



**Carla Alexandra
Miranda Basílio**

**Análise da viabilidade da reutilização das águas de
lavagem de reatores da Mistolin, S.A.**



**Carla Alexandra
Miranda Basílio**

**Análise da viabilidade da reutilização das águas de
lavagem de reatores da Mistolin, S.A.**

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 do Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e sob a orientação empresarial do Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião, Diretor do Departamento Técnico da empresa *Mistolin*, S.A.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião

Diretor – Departamento Técnico, Empresa Mistolin, S.A.

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Doutor Carlos Manuel Silva e ao Engenheiro Marco Sebastião pela orientação e auxílio durante todo o semestre.

À Andreia, Catarina, Cristiana, Jorge, Micaela, Nathalie e a todos os outros funcionários da Mistolin pela ajuda, um enorme obrigada.

Aos meus pais e familiares agradeço pelo apoio incondicional e paciência.

Ao Francisco, um grande obrigada por tudo.

palavras-chave

Mistolin, detergentes, águas de lavagem, reutilização, sustentabilidade, formulação

resumo

A Mistolin é uma empresa líder na produção e distribuição de detergentes líquidos e soluções de higiene de capital 100 % português. Anualmente, são produzidas mais de 750 formulações em tanques de mistura com agitação (misturadores), que têm de ser lavados entre produções, de modo a garantir o fabrico sem contaminações. Nestas lavagens, são gastos cerca de 957 m³ de água por ano, que seguem para uma estação de tratamento de águas residuais. Tendo em conta a crescente preocupação com a exploração excessiva dos recursos hídricos do planeta, existe uma necessidade de estudar a reutilização das águas de lavagem dos misturadores através da sua incorporação na formulação de produtos. Para isso, foram realizados testes em que se incorporaram diferentes percentagens de diferentes combinações de águas de lavagem aos produtos mais formulados das três famílias mais importantes na empresa: Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z. Estas águas foram analisadas qualitativa e quantitativamente, e os testes submetidos a um período de estabilidade de quatro semanas para se determinar a evolução dos parâmetros de aprovação de cada um deles.

De acordo com os resultados obtidos e as observações efetuadas, foi apresentada uma proposta de reutilização das águas de lavagem de misturadores para incorporação durante formulações, utilizando contentores intermédios de armazenamento (IBC). A incorporação consiste no armazenamento das águas utilizadas na lavagem completa do misturador e a sua utilização imediata numa formulação seguinte, de modo a garantir que, devido a ser uma incorporação de pequena percentagem, as águas não tenham qualquer efeito na formulação do produto. Esta proposta engloba poupanças anuais de cerca de 1180 € e 152 m³ de água incorporando estas águas apenas nas formulações estudadas, ou uma poupança anual de 2380 € e 307 m³ de água caso se considere que os produtos estudados são representativos da família na qual se englobam, e não apresenta qualquer custo de investimento por parte da empresa.

keywords

Mistolin, detergents, cleaning waters, reuse, sustainability, formulation

abstract

Mistolin is an 100 % Portuguese leading company in the production and distribution of liquid detergents and hygiene solutions. Over 750 formulations are produced annually in stirring mixers, which need to be cleaned between productions to ensure contamination-free manufacturing. In these cleaning processes, about 957 m³ of water are used per year, and are forwarded to a wastewater treatment plant.

Given the growing concern about the overexploitation of the planet's water resources, there is a need to study the reuse of mixers' cleaning waters by incorporating them into product formulations. Thereunto, tests were carried out in which different percentages of different combinations of cleaning waters were incorporated into the most formulated products of the three most important families in the company: Dishwasher X, Degreaser Y and Hypochlorated Z. These waters were analyzed qualitatively and quantitatively, and the tests submitted to a stability period of four weeks to determine the evolution of the approval parameters of each of them.

According to the results obtained and the observations made, a proposal for the reuse of mixers' cleaning waters for incorporation during formulations using intermediate bulk containers (IBC) was presented. The incorporation consists in the storage of the waters used for the complete cleaning of the mixer and its immediate use in a subsequent formulation to ensure that, because it is a minor incorporation, the water has no effect on the product formulation. This proposal encompasses annual savings of around € 1670 and 152 m³ of water by incorporating these waters only in the formulations studied, or an annual savings of € 3360 and 307 m³ of water if it is considered that the products studied are representative of the family to which they belong. This proposal has no investment cost on the part of the company.

Índice

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Siglas e Acrónimos.....	xi
1. Introdução	1
1.1. A empresa Mistolin, S.A.	1
1.2. Detergente.....	1
1.3. Água – um recurso valioso	2
1.4. Estrutura da presente dissertação	3
2. A unidade fabril	5
2.1. Classificação de produtos.....	5
2.2. Captação de água	7
2.3. O processo de lavagem.....	8
2.4. A Estação de Tratamento de Águas Residuais.....	9
3. Ensaio laboratoriais	12
3.1. Lava-Loiça X.....	12
3.2. Tira-Gorduras Y.....	14
3.3. Hipoclorado Z	16
4. Análise das águas de lavagem.....	18
4.1. Análise qualitativa.....	19
4.2. Análise quantitativa.....	21
4.3. Análise através de outros métodos: Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) e Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC).....	24
5. Resultados e observações	26
5.1. Lava-Loiça X.....	26
5.2. Tira-Gorduras Y	33
5.3. Hipoclorado Z	37
6. Proposta de reutilização das águas de lavagem	44
7. Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....	48
Referências	51
Anexo 1 – Frequência dos produtos formulados por Família	53
Anexo 2 – Comparação da curva de absorção de infravermelho da água de processo com diferentes águas de lavagem.....	54

