido de hidrogénio no efluente do 3º enxaguamento, uma vez que a sua concentração se encontrava abaixo do limite de deteção do método.

Reagentes: Solução de sulfato de cério 0,0338 M em ácido sulfúrico 1 M. Ácido sulfúrico 1 M. Solução indicadora de ferroína.

Procedimento: Num erlenmeyer colocou-se 25,00 mL da amostra de água, 25 mL de ácido sulfúrico 1 M e 3 gotas da solução indicadora de ferroína. Titulou-se com

uma solução de sulfato de cério de concentração adequada preparada a partir da solução de sulfato de cério 0,0338 M até que a cor vermelha alaranjada desaparecesse e aparecesse uma cor azul pálido.

Foram realizadas três titulações para cada etapa da lavagem e calculou-se a concentração de peróxido de hidrogénio a partir da mediana dos volumes de sulfato de cério. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na *Tabela 3*.

Tabela 3. Concentração de peróxido de hidrogénio em ppm de H₂O₂ no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.

	Lavagem	1º Enx	2ºEnx
Programa 2	385	134	34
Programa 3	442	264	73

A partir da análise destes resultados definiu-se como gama de análise 0 a 300 ppm de H₂O₂ e uma sensibilidade de 10 ppm de H₂O₂.

Ácido Peracético

Para a determinação da gama de análise do teste de ácido peracético foram realizadas duas titulações, uma primeira titulação oxidação-redução com sulfato de cério (IV) para determinar o peróxido de hidrogénio, seguida de titulações iodométricas para determinar o ácido peracético de amostras de água residual correspondentes às etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento do programa 2D. O programa 2D corresponde à lavagem de roupa de cor com desinfecção onde se utiliza como detergentes: LPL-R, LDL-35 e LBO-D na lavagem e LAF-10 no 3º enxaguamento.

Não foi possível determinar a concentração de peróxido de hidrogénio e ácido peracético no efluente do 3º enxaguamento, uma vez que as suas concentrações se encontravam abaixo do limite de deteção do método.

Reagentes: Solução de sulfato de cério 0,0338 M em ácido sulfúrico 1 M. Ácido sulfúrico 1 M. Solução indicadora de ferroína. Solução de tiosulfato de sódio 0,106 M. Iodeto de potássio. Solução indicadora de amido.

Procedimento: Num erlenmeyer colocaram-se 25,00 mL da amostra de água, 50 mL de ácido sulfúrico 1 M e 3 gotas da solução indicadora de ferroína. Titulou-se com uma solução de sulfato de cério de concentração adequada preparada a partir da solução de sulfato de cério 0,0338 M até que a cor vermelha alaranjada desaparecesse e aparecesse uma cor azul pálido. De seguida adicionaram-se 2 g de iodeto de potássio e 0,5 mL da solução indicadora de amido e a solução adquiriu uma cor violeta acastanhada. Titulo u-se com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração adequada preparadas a partir da solução de tiosulfato de sódio 0,106 M até que a solução adquirisse uma coloração vermelha alaranjada.

Foram realizadas três titulações para cada etapa da lavagem e calculou-se a concentração de peróxido de hidrogénio e ácido peracético a partir da mediana dos volumes de sulfato de cério e tiosulfato de sódio gastos nas titulações, respetivamente. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na *Tabela 4*.

Tabela 4. Concentração de peróxido de hidrogénio em ppm de H₂O₂ e ácido peracético em ppm de PAA no final das etapas de lavagem, 1º enxaguamento e 2º enxaguamento.

	Analito	Lavagem	1º Enx.	2º Enx.
Programa 2D	H ₂ O ₂ (ppm)	327	137	21
	PAA (ppm)	344	178	22

A partir da análise destes resultados definiu-se como gama de análise 0 a 200 ppm de PAA e uma sensibilidade de 10 ppm de PAA.

Sulfitos

Para a determinação da gama de análise do teste aos sulfitos realizaram-se várias titulações iodométricas indiretas a uma amostra de água residual das etapas 2º e 3º enxaguamento do programa 4D. Não foram analisadas as amostras relativas à lavagem e 1º enxaguamento porque os sulfitos só são adicionados no 2º enxaguamento. O programa 4D corresponde à lavagem de roupa com desinfetante onde se utiliza como detergentes: LPL-R, LDL-35 e LLX-65 na lavagem, detergente com sulfitos no 2º enxaguamento e LAF-10 no 3º enxaguamento.

Reagentes: Solução de iodo 0,00291 M. Ácido sulfúrico 1M. Solução de tiosulfato de sódio 0,106 M.

Procedimento: Num erlenmeyer colocaram-se 25,00 mL da amostra de água, 50 mL da solução de iodo 0,00291 M, 10 mL de ácido sulfúrico 1 M e 0,5 mL da solução indicadora de amido. Titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração adequada preparada a partir da solução de tiosulfato de sódio 0,106 M até que a cor azul escura desaparecesse e a solução se tornasse incolor.

Foram realizadas três titulações a cada amostra e calculou-se a concentração de sulfitos a partir da mediana dos volumes tiosulfato de sódio. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na *Tabela 5*.