Anexo 3 – Procedimento de determinação da viscosidade utilizando o equipamento Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus.....	56
Anexo 4 – Procedimento de determinação do teor de cloro ativo numa amostra através de titulação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	58
Anexo 5 – Procedimento de análise das águas de lavagem de misturadores por FTIR Bruker Alpha-P.....	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade dos misturadores e depósitos na unidade fabril da Mistolin.	5
Tabela 2 - Cálculos dos custos associados à limpeza de misturadores de formulação. ..	11
Tabela 3 - Caracterização qualitativa das águas de Lavagem (AL) e Enxaguamento 1 (AE1) e 2 (AE2) utilizadas na incorporação na formulação do Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.....	20
Tabela 4 - Registo dos valores obtidos de pH e condutividade das águas de Lavagem (AL) e Enxaguamento 1 (AE1) e 2 (AE2) utilizadas para incorporação no Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.....	23
Tabela 5 - Registo dos valores dos parâmetros de aprovação obtidos dos testes após a formulação e após o período de estabilidade do Lava-Loiça X.....	27
Tabela 6 - Registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Tira-Gorduras Y após a formulação e período de estabilidade.	34
Tabela 7 - Registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Hipoclorado Z após a formulação e período de estabilidade.	40
Tabela 8 - Cálculos referentes à poupança de água associados à incorporação de águas de lavagem na formulação de produtos.....	46
Tabela 9 - Frequência dos produtos por família (referente ao ano 2018)	53

Lista de Figuras

Figura 1 - Logótipo da Mistolin S.A. [1]	1
Figura 2 - Receitas da produção de detergentes, sabão e soluções de limpeza e polimento em Portugal no período de 2011 a 2016 e estimativa 2017-2023 (em dólares).[7].....	2
Figura 3 - Representação da configuração experimental de HPLC. a) Amostra; b) Bomba; c) Injetor; d) Coluna de HPLC; e) Computador para aquisição de dados; f) Detetor; g) Resíduos. [20].....	25
Figura 4 - Ensaio branco do Lava-Loiça X após o período de estabilidade.	32
Figura 5 - Teste 15 do Lava-Loiça X (lado esquerdo) e Teste 16 do Lava-Loiça X (lado direito) após o período de estabilidade.	32
Figura 6 - Testes de Tira-Gorduras incompleto (sem a adição de corante e composto alcoólico no lado esquerdo, e sem a adição do composto alcoólico no lado direito).	36
Figura 7 - Teste 7 finalizado (lado direito), em comparação com o ensaio branco (lado esquerdo) realizado sem a incorporação de águas de lavagem e enxaguamento.	37
Figura 8 - Efeito da temperatura na decomposição do NaClO (5 %, m/m) ao longo do tempo [22].	38
Figura 9 - Ensaio branco do Hipoclorado Z (lado esquerdo) e Teste 2 do Hipoclorado Z (lado direito) antes do período de estabilidade.....	43
Figura 10 - IBC de 1000 litros. [25]	44
Figura 11 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva verde), Lavagem (curva vermelha) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Lava-Loiça X captada a 20-02-2019.	54
Figura 12 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva vermelha) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Hipoclorado Z captada a 01-04-2019	54
Figura 13 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva vermelha), Lavagem (curva verde) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Tira-Gorduras Y captada a 18-03-2019.	55
Figura 14 - Equipamento Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus utilizado para as determinações de viscosidade.....	56
Figura 15 - Equipamento Elma Elmasonic S 30H, utilizado para desgasificar as amostras.	56

Figura 16 - Montagem experimental da titulação com tiosulfato de sódio para a determinação do teor de cloro ativo numa amostra.	58
Figura 17 - Equipamento FTIR Bruker Alpha-P.	60
Figura 18 - Equipamento FTIR Bruker Alpha-P.	60

Lista de Siglas e Acrónimos

AE1 – Água de Enxaguamento 1;

AE2 – Água de Enxaguamento 2;

AL – Água de Lavagem;

CMC – Concentração Micelar Crítica;

DDBSA - Dodecilbenzenosulfonato de sódio;

FTIR - *Fourier-transform infrared spectroscopy*;

HIP – Hipoclorados;

HPLC – Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*);

IBC – *Intermediate Bulk Container*;

LL - Lava-Loiças;

SGS - *Société Générale de Surveillance*;

SLES – Lauriléter sulfato de sódio;

TG - Tira-Gorduras

1. Introdução

1.1. A empresa Mistolin, S.A.

A Mistolin, S.A., fundada em 1992 no concelho de Vagos, é uma empresa portuguesa especializada na produção e desenvolvimento de detergentes líquidos de utilização doméstica e profissional. A Mistolin Company está presente em Portugal, Espanha, França, Angola, Moçambique, Cabo Verde, Marrocos, Argélia, China e Colômbia, com polos industriais ou empresas de comercialização de detergente [2].

Em 2001 foi criado o grupo MSTN, que engloba 13 empresas ao serviço do próprio grupo e parceiras, incluindo a Mistolin, onde se apostou numa política de internacionalização e o grupo apresenta neste momento sete áreas de atuação em 25 países, 30 unidades de negócio e cerca de 550 funcionários [2], [4].

Como produto de uma política de melhoria contínua, a Mistolin segue as normas e sistemas de Gestão de Qualidade, Ambiente, Segurança e Saúde no Trabalho e Responsabilidade Social, e apresenta certificações de acordo com o SGS (*Société Générale de Surveillance*), tais como ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001 e SA 8000.[4]

Na Figura 1 é possível observar o logótipo da Mistolin, S.A..



Figura 1 - Logótipo da Mistolin S.A. [1]

1.2. Detergente

É considerado um detergente um produto ou material que tenha como função promover a remoção de material de uma superfície, como, por exemplo, nódoas de um tecido ou vestígios de comida de loiça, ou promover a dispersão e estabilização de materiais numa matriz em massa, como, por exemplo, suspensão de gotículas de óleo numa fase móvel, tal como a água.[5]

A formulação de detergentes é um fator fundamental para garantir que estes cumprem os seus objetivos e funções na ótica do utilizador. Os detergentes modernos são produtos complexos que podem englobar 20 ou mais ingredientes, dependendo da função do detergente. Os principais elementos da formulação de um detergente são os

tensoativos, os polímeros dispersantes, *builders*, quelantes, sistemas de branqueamento, solventes e aditivos para melhoria de propriedades do detergente.[5]

O valor do mercado global de detergentes e sabão no ano de 2016 foi cerca de 86.8 mil milhões de euros e estima-se que terá um aumento contínuo pelo menos até 2025, devido ao aumento do rendimento disponível nos agregados familiares, desenvolvimento da indústria têxtil e a normalização das máquinas de lavar nos países em desenvolvimento. Aliado a estes fatores, a crescente consciencialização acerca da higiene pessoal e pública faz com que os detergentes sejam assumidos como um bem essencial.[6]

Em Portugal, o valor do mercado da produção de detergentes, sabão e soluções de limpeza e polimento atingiu, em 2016, 199 milhões de euros e estima-se que, assim como o mercado global, apresentará um crescimento em 2023, e será cerca de 225 milhões de euros anuais. [7]

Na Figura 2 está descrito o valor do mercado da produção de detergentes em Portugal, em dólares (U.S.D.) no período de 2011 a 2016, assim como uma estimativa para o período de 2017 a 2023.

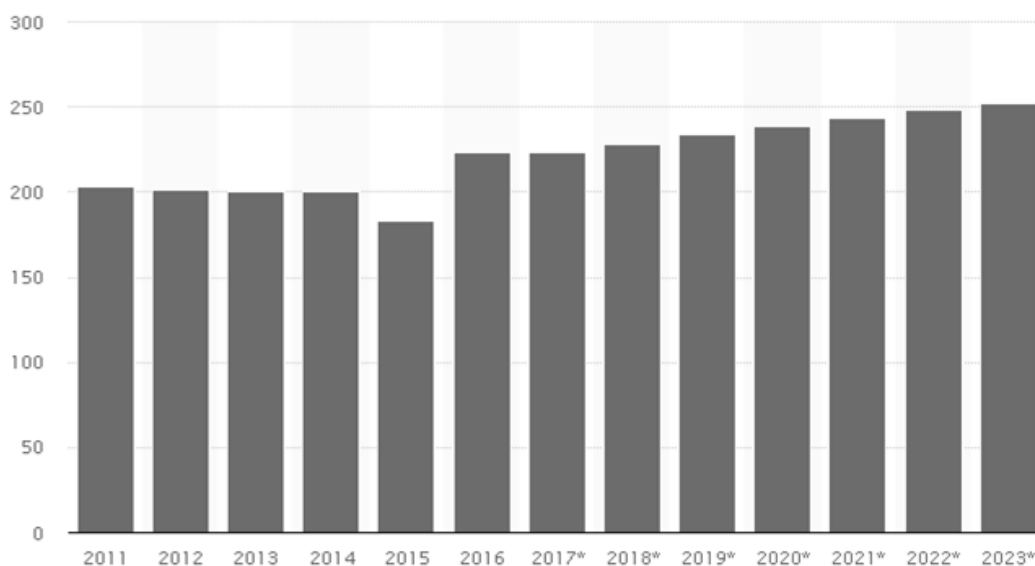


Figura 2 - Receitas da produção de detergentes, sabão e soluções de limpeza e polimento em Portugal no período de 2011 a 2016 e estimativa 2017-2023 (em dólares).[7]

1.3. Água – um recurso valioso

O consumo de água tem vindo a ser, cada vez mais, um tópico de discussão no tema da sustentabilidade. A procura de água, quer no setor industrial, quer no privado, tem tendência a aumentar e estima-se que, até ao ano 2050, irá subir cerca de um terço do valor atual.[8]

Uma vez que a água doce potável é um recurso finito e que apenas temos acesso a menos de 1 % desta, torna-se crucial adotar políticas que fomentem o consumo prudente de água e a sua reutilização no processo industrial.[9]

Na presente dissertação serão caracterizados o processo e o tratamento do efluente de lavagem dos equipamentos da Mistolin. Neste sistema é utilizada água processual, isto é, a água que é usada como solvente na formulação dos detergentes. Esta água é proveniente de um furo que a Mistolin explora, e passa por um processo de tratamento de modo a ser desmineralizada.