Tabela 5. Concentração de sulfitos em ppm de SO_3^{2-} no final do 2º enxaguamento e 3º enxaguamento.

	2º Enx.	3º Enx.
Programa 4D	255	178

A partir da análise destes resultados definiu-se como gama de análise 0 a 300 ppm de SO_3^{2-} e uma sensibilidade de 20 ppm de SO_3^{2-} .

4.1.3. Composição dos kits

Determinadas quais as gamas de medição e as sensibilidades mais adequadas às condições de operação utilizadas é possível adaptar os procedimentos experimentais tradicionais a um kit de análise conta-gotas. Para tal é necessário determinar qual o volume de amostra mais adequado, tendo-se definido que o volume da amostra seria 10 mL em todos os casos. De seguida determinou-se a concentração de titulante sabendo que o número de moles de titulante numa gota deve ser tal que reaja com exatamente o número de moles de analito presentes numa amostra de 10 mL (volume a analisar) com uma concentração igual ao valor de sensibilidade definido para cada analito.

4.1.3.1. Kit de Teste Conta-Gotas

Dureza da Água

Para o desenvolvimento deste kit partiu-se da sensibilidade de 10 ppm de CaCO_3 definida anteriormente e do volume da amostra para determinar a concentração de titulante. A partir da estequiometria da reação foi possível determinar qual a concentração de titulante, tendo-se obtido um valor de 0,0330 M de EDTA. O volume da solução tampão foi determinado de maneira a que o pH da solução fosse 10, tendo-se verificado recorrendo a uma fita de pH, verificando-se que para um total de 10 gotas o pH se encontrava no pH desejado.

Para a realização desta análise é necessário um frasco de mistura de 20 mL, um conta-gotas com a solução de EDTA, um conta-gotas com a solução tampão, um frasco para o indicador e uma pequena espátula.

Com um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 50 análises (cálculo baseado numa concentração de 300 ppm de CaCO_3).

Poder Quelante

O desenvolvimento deste kit é semelhante ao anterior, a partir da sensibilidade de 2 ppm de NTA definida anteriormente e do volume de amostra determinou-se a concentração do titulante tendo em conta a estequiometria da reação, tendo-se obtido o valor de 0,00173 M de Zn. O volume da solução tampão foi determinado da mesma forma que no caso anterior, tendo se verificado que para um pH 10 eram necessárias 10 gotas da solução tampão.

Para a realização desta análise é necessário um copo de mistura de 20 mL, um conta-gotas com a solução de Zn, um conta-gotas com a solução tampão, um frasco para o indicador e uma pequena espátula.

Com um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 32 análises (cálculo baseado numa concentração de 100 ppm de NTA).

Cloro

Para o desenvolvimento do kit de teste para analisar o cloro no meio de lavagem partiu-se da sensibilidade de 10 ppm de Cl_2 definida anteriormente e do volume de amostra para se determinar a concentração do titulante tendo em conta a estequiometria da reação, tendo-se obtido o valor de 0,0930 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Esta concentração deve ser padronização por titulação com uma solução de iodato de potássio, uma vez que o tiosulfato de sódio hidratado não é um padrão primário, porque é eflorescente e contém uma quantidade de água indeterminada. A solução de tiosulfato de sódio deve ser preparada com água destilada fervida de maneira a evitar a decomposição devido à presença de dióxido de carbono e deve também ser adicionada uma a duas gotas de clorofórmio de maneira a evitar a decomposição bacterial. Esta deve ser mantida num frasco fechado de maneira a evitar a decomposição por exposição ao ar e escuro porque a luz acelera a reação. [37]

A massa de iodeto de potássio que deve ser adicionada foi determinada a partir do valor máximo da gama de medição definida, 300 ppm de Cl_2 .

Para a realização desta análise é necessário um copo de mistura de 20 mL, um conta-gotas escuro de 50 mL com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, um frasco com a solução acidificada de iodeto de potássio, uma pipeta de Pasteur, um conta-gotas com o indicador.

Para um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 82 análises (cálculo baseado numa concentração de 200 ppm de Cl_2).

Peróxido de Hidrogénio

Para o desenvolvimento do kit de teste ao peróxido de hidrogénio partiu-se da sensibilidade de 10 ppm de H_2O_2 , definida anteriormente, e do volume da amostra selecionado para se determinar a concentração do titulante. Tendo em conta a estequiometria da reação, obteve-se o valor de 0,194 M de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. A solução de sulfato de cério (IV) é estável durante longos períodos de tempo e não é necessário ser protegida da luz.

Para a realização desta análise é necessário um copo de mistura de 20 mL, um conta-gotas de 50 mL com a solução de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, um conta-gotas com o ácido sulfúrico e um conta-gotas com o indicador.

Com um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 54 análises (cálculo baseado numa concentração de 300 ppm de H₂O₂).

Ácido Peracético

Para o desenvolvimento deste kit partiu-se da sensibilidade de 10 ppm de PAA e do volume da amostra definidos anteriormente para determinar a concentração de titulante. A partir da estequiometria da reação determinou-se qual a concentração de titulante, tendo-se obtido um valor de 0,0868 M de Na₂S₂O₃. Esta solução deve ser preparada com os mesmos cuidados que a solução de tiosulfato de sódio no kit de teste ao cloro.