No final de cada lavagem, a água é encaminhada para uma estação de tratamento de águas residuais interna, após reduzir o seu nível de poluição determinado pela legislação vigente. Esta estação de tratamento engloba vários processos e etapas, de forma a produzir água menos nobre (a ser utilizada em lavagens de pavimento futuramente) e uma lama seca, que é tratada por uma empresa externa. Este processo encontra-se descrito com mais detalhe no capítulo 2, subcapítulo 2.4.

Em cada lavagem efetuada são gastas centenas de litros de água, o que significa que, apesar de não ser o maior requisito hídrico do processo, não deixa de ser uma quantidade considerável, que deve ser utilizada de uma forma responsável, tendo em conta as preocupações ambientais e económicas.

1.4. Estrutura da presente dissertação

Esta dissertação está dividida em sete capítulos, incluindo um capítulo para a introdução e outro para a conclusão.

No capítulo 2 é descrito o funcionamento da unidade fabril, incluindo a classificação de produtos e identificação dos produtos mais frequentes, o processo de captação de água para abastecimento da fábrica, o procedimento de lavagem de misturadores e depósitos e o funcionamento da estação de tratamento de águas residuais da Mistolin.

No capítulo 3 inicia-se a descrição dos ensaios laboratoriais realizados aos produtos selecionados para a formulação: Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.

No capítulo 4 descreve-se a análise das águas de lavagem e enxaguamentos incorporadas na formulação de produtos, onde se recorreu a técnicas como a medição de pH, viscosidade, densidade e condutividade, técnicas de análise qualitativas, e Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR).

No capítulo 5 apresentam-se os resultados e observações dos testes logo após a formulação e depois de um período de 4 semanas em armazenamento.

Por fim, no capítulo 6 apresenta-se uma proposta de reutilização das águas de lavagem e enxaguamentos, de modo a otimizar a poupança de água e o investimento necessário.

2. A unidade fabril

A unidade fabril da empresa Mistolin, SA, sediada em Vagos, apresenta uma zona de produção com sete misturadores, nomeados de R201 a R207, de capacidades máximas variáveis, entre 2 e 26,5 toneladas. Existem também doze depósitos com capacidades máximas combinadas de 199,3 m³. Na Tabela 1 é possível confirmar as capacidades de todos os misturadores e depósitos existentes.

Tabela 1 - Capacidade dos misturadores e depósitos na unidade fabril da Mistolin.

Misturadores	Capacidade (m ³)	Depósitos	Capacidade (m ³)
R201	25,0	D1	10,0
R202	6,5	D2	12,0
R203	10,0	D3	17,0
R204	10,0	D4	20,0
R205	2,0	D5	30,0
R206	15,0	D6	10,0
R207	10,0	D7	15,0
		D8	20,0
		D9	20,0
		D10	30,0
		D11	9,0
		D12	6,3

2.1. Classificação de produtos

A produção anual da empresa engloba mais de 150 produtos diferentes e corresponde a mais de 8000 m³ de detergentes líquidos. De modo a facilitar o estudo destes produtos, de acordo com as suas propriedades químicas e formulação, foi necessário agrupar os produtos em grupos ou “famílias”.

Após esta classificação, verifica-se que os grupos mais incidentes na produção da Mistolin são os Lava-Loiças (LL), Tira-Gorduras (TG) e os Hipoclorados (HIP) que correspondem a cerca de metade da produção anual. No Anexo 1 é possível observar a caracterização completa de todos os produtos por família, assim como a sua frequência na produção anual relativa ao ano de 2018.

2.1.1. Lava-Loiças (LL)

Os Lava-Loiças (LL) são a família mais frequente na produção. Com cerca de 30 produtos diferentes e mais de 150 fabricos, representam 20,2 % de toda a produção, onde

o produto mais frequente nesta família é o Lava-Loiça X, que corresponde a cerca de 40 % de toda a produção de Lava-Loiças.

A formulação de um lava-loiça é no geral composta por tensoativos aniônicos como o dodecilbenzenossulfonato de sódio (DDBSA), a cocamide DEA e o lauriléter sulfato de sódio (SLES, que promovem a detergência, apresentam boa capacidade de remoção de sujidade oleosa, são bons espumantes e aumentam a viscosidade, e tensoativos não iônicos, como o álcool etoxilado, que melhora a eficiência do detergente a altas e baixas temperaturas. A utilização de misturas de tensoativos iônicos e não iônicos diminui a Concentração Micelar Crítica (CMC). [10]

A CMC é a concentração à qual se inicia a micelização (formação de micelas) e é uma propriedade intrínseca e característica de cada tensoativo. Quanto mais baixo for este valor num detergente, mais estáveis são as micelas e é necessária uma menor quantidade do mesmo para a solubilização de proteínas e lípidos, melhorando o desempenho global do detergente. [10][11]

Para além destes compostos-base, os lava-loiças podem apresentar uma variedade de componentes na sua formulação que lhes confere diferentes características tais como perfumes, corantes, controladores de pH, entre outros aditivos. [12]

2.1.2. Tira-Gorduras (TG)

Os Tira-Gorduras (TG) são a segunda família mais frequente, logo após os LL, a ser produzida na Mistolin, e englobam o produto mais produzido anualmente na empresa: o Tira-Gorduras Y.