A massa de iodeto de potássio que deve ser adicionada foi determinada a partir do valor máximo da gama de medição definida, 200 ppm de H₂O₂.

Para a realização desta análise é necessário um frasco de mistura de 20 mL, um conta-gotas escuro com a solução de Na₂S₂O₃, um conta-gotas com a solução de iodeto de potássio, um conta-gotas com o ácido sulfúrico e um conta-gotas para o indicador.

Com um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 82 análises (cálculo baseado numa concentração de 200 ppm de PAA).

Sulfitos

O desenvolvimento deste kit de teste tem um procedimento um pouco diferente dos anteriores visto que se trata de uma titulação indireta. Primeiramente, determina-se o número de moles de iodo que se deve adicionar à solução, este valor corresponde ao número de moles de iodo que reagem com uma amostra de água de 10 mL com uma concentração de 300 ppm (valor máximo da gama de medição) e a partir desta determina-se a massa de iodato e iodeto de potássio necessárias. De seguida determinou-se a concentração de Na₂S₂O₃ (titulante) sabendo que a sensibilidade deste kit de teste é 20 ppm de SO₃²⁻, tendo-se obtido um valor de 0,165 M Na₂S₂O₃. Esta solução deve ser preparada com os mesmos cuidados que a solução de tiosulfato de sódio no kit de teste ao cloro.

Para a realização desta análise é necessário um frasco de mistura de 20 mL, um conta-gotas escuro com a solução de Na₂S₂O₃, um conta-gotas com a solução de iodo, um conta-gotas com o ácido sulfúrico e um conta-gotas para o indicador.

Com um volume de titulante de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 109 análises (cálculo baseado numa concentração de 0 ppm de SO_3^{2-}).

4.1.3.2. Kit de Teste por Comparação de Cores

Os testes por comparação de cores utilizam um método de comparação visual para determinar a concentração. Basta adicionar reagentes à amostra e comparar a cor obtida com a cor da grelha de cores obtida para os padrões. Desta forma, para o desenvolvimento do kit de teste do ferro, é necessário preparar padrões de concentração conhecida de maneira a determinar qual a cor obtida. Para tal preparou-se uma solução mãe de ferro utilizando-se sulfato de ferro e amónio e a partir desta preparam-se por diluição 4 soluções de concentração 0,5, 1, 2 e 3 ppm de Fe. De seguida as amostras são tratadas todas de igual forma, ou seja, adiciona-se a mesma quantidade de reagentes a 10 mL de cada solução de maneira a obter a tabela de cores correspondente a cada concentração. Na *Figura 8* encontra-se uma fotografia das cores obtidas para cada concentração de ferro.

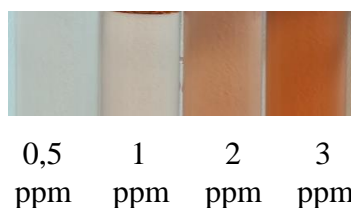


Figura 8. Fotografia da cor obtida para cada solução de ferro.

Para a realização desta análise é necessário um frasco de mistura de 20 mL, um conta-gotas com a solução de fenantrolina, um conta-gotas com o a solução de hidroxilamina, um conta-gotas com a solução a solução tampão.

Para um volume de fenantrolina de 50 mL este kit tem a capacidade de realizar cerca de 164 análises.

4.2. Validação dos Kits

Para a validação dos kits foram realizadas análises a amostras reais de águas de enxaguamento contendo cada um dos analitos. Usaram-se alíquotas das amostras anteriormente recolhidas e já usadas na determinação da gama de medição. A

concentração destas amostras foi determinada por titulação tradicional e a validação dos kits vai ser feita por comparação com estes resultados.

Dureza da Água

Para testar o kit de dureza da água realizaram-se 5 medições da concentração de uma amostra de água da rede com 98,9 ppm de CaCO_3 . Estas medições foram realizadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se atingir o ponto final da titulação em cada medição. Na *Tabela 6* são apresentados os valores do número de gotas e a concentração calculada a partir dos mesmos.

Tabela 6. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 98,9 ppm de CaCO_3 e respetiva concentração de CaCO_3 em ppm.

Ensaio	Nº Gotas Titulante	[CaCO_3] (ppm)
1	10	100
2	10	100
3	10	100
4	11	110
5	10	100

A partir do valor médio da concentração da amostra obtido através da análise com o kit calculou-se o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 102 ± 6 ppm de CaCO_3 . Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança conclui-se que não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são fiáveis.

Poder Quelante

Para a análise do poder quelante não foi possível a utilização de uma amostra real visto não que não foram recolhidas amostras do início da lavagem. Foi, no entanto, preparada uma solução a partir do detergente LPL-R, que contém o agente quelante a analisar. A solução preparada continha uma concentração de NTA de 10,2 ppm de NTA.

Estas medições foram analisadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se atingir o ponto termo da titulação em cada medição. Na *Tabela 7* são apresentados os valores do número de gotas e a concentração calculada a partir dos mesmos.

Tabela 7. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 10,2 ppm de NTA e respetiva concentração de NTA em ppm.