Os TG, assim como os lava-loiças, compreendem uma mistura de tensoativos aniônicos e não-iônicos que lhes confere um poder de remoção de gordura superior. Para além disso, também incluem um controlador de pH (como o hidróxido de potássio) e um inibidor de corrosão (como um derivado de fosfato). São também adicionados perfumes e corantes de modo a tornar o produto mais agradável ao utilizador.

2.1.3. Hipoclorados (HIP)

Os Hipoclorados (HIP) englobam todos os produtos que contenham hipoclorito de sódio (NaOCl). Estes produtos são maioritariamente produzidos no sétimo misturador, que se encontra no exterior da unidade fabril como medida de segurança e prevenção da degradação dos materiais envolventes.

Para além do hipoclorito de sódio, que é um agente oxidante e desinfetante, estes detergentes apresentam também quantidades consideráveis de hidróxido de sódio, que é um bom agente de remoção de gordura.

2.2. Captação de água

A água utilizada no processo da Mistolin é captada através de um furo. De modo a ser desmineralizada, esta água é tratada por uma série de processos consecutivos.

Primeiramente, é necessário medir a condutividade da água. Nos momentos iniciais da captação da água, a condutividade medida tende a ser superior que 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, logo esta água é rejeitada. A partir do momento em que a condutividade medida é inferior ao valor referido anteriormente, a água é armazenada num tanque, onde se adiciona hipoclorito de sódio diluído em excesso como agente oxidante, que provoca a precipitação de sais de hidróxido de ferro(III). Estes sais pouco solúveis em água e outras partículas que possam estar presentes são filtrados através de um sistema de filtros de areias.

Seguidamente, a água já filtrada é encaminhada para uma coluna de enchimento de carvão ativado, onde irá ocorrer a adsorção de compostos orgânicos e clorados. A água é novamente filtrada num filtro de partículas e segue para uma área de permuta iónica, constituída por duas colunas de enchimento, em que o enchimento da primeira é uma resina catiónica e o enchimento da segunda é uma resina aniónica.

Na primeira coluna da permuta iónica ocorre a remoção dos cátions metálicos, que são substituídos por iões H^+ . A água segue para a segunda coluna, onde ocorre a retenção de cloretos, sulfatos, carbonatos, nitratos e sílica, que são substituídos por iões OH^- .

Após este processo de desmineralização, a condutividade é novamente medida, e, se esta se encontrar abaixo do limite de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, é armazenada num tanque que é tratado com hipoclorito de sódio de modo a prevenir eventuais contaminações microbiológicas e segue para uma rede de armazenamento de água desmineralizada. Esta adição de hipoclorito, ao contrário da adição que ocorre no início do processo de desmineralização, é controlada, de maneira a garantir que a concentração de cloro na água se encontre no intervalo definido de 0,3 a 0,4 mg/L. Caso a condutividade medida se encontre acima do limite definido, esta entra no chamado tempo de espera, em que se aguarda cerca de 15 minutos para verificar se a condutividade volta a valores admissíveis. Durante este período, toda a água resultante do processo de desmineralização é encaminhada para a estação de tratamento de águas residuais. No fim do tempo de espera, se a condutividade permanecer superior a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o processo de tratamento é interrompido para que se inicie a regeneração das resinas iónicas.

A capacidade da central de desmineralização de água captada da Mistolin é de 5 m³/h e tem um custo de 2,26 € por cada metro cúbico de água captado e tratado.

2.3. O processo de lavagem

O procedimento de produção da Mistolin ocorre em descontínuo e no mesmo misturador podem chegar a ser produzidos cerca de 50 produtos diferentes num ano. Isto implica que haja um processo de limpeza cuidado no fim de cada produção, de modo a garantir uma produção eficiente do produto seguinte. Os principais equipamentos que passam por um processo de lavagem na Mistolin são os misturadores de formulação e os depósitos de armazenamento de produto. Para estes dois tipos de equipamento, o processo de lavagem é distinto.

2.3.1. Lavagem de misturadores

A lavagem de misturadores inicia-se após a finalização da produção do detergente e o esvaziamento do produto para um dos depósitos, para que possa seguir para a linha de montagem.

O primeiro passo da lavagem de misturadores corresponde ao primeiro enxaguamento (Enxaguamento 1). Neste enxaguamento, são libertados pelas pinhas do misturador 300 litros de água de processo, que vão ser depois escoados pela saída do misturador.

Depois do primeiro enxaguamento, segue-se, então, a lavagem. Nesta etapa, é adicionada a mesma quantidade de água do passo anterior e inicia-se um processo de recirculação desta água durante 10 minutos. De modo a prevenir a formação excessiva de espuma, é adicionado manualmente cerca de 200 ml de antiespumante silicónico. Em casos excecionais em que o produto formulado no misturador é muito viscoso, são adicionados a este passo cerca de 25 kg de hidróxido de potássio (potassa cáustica).

Após finalizada esta etapa, a água é escoada e procede-se para o último passo do processo de lavagem de misturadores correspondente ao segundo enxaguamento (Enxaguamento 2). Este enxaguamento é idêntico ao primeiro.

Durante o escoamento da água do segundo enxaguamento, inspeciona-se qualitativamente se a água se apresenta limpa, isto é, incolor, sem espuma e sem odor. Se assim se suceder, dá-se por finalizado o processo de limpeza do misturador e é possível produzir um novo produto no mesmo, caso contrário, repete-se o processo.

Numa lavagem de misturador típica usa-se, assim, 900 litros de água, independentemente do tamanho do misturador e, em média, ocorrem 25 lavagens semanais.

Este processo é transversal a todos os misturadores, no entanto, no sétimo são realizados apenas dois enxaguamentos e para o quinto são apenas adicionados 200 litros de água e acionada a agitação.

2.3.2. Lavagem de depósitos

A lavagem de depósitos inicia-se assim que todo o produto é embalado na linha de montagem e o depósito se encontra vazio.

Assim como para os misturadores, os depósitos são lavados com água de processo que é libertada através de pinhas no topo do depósito, em três ciclos de 10 segundos cada um, sendo a água escoada por baixo do depósito após cada ciclo.

Nos depósitos, ao contrário dos misturadores, não há sistema de recirculação, então não é necessário utilizar antiespumante.

No caso excepcional de ser necessário limpar o depósito depois de um produto muito viscoso ter sido armazenado nele, repetem-se os três ciclos de 10 segundos cada um três vezes.

No final da lavagem, é efetuada uma análise qualitativa da água, tal como no caso dos misturadores. Se esta se apresentar limpa, isto é, incolor, sem espuma e sem perfume, então o processo de limpeza é dado como finalizado e o depósito encontra-se pronto para receber um novo produto. Caso contrário, repete-se o processo de limpeza.

2.4. A Estação de Tratamento de Águas Residuais

A ETAR interna da Mistolin empreende uma série de processos de tratamento de água provenientes de duas linhas diferentes de produção, uma direta da atividade produtiva que inclui a limpeza de misturadores, formulação de produtos, linhas de enchimento e lavagem de pavimentos, e outra da regeneração e lavagem da unidade de tratamento e abastecimento de água ao processo.

O processo de tratamento de água inicia-se com uma gradagem, através de grades finas, de modo a eliminar matéria sólida de média dimensão. Este passo é essencial para prevenir o entupimento e a degradação precoce dos equipamentos das fases seguintes.

Seguidamente tem-se a fase da homogeneização, que consiste na mistura do efluente num tanque de equalização, para posteriormente ser tratado por eletrocoagulação.

Na etapa da eletrocoagulação, é possível gerar o agente coagulante *in situ*, aplicando uma corrente elétrica a eletrodos de ferro, que produz (por eletrólise) os sais inorgânicos metálicos que serão dissolvidos no meio líquido. Para além disto, também se adicionam pequenas quantidades de coagulante inorgânico base alumínio, neutralizador ácido (ácido clorídrico) e base (hidróxido de sódio), permanganato de potássio, num meio a pH controlado e na presença de um sistema de agitação, assim como um agente floculante, que promove a agregação da matéria suspensa em flocos.

Posteriormente, segue-se o processo de flotação, em que os flocos são carregados por microbolhas injetadas na base do equipamento e removidos por raspagem, para depois passar para a fase da sedimentação.

Na fase de sedimentação ocorre a deposição das partículas e sedimentos por ação da gravidade num sedimentador. As lamas são retiradas pela parte inferior do sistema e o líquido clarificado pelo topo, sendo adicionado óxido de cálcio para promover a desidratação das lamas. Por fim, as lamas seguem para uma prensa, onde vão ser pressionadas de modo a remover restos de água presentes. Os resíduos sólidos resultantes deste passo são posteriormente tratados por uma empresa externa.

A água tratada é considerada “menos nobre” e está a ser projetada para ser utilizada essencialmente na lavagem de pavimentos.

A ETAR da Mistolin apresenta uma capacidade de tratamento de águas de 1,3 m³/h, sendo que o custo deste tratamento é cerca de 4,76 €/m³. Deste tratamento são gerados, em média, 6,64 kg de resíduos sólidos por metro cúbico de água tratada, que é removida por uma entidade externa pela quantia de 110 €/ton.

Atualmente, a lavagem dos misturadores regulares tem o preço anual de pouco mais de 6520 €, incluindo o preço da captação de água e do seu tratamento. Tendo em conta os misturadores cuja lavagem se efetua de maneira diferente, R205 e R207, a lavagem anual de todos os misturadores estima-se que tenha o custo de 7415 € à Mistolin, envolvendo o consumo de cerca de 960 m³ de água. Os cálculos detalhados do custo da lavagem de misturadores podem ser consultados no na Tabela 2. Existe, assim, uma oportunidade de poupança de água e dinheiro cuja viabilidade deve ser estudada. Caracterizada a situação atual da Mistolin, inicia-se, então, o estudo do reaproveitamento das águas de lavagens de misturadores na formulação com a determinação dos ensaios a realizar.

Tabela 2 - Cálculos dos custos associados à limpeza de misturadores de formulação.