Ensaio	Nº Gotas Titulante	[NTA] (ppm)
1	5	10
2	6	12
3	5	10
4	6	12
5	6	12

Da mesma maneira que no caso anterior foi calculada a média da concentração a partir das 5 medições efetuadas utilizando o kit e foi determinado o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 11 ± 1 ppm de NTA. Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança, então não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são fiáveis.

Ferro

No caso do ferro não foi possível a validação do teste visto que esta análise é realizada por comparação de cores.

Cloro

Para testar o kit de teste do cloro realizaram-se 5 medições da concentração de uma amostra de água de enxaguamento que tinha 19,9 ppm de Cl_2 . Estas medições foram realizadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se dar o ponto termo da titulação em cada medição.

Na *Tabela 8* são apresentados os valores do número de gotas e a concentração calculada a partir do mesmo.

Tabela 8. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 19,9 ppm de Cl₂ e respetiva concentração de Cl₂ em ppm.

Ensaio	Gotas de Titulante	[Cl ₂] (ppm)
1	2	20
2	2	20
3	2	20
4	2	20
5	3	30

A partir da média da concentração obtida nas 5 medições efetuadas utilizando o kit foi determinado o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 22 ± 6 ppm de Cl₂. Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança então não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são confiáveis.

Peróxido de Hidrogénio

Para testar o kit de teste do peróxido de hidrogénio realizaram-se 5 medições da concentração de uma amostra da água de enxaguamento com 34,3 ppm de H₂O₂. Estas medições foram realizadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se dar o ponto termo da titulação em cada medição. Na *Tabela 9* são apresentados os valores do número de gotas e a concentração calculada a partir do mesmo.

Tabela 9. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 34,3 ppm de H₂O₂ e respetiva concentração de H₂O₂ em ppm.

Ensaio	Gotas de Titulante	[H ₂ O ₂] (ppm)
1	4	40
2	4	40
3	3	30
4	4	40
5	4	40

Para avaliar os resultados obtidos com a utilização do kit de teste calculou-se a média das concentrações das 5 medições efetuadas e foi determinado o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 38 ± 6 ppm de H₂O₂. Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança então não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são fiáveis.

Ácido Peracético

Para testar o kit de teste do ácido peracético realizaram-se 5 medições da concentração de uma amostra de água de enxaguamento com 22,0 ppm de PAA. Estas medições foram realizadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se dar o ponto termo da titulação em cada medição. Na Tabela 10 são apresentados os valores do número de gotas e a concentração calculada a partir do mesmo.

Tabela 10. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 22,0 ppm de PAA e respetiva concentração de PAA em ppm.

Ensaio	Gotas Titulante	[PAA] (ppm)
1	2	20
2	3	30
3	2	20
4	3	30
5	3	30

Para averiguar a veracidade dos resultados obtidos com a utilização do kit de teste calculou-se a média das concentrações das 5 medições efetuadas e foi determinado o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 26 ± 7 ppm de PAA. Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança então conclui-se que não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são fiáveis.

Sulfitos

Para testar o kit de teste aos sulfitos realizaram-se 5 medições da concentração de uma amostra de água com 178 ppm de SO_3^{2-} . Estas medições foram analisadas segundo o procedimento experimental do Anexo B. Registaram-se o número de gotas de titulante necessário para se dar o ponto final da titulação em cada medição. Na *Tabela 11* são apresentados os valores do número de gotas e a respetiva concentração.

Tabela 11. Número de gotas gastas na titulação de uma amostra de água com 178 ppm de SO_3^{2-} e respetiva concentração de SO_3^{2-} em ppm.

Ensaio	Gotas Titulante	$[\text{SO}_3^{2-}]$ (ppm)
1	7	160
2	6	180
3	6	180
4	5	200
5	6	180

A partir do valor médio da concentração da amostra obtido através da análise com o kit calculou-se o intervalo de confiança a 95 % tendo-se obtido o valor de 180 ± 18 ppm de SO_3^{2-} . Visto que o valor verdadeiro se encontra dentro do intervalo de confiança então não há diferenças significativas entre o valor verdadeiro e o valor obtido através do kit, logo é possível considerar que os resultados são fiáveis.

4.3. Análise de Custos

O desenvolvimento do kit de análise para determinar a dureza da água tendo como método de análise uma titulação complexométrica com EDTA para uma sensibilidade de 10 ppm de CaCO_3 , gama de análise de 10 a 300 ppm de CaCO_3 e um total de 100 análises tem o custo de cerca de 6€, este valor inclui o custo dos reagentes bem como do material necessário. Desta forma, e tendo em conta os kits existentes no mercado é economicamente mais favorável o desenvolvimento deste kit pela empresa.

A determinação da concentração de quelante livre com um kit conta-gotas para uma sensibilidade de 2 ppm de NTA e gama de análise de 2 a 50 ppm de NTA tem um custo de produção de 5,5 € para um total de 100 análises, deste modo é economicamente mais rentável à empresa o desenvolvimento deste kit do que a compra do mesmo.