		Misturadores		
		Regulares	R205	R207
Média de lavagens por semana	(a)	18	5	2
Média de lavagens por ano	(b)	936	260	104
Quantidade de água gasta por lavagem (m ³)	(c)	0,9	0,2	0,6
Quantidade de água gasta para as lavagens por ano (m ³)	(d)	842,4	52	62,4
Captação				
Custo por m ³ de água captada (€/m ³)	(e)	2,26		
Custo da água de lavagem captada por ano (€)	(f)	1903,82	117,52	141,02
Tratamento				
Custo por quantidade de água tratada (€/m ³)	(g)	4,76		
Quantidade de lama produzida por volume de água tratada (ton/m ³)	(h)	0,00664		
Quantidade de lama produzida (ton)	(i)	5,596	0,345	0,415
Custo do descarte de lama por quantidade de lama produzida (€/ton)	(j)	110		
Custo do descarte da lama por ano (€)	(k)	615,57	38,00	45,60
Custo total do tratamento da água por ano (€)	(l)	4625,40	285,52	342,62
Custo total por ano por misturador (€)	(m)	6529,22	403,04	483,65
Custo total por ano (€)	(n)	7415,90		

(b)=(a)x52; (d)=(b)x(c); (f)=(d)x(e); (i)=(h)x(d); (k)=(i)x(j); (l)=(d)x(g)+(k); (m)=(f)+(l); (n)=Σ(m).

3. Ensaio laboratoriais

De modo a realizar a etapa laboratorial do estudo do reaproveitamento das águas de lavagem de misturadores na formulação de produtos na Mistolin, foram considerados apenas os três grupos mais frequentemente formulados na empresa, e desenvolvidos os respetivos produtos mais comuns. Estes produtos foram o Lava-Loiça X, o Tira-Gorduras Y e o Hipoclorado Z, resultando num conjunto de 51 formulações diferentes, com diversas percentagens de incorporação de águas de famílias variadas, sujeitas a ensaios de estabilidade durante quatro semanas a três temperaturas diferentes, uma fria (6 °C), uma ambiente (20 °C) e uma quente (30 °C para o Hipoclorado Z e 40 °C para os restantes). Estes ensaios permitem monitorizar a variação dos parâmetros característicos de cada produto ao longo do tempo em diferentes condições de temperatura.

Os resultados destes ensaios podem ser consultados no capítulo 5.

3.1. Lava-Loiça X

O desenvolvimento do Lava-Loiça X utilizando águas de lavagem de misturadores na sua formulação foi dividido em três etapas. Iniciou-se a formulação do Lava-Loiça X com a incorporação parcial e total de águas de Enxaguamento 2 de diferentes produtos e variadas famílias, incluindo o próprio, seguindo-se a formulação com incorporação parcial e total de uma mistura de partes iguais de águas de enxaguamento 2 e águas de lavagem e, por fim, formulou-se o produto com a incorporação parcial e total de uma mistura de partes iguais de águas de Enxaguamento 1 e 2 e águas de lavagem.

Para além destes produtos, foi formulado um Lava-Loiça X sem incorporação de águas de lavagem para ser usado como controlo (ensaio branco).

3.1.1. Incorporação de águas do Enxaguamento 2

Os testes abrangidos nesta etapa foram:

1. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 do próprio produto numa produção (2,53 %);
2. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 de outro produto da mesma família (LL) numa produção (2,53 %);
3. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção, mantendo a incorporação anterior (2,53 %);
4. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (7,59 %);

5. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 de um produto de outra família numa produção (2,53 %);
6. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 do próprio produto numa produção (100 %);
7. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 de outro produto da mesma família numa produção (100 %);
8. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (100 %);
9. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 de um produto de outra família numa produção (100 %).

3.1.2. Incorporação de águas do Enxaguamento 2 e Lavagem

10. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem do próprio produto numa produção (5,05 %);
11. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de outro produto da mesma família numa produção (5,05 %);
12. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (15,15 %);
13. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de um produto de outra família numa produção (5,05 %);
14. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem do próprio produto numa produção (100 %);
15. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de outro produto da mesma família numa produção (100 %);
16. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (100 %);
17. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 e Lavagem de um produto de outra família numa produção (100 %).

3.1.3. Incorporação das águas de lavagem total (Enxaguamento 1, Lavagem e Enxaguamento 2)

18. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 do próprio produto numa produção (7,58 %);
19. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de outro produto da mesma família numa produção (7,58 %);
20. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (22,73 %);
21. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de um produto de outra família numa produção (7,58 %);
22. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 do próprio produto numa produção (100 %);
23. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de outro produto da mesma família numa produção (100 %);
24. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de uma mistura de partes iguais do próprio com outros dois produtos da mesma família numa produção (100 %);
25. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 de um produto de outra família numa produção (100 %).
26. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 do Tira-Gorduras Y numa produção (7,58 %);
27. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2, Lavagem e Enxaguamento 1 do Tira-Gorduras Y numa produção (100 %).

3.2. Tira-Gorduras Y

O desenvolvimento do Tira-Gorduras Y utilizando águas de lavagem de misturadores na sua formulação, assim como no caso do Lava-Loiça X, foi dividido em três etapas, que envolvem a incorporação parcial e total de águas de Enxaguamento 2,

Enxaguamento 2 e Lavagem, e águas de Enxaguamento 1 e 2 e Lavagem de diferentes produtos de várias famílias, incluindo o próprio.

Para além destes produtos, foi formulado um Tira-Gorduras Y sem incorporação de águas de lavagem para ser usado como controlo (ensaio branco).