Para a determinação do ferro existem no mercado kits que serviriam bem as funções pretendidas, apesar disso o custo de produção de um kit por comparação de cores utilizando-se um método colorimétrico com fenantrolina para uma gama de medição de 0 a 3 ppm de Fe é aproximadamente 7,0 €, custo inferior aos kits comerciais existentes, sendo assim a sua produção é economicamente viável.

O custo de produção de um kit conta-gotas para a determinação do cloro residual para uma gama de medição de 0 a 200 ppm de Cl_2 e capacidade de realização de 100 análises é de aproximadamente 2,0 €, desta forma e tendo em conta os kits existentes no mercado é vantajoso o desenvolvimento deste pela Mistolin, não só a nível económico, mas também de modo a conhecer o seu funcionamento em termos químicos e assim poder adaptar a sua utilização às condições de operação características do meio em que está prevista a sua atuação.

O desenvolvimento interno de um kit conta-gotas para a determinação da concentração de peróxido de hidrogénio com uma gama de análise de 0 a 200 ppm de H_2O_2 e um total de 100 análises tem um custo de aproximadamente 15,0 €, preço mais competitivo do que o dos kits existentes no mercado, desta forma a sua produção pela empresa é vantajoso relativamente à compra de um kit existente no mercado.

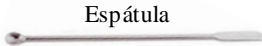

O custo de produção de um kit conta-gotas para a determinação simultânea de peróxido de hidrogénio e ácido peracético utilizando como métodos de análise uma titulação com sulfato de cério e uma titulação iodométrica, respetivamente tem um custo de aproximadamente 20,0 €. Apesar de a LaMotte ter disponível um kit de análise com

um custo inferior este não serve as necessidades pretendidas, desta forma é necessário o desenvolvimento do mesmo.

Apesar de já existirem no mercado vários kits para analisar a concentração de sulfitos o desenvolvimento do mesmo na empresa tem um custo de produção de 9,44 € que é inferior ao custo dos kits existentes no mercado.

4.4. Estoque dos kits

O estoque dos kits é composto por uma mala onde estão agrupados todos os kits desenvolvidos, contém um documento com o procedimento passo-a-passo para a sua utilização (Anexo B). No Anexo A encontra-se o documento para preparação das soluções utilizadas no kit.

Dureza	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">D1 (Titulante EDTA)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">DP1 (Solução Tampão)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">DP2 (Negro de Eriocromo T)</div> </div>		
Poder Quelante	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">P1 (Titulante Zinco)</div> </div>		
Ferro	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">F1 (Solução Fenantrolina)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">F2 (Solução Tampão)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">F3 (Solução Hidroxilamina)</div> </div>		
Cloro	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">C1 (Solução Tiosulfato)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">C2 (Solução Acidificada Iodeto)</div> </div>		
Ácido Peracético	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">A1 (Solução Tiosulfato)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">A2 (Solução de Iodeto)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">CAS1 (Indicador Amido)</div> </div>		
Sulfitos	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">S1 (Solução Tiosulfato)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">S2 (Solução Iodo)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">ASP1 (Ácido Sulfúrico)</div> </div>		
Peróxido de Hidrogénio	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">H1 (Titulante Cério)</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">H2 (Indicador Ferroína)</div> </div>		
Material Comum	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; padding: 10px; text-align: center;">Copo de Mistura</div> <div style="text-align: center;">  Espátula </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Pano de Limpeza</div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  Pipeta de Pasteur </div>		

4.5. Vantagens do Estojo

O estojos permite ao comercial da empresa ter à mão os meios para realizar os principais testes de otimização da quantidade de detergente e auxiliares de limpeza para lavanderia. O facto de os testes estarem todos agrupados num só estojos facilita o seu transporte e utilização. O procedimento passo-a-passo foi desenvolvido de maneira a que qualquer pessoa o possa utilizar sem dificuldades. O estojos foi concebido de modo a termos os procedimentos o mais simples possível. Assim o copo de mistura é apenas um (tubo cilíndrico com 2 cm de diâmetro) e tem apenas uma marca (volume =10,0 mL), uma vez que todos os testes foram pensados para amostras de água de 10 mL. Sempre que possível utilizaram-se métodos analíticos baseados no mesmo princípio (titulação iodométrica e titulação complexométrica). A opção pelos métodos iodométricos trouxe uma outra vantagem, a partilha de soluções nos diferentes testes, o que permite reduzir a dimensão do estojos. Também o teste da dureza e do poder quelante partilham soluções, mas neste caso não foi necessário nenhum esforço para que tal acontecesse dada a semelhança dos conceitos envolvidos.

Muitas das soluções necessárias são já usadas na rotina do laboratório da Mistolin. Por exemplo, a solução indicadora de amido é preparada no laboratório da Mistolin quinzenalmente o que implica que não haja necessidade de esta ser preparada exclusivamente para utilização do kit.

A vantagem da utilização deste conjunto de kits é também financeira, sendo o conjunto e mesmo cada teste individual mais barato do que os testes que se encontram à venda.

5. Conclusão

O principal objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de métodos de análise e medição, com aplicação em lavandarias através do desenvolvimento de kits de fácil e rápida utilização. Desenvolveram-se kits para os seguintes parâmetros químicos: dureza da água, poder quelante, ferro, cloro, peróxido de hidrogénio, ácido peracético e sulfitos.

Os kits desenvolvidos permitem uma análise quantitativa rápida *in situ*, dispensando o transporte das amostras para o laboratório, o que representa uma mais valia, uma vez que permite conhecer a concentração dos parâmetros no meio de lavagem no local e assim ajustar as condições de operação e fazer o aconselhamento da dosagem dos produtos Mistolin para cada estabelecimento de lavandaria, tendo em conta a água de abastecimento, as máquinas utilizadas e o tipo/sujidade em questão. As instruções passo a passo fazem com que os kits possam ser utilizados por qualquer pessoa sem formação química especializada.

Os métodos analíticos escolhidos para a análise dos vários parâmetros foram titulação complexométrica para a dureza da água e poder quelante, titulação iodométrica com tiosulfato de sódio para o cloro, ácido peracético e sulfitos, titulação oxidação-redução com sulfato de cério para o oxigénio e um método colorimétrico com fenantrolina para o ferro, sendo estes métodos bem estabelecidos com resultados fiáveis o que permitiu a adaptação destes mesmos métodos analíticos para métodos mais simplificados.

Com o intuito de testar os kits desenvolvidos estes foram utilizados com amostras reais, tendo-se comparado os resultados obtidos através dos kits com os resultados obtidos através de uma análise tradicional. Como os resultados obtidos através dos kits de teste, em todos os casos, não diferiam significativamente dos valores verdadeiros conclui-se que os resultados obtidos com os kits são fidedignos.

Fez-se um estudo de mercado e uma análise de custos, que permitiram concluir que com o desenvolvimento interno dos kits se consegue uma vantagem a nível económico, visto que o custo de produção dos kits é inferior à compra de kits já existentes no mercado.

No futuro, seria interessante acompanhar a aplicação destes kits para otimizar os processos de lavagem de maneira a tornar a lavagem mais eficiente e diminuir

desperdícios associados à sobredosagem de detergentes e inquirir os comerciais da Mistolin sobre a sua utilidade.

Referências

- [1] Mistolin, [Online]. Available: <https://mstn.pt/> [Acedido em 29 Março 2018].
- [2] Mistolin Professional, [Online]. Available: <http://www.mistolinpro.com/> [Acedido em 27 Março 2018].
- [3] SISAB, “Mistolin: Soluções Globais de Higiene e Limpeza Produzidas em Portugal para o Mundo,” [Online]. Available: <https://www.sisab.pt/noticias/mistolin-solucoes-globais-de-higiene-e-limpeza-produzidas-em-portugal-para-o-mundo/> [Acedido em 5 Abril 2018].
- [4] E. Smulders, W. Rybinski, E. Sung, W. Rahsf, J. Steber, F. Wiebel e A. Nordskog, “Laundry Detergents,” em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6ª ed., vol. 20, Dusseldorf, Wiley, 2007.
- [5] Mistolin Professional, “Documento Formação,” 2017.
- [6] U. Zoller, *Handbook of Detergents Part E: Applications*, vol. 141, Israel: Taylor & Francis Group, 2009.
- [7] M. S. Showell, “Surfactant Science Series,” em *Handbook of Detergents Part D: Formulation*, vol. 128, Boca Raton, Florida, Taylor & Francis Group, 2006.
- [8] D. Bajpai e V. K. Tyagi, “Laundry Detergents: An Overview,” *Journal of Oleo Science*, vol. 56, pp. 327-340, 2007.
- [9] R. J. Farn, Ed., *Chemistry and Technology of Surfactants*, United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [10] M. R. Porter, *Handbook of Surfactants*, 2ª ed., London: Chapman & Hall, 1994.
- [11] K. Tsujii, *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*, Tokyo: Academic, 1998.
- [12] M. J. Rosen, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, 3ª ed., London: Wiley, 2004.
- [13] B. Kronberg, K. Holmberg e B. Lindman, *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
- [14] “For Better Living,” American Cleaning Institute, [Online]. Available: <https://www.cleaninginstitute.org/> [Acedido em 7 Maio 2018].

- [15] G. Broze, Ed., “Surfactante Science Series,” em *Handbook of Detergents Part A: Properties*, vol. 82, Nova Iorque, Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [16] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LPL-R*.
- [17] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LDL-35*.
- [18] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LLX-65*.
- [19] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LBL-O*.
- [20] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LBO-D*.
- [21] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto - LAX-10*.
- [22] Mistolin Profissional, *Ficha Técnica do Produto LAR-20*.
- [23] Associação Portuguesa de Drenagem e Distribuição de Água, “Ficha Técnica - QI - 10 - Dureza Total,” 2012 [.Online]. Available: http://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201311151216-ft_qi_10_dureza_total.pdf [.Acedido em 5 Maio 2018].
- [24] World Health Organization, “Hardness in Drinking-water,” 2010 [.Online]. Available: <http://www.who.int/iris/handle/10665/70168> [.Acedido em 5 Maio 2018].
- [25] S. S. Nielsen, *Food Analysis Laboratory Manual*, Ohio: Springer, 2017.
- [26] “Determination of the Hardness of Water,” [Online]. Available: <http://chemistry.bd.psu.edu/jircitano/Water05.pdf> [.Acedido em 20 Maio 2018].
- [27] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2010.
- [28] Wikipédia, “Wikipédia A enciclopédia livre,” [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/EDTA> [.Acedido em 28 Maio 2018].
- [29] “EDTA,” Chemistry LibreTexts, 21 Abril 2017 [.Online]. Available: https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Properties_of_Coordination_Compounds/Ligands/EDTA [.Acedido em 25 Maio 2018].
- [30] “9.3: Complexation Titrations,” Chemistry LibreTexts, 24 Dezembro 2016 [.Online]. Available: https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Northeastern/09%3A_Titrimetric_Methods/9.3%3A_Complexation_Titrations [.Acedido em 20 Maio 2018].

- [31] D. L. Fuhrman, G. W. Latimer e J. Bishop, "Determination and Differentiation of Nitrotri-acetic Acid and Ethylenediaminetetra-acetic Acid," *Talanta*, vol. 13, nº 1, pp. 103-108, 1966.
- [32] K. L. Cheng, K. Ueno e T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, Japão: CRC Press, 1992.
- [33] H. Pyenson e P. H. Tracy, "A 1,10-Phenanthroline Method for the Determination of Iron in Powdered Milk," *Journal of Dairy Science*, vol. 28, nº 5, pp. 401-412, 1945.
- [34] S. L. Bandemer e P. J. Shaible, "Determination of Iron. A Study of the o-Phenanthroline Method," *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, vol. 16, nº 5, pp. 317-319, 1944.
- [35] L. G. Saywell e B. B. Cunningham, "Determination of Iron: Colorimetric o-Phenanthroline Method," *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, vol. 9, nº 2, pp. 67-69, 1937.
- [36] G. Nagy e L. Nagy, "Halogens," em *Handbook of Water Analysis*, Estados Unidos da América, CRC Press, 2007, pp. 157-200.
- [37] G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham e R. C. Denney, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5ª ed., Londres: Longman Scientific & Technical, 1989.
- [38] F. P. Greenspan e D. G. Mackellar, "Analysis of Aliphatic Per Acids," *Analytical Chemistry*, vol. 20, nº 11, pp. 1061-1063, 1948.
- [39] F. Sode, "Simultaneous determination of peracetic acid and acetic acid by titration with NaOH," *Analytical Chemistry*, vol. 6, pp. 2406-2409, 2014.
- [40] R. B. Pugh e K. S. Putt, "A High-Throughput Microtiter Plate Based Method for the Determination of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide," *PLOS ONE*, vol. 8, nº 11, 2013.
- [41] HACH, [Online]. Available: <https://pt.hach.com/> [.Acedido em 27 Julho 2018].
- [42] La Motte, [Online]. Available: <http://www.lamotte.com/en/> [.Acedido em 27 Julho 2018].
- [43] Hanna, [Online]. Available: <http://www.hannacom.pt/> [.Acedido em 27 Julho 2018].

- [44] Lovibond, [Online]. Available: <https://www.lovibond.com/> [.Acedido em 28 Julho 2018].
- [45] Taylor Technologies, [Online]. Available: <https://www.taylortechnologies.com/> [.Acedido em 28 Julho 2018].

Anexo A – Procedimento Preparação de Soluções

Dureza da Água

Solução Tampão (DP1): Dissolver 17,5 g de cloreto de amónio (NH_4Cl) em 142 mL de hidróxido de amónio e diluir num balão volumétrico de 250,00 mL com água destilada. Manter a solução num frasco de plástico ou vidro resistente.

Indicador Negro de Eriocromo T (DP2): Triturar num almofariz 0,20 g de negro de eriocromo T com 50 g de cloreto de potássio ou cloreto de sódio.

Titulante padrão de EDTA 0,033 M (D1): Pesar 3,067 g do reagente sal dissódico dihidratado de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico, dissolver em água destilada e diluir num balão volumétrico de 250,00 mL.

Poder Quelante:

Titulante padrão de Zinco 0,0017 M (P1): Pesar 0,1241 g de sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), dissolver em água destilada e diluir num balão volumétrico de 250,0 mL.

Ferro:

Solução Tampão de Acetato de Sódio (F3): Dissolver 5 g de acetato de sódio em 25 mL de água destilada e transferir para um balão volumétrico de 50,00 mL. Adicionar lentamente 4,5 mL de ácido acético glacial e diluir até aos 50,00 mL com água destilada.

Solução de Hidroxilamina (F2): Dissolver 0,04924 g de cloreto de hidroxilamónio em água destilada, transferir para um balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer até à marca com água destilada.

Solução de Fenantrolina (F1): Dissolver 0,09581 g de 1,10 fenantrolina em 30,0 mL de água destilada com auxílio de agitação e ligeiro aquecimento. Transferir para um balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer o volume com água destilada.

Hipoclorito

Solução Acidificada de Iodeto de Potássio (C2): Dissolver aproximadamente 2 g de iodeto de potássio em água destilada, colocar num balão volumétrico de 100,00 mL e adicionar 4 mL de ácido acético glacial perfazer o volume com água destilada.

Solução Indicadora de Amido (CAS1): Fazer uma pasta de 0,1 g de amido solúvel com um pouco de água, adicionar a 100 mL de água fervente e deixar ferver durante 1 minuto. Deixar a solução arrefecer e adicionar 2 a 3 g de iodeto de potássio. Manter a solução num frasco fechado.

Titulante de Tiosulfato de Sódio 0,093 M (C1): Pesar 5,77 g de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), dissolver em água destilada fervida (para evitar a decomposição devido à presença de CO_2) adicionar umas gotas de clorofórmio (para evitar a decomposição bacteriana) e diluir num balão volumétrico de 250,00 mL com água destilada fervida.

Peróxido de Hidrogénio

Titulante de Sulfato de Cério (IV) 0,194 M (H1): Dissolver 3,9209 g de sulfato de cério tetra hidratado em ácido sulfúrico 1 M, colocar num balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer o volume com ácido sulfúrico 1 M.

Ácido Peracético

Solução de Iodeto de Potássio (A2): Dissolver aproximadamente 3,6 g de iodeto de potássio em água destilada, colocar num balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer com água destilada.

Titulante de Tiosulfato de Sódio 0,0867 M (A1): Dissolver 1,077 g de tiosulfato de sódio pentahidratado em água destilada, colocar num balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer o volume com água destilada.

Sulfitos

Solução de Iodo (S2): Dissolver 0,8817 g de iodato de potássio e 3,4198 g de iodeto de potássio em água destilada, colocar num balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer com água destilada.

Titulante de Tiosulfato de Sódio 0,165 M (S1): Dissolver 2,045 g de tiosulfato de sódio pentahidratado em água destilada, colocar num balão volumétrico de 50,00 mL e perfazer o volume com água destilada.

Anexo B – Procedimento Passo-a-passo

Dureza da Água

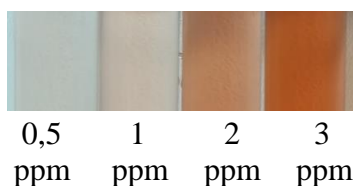
1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 1 colher do indicador DP2, tapar e misturar até dissolver.
3. Adicionar 10 gotas da solução DP1, tapar e agitar.
4. Adicionar a solução D1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando depois de cada adição até a cor da amostra mudar de rosa para azul. Registe o número de gotas.
5. A dureza da água (em ppm de CaCO_3) é igual a $10 \cdot n^\circ$ gotas.

Poder Quelante:

1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 1 colher do indicador DP2, tapar e misturar até dissolver.
3. Adicionar 10 gotas da solução DP1, tapar e agitar.
4. Adicionar a solução P1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando depois de cada adição até a cor da amostra mudar de azul para rosa. Registe o número de gotas.
5. O quelante livre (em ppm de NTA) é igual a $2 \cdot n^\circ$ gotas.

Ferro:

1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 5 gotas da solução F3, tapar e agitar.
3. Adicionar 15 gotas da solução F2, tapar e agitar.
4. Adicionar 10 gotas da solução de F1, tapar e agitar.
5. Comparar a cor obtida com a tabela de cores abaixo.



Hipoclorito

Preparação de Soluções:

1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 1 mL da solução C2, tapar e agitar.
3. Adicionar 5 gotas da solução CAS1, tapar e agitar.
4. Adicionar a solução C1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando depois de cada adição, até a cor da amostra mudar de azul escuro para incolor. Registe o número de gotas.
5. O cloro livre (em ppm de Cl_2) é igual a $10 \cdot n^\circ$ gotas.

Peróxido de Hidrogénio

1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 10 gotas da solução ASP1, tapar e agitar.
3. Adicionar 3 gotas da solução indicadora H2, tapar e agitar.
4. Adicionar a solução H1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando depois de cada adição até a cor da amostra mudar de vermelho alaranjado para azul pálido. Registe o número de gotas.
5. O peróxido de hidrogénio (em ppm de H_2O_2) é igual a $10 \cdot n^\circ$ gotas.

Ácido Peracético

1. Titular o peróxido de hidrogénio seguindo o protocolo anterior.
2. À solução anterior adicionar 10 gotas da solução ASP1, tapar e agitar.
3. Adicionar 6 gotas da solução A2, tapar e agitar.
4. Adicionar 5 gotas da solução indicadora CAS1, tapar e agitar.
5. Adicionar a solução A1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando depois de cada adição até a cor da amostra mudar de violeta acastanhado para vermelho alaranjado. Registe o número de gotas.
6. O ácido peracético (em ppm de PAA) é igual a $10 \cdot n^\circ$ gotas.

Sulfitos

1. Medir 10 mL da amostra no frasco de mistura.
2. Adicionar 15 gotas da solução ASP1, tapar e agitar.
3. Adicionar 5 gotas da solução S2, tapar e agitar.
4. Adicionar 5 gotas da solução indicadora CAS1, tapar e agitar.
5. Adicionar a solução S1 gota a gota ao frasco de mistura, agitando sempre depois de cada adição até a cor da amostra mudar de azul escuro para incolor, registre o número de gotas.
6. A concentração de sulfitos (em ppm de SO_3^{2-}) é igual a $300-20 \cdot n^\circ$ gotas.