3.2.1. Incorporação de águas do Enxaguamento 2

Os testes abrangidos nesta etapa foram:

1. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 do próprio produto numa produção (1,21 %);
2. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 2 de um produto de outra família numa produção (1,21 %);
3. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 do próprio produto numa produção (100 %);
4. A substituição total por uma água de Enxaguamento 2 de um produto de outra família numa produção (100 %).

3.2.2. Incorporação de águas do Enxaguamento 2 e Lavagem

Os testes abrangidos nesta etapa foram:

5. A substituição correspondente à utilização de uma água de Lavagem (1,21 %) e Enxaguamento 2 (1,21 %) do próprio produto numa produção;
6. A substituição correspondente à utilização de uma água de Lavagem (1,21 %) e Enxaguamento 2 (1,21 %) de um produto de outra família numa produção;
7. A substituição total por uma água de Lavagem (50 %) e Enxaguamento 2 (50 %) do próprio produto numa produção;
8. A substituição total por uma água de Lavagem (50 %) e Enxaguamento 2 (50 %) de um produto de outra família numa produção.

3.2.3. Incorporação das águas de lavagem total (Enxaguamento 1, Lavagem e Enxaguamento 2)

Os testes abrangidos nesta etapa foram:

9. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 1 (1,21 %), de Lavagem (1,21 %) e de Enxaguamento 2 (1,21 %) do próprio produto numa produção;

10. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 1 (1,21 %), de Lavagem (1,21 %) e Enxaguamento 2 (1,21 %) de um produto de outra família numa produção;
11. A substituição total por uma água de Enxaguamento 1 (33,33 %), de Lavagem (33,33 %) e Enxaguamento 2 (33,33 %) do próprio produto numa produção;
12. A substituição total por uma água de Enxaguamento 1 (33,33 %), de Lavagem (33,33 %) e Enxaguamento 2 (33,33 %) de um produto de outra família numa produção;
13. A substituição correspondente à utilização de uma água de Enxaguamento 1 (1,21 %), de Lavagem (1,21 %) e Enxaguamento 2 (1,21 %) do Lava-Loiça X numa produção;
14. A substituição total por uma água de Enxaguamento 1 (33,33 %), de Lavagem (33,33 %) e Enxaguamento 2 (33,33 %) do Lava-Loiça X numa produção.

3.3. Hipoclorado Z

O desenvolvimento do Hipoclorado Z, ao contrário dos restantes produtos formulados, ocorreu em apenas uma fase. Este produto é formulado no sétimo misturador, em que o processo de lavagem consiste apenas em dois enxaguamentos, e a quantidade de produtos com tensoativos é menor. Por estes motivos, foi considerada apenas a opção de juntar os dois enxaguamentos e não utilizar nenhuma água de lavagem de produtos de outras famílias. Para além destes produtos, foi formulado um Hipoclorado Z sem incorporação de águas de lavagem para servir de controlo (ensaio branco).

3.3.1. Incorporação das águas de enxaguamento.

Os testes abrangidos foram:

1. A substituição correspondente à utilização de duas águas de enxaguamento do próprio produto numa produção (29 %);
2. A substituição correspondente à utilização de duas águas de enxaguamento de outro produto da mesma família numa produção (29 %);
3. A substituição correspondente à utilização de duas águas de enxaguamento de uma mistura de partes iguais do próprio produto com outro da mesma família numa produção, mantendo a incorporação anterior (29 %);

4. A substituição correspondente à utilização de duas águas de enxaguamento de uma mistura de partes iguais do próprio produto com outro da mesma família numa produção (58 %);
5. A substituição total pelas águas de enxaguamento do próprio produto numa produção (100 %);
6. A substituição total pelas águas de enxaguamento de outro produto da mesma família numa produção (100 %);
7. A substituição total pelas águas de enxaguamento de uma mistura de partes iguais do próprio produto com outro da mesma família numa produção (100 %).

Definidos os ensaios a realizar, segue-se então a recolha e análise de águas de lavagem e enxaguamento necessárias para a formulação dos ensaios acima referidos.

4. Análise das águas de lavagem

Para cada produto formulado, foram recolhidas amostras de águas de enxaguamento e lavagem do próprio e, em função dos ensaios a realizar, de outros produtos.

Para a formulação do Lava-Loiça X, para além das suas águas de lavagem, foram consideradas águas de lavagem e enxaguamento de outros dois lava-loiças, uma água de Enxaguamento 2 de um produto da família dos Detergentes da Roupa e águas de lavagem e enxaguamento de um produto da família dos Quaternários. Os produtos da família dos Quaternários são caracterizados pela presença de sais quaternários de amónio, uma classe de tensoativos que se distingue dos restantes devido à sua estrutura composta por uma “cabeça” hidrofílica de amónio de carga positiva e uma “cauda” hidrofóbica de uma cadeia alquílica, que leva a que as interações tensoativo-superfície sejam maioritariamente de natureza electrostática. Esta característica é particular a este tipo de tensoativos, em comparação com a grande maioria dos restantes tensoativos, que se associam a superfícies como resultado de interações polares e de van der Waals. [13]

Para além destas águas de lavagem, foram também utilizadas águas de lavagem do Tira-Gorduras Y para a realização de dois testes em que se pretendia verificar a viabilidade da incorporação de águas do produto mais produzido em fábrica na formulação do Lava-Loiça X.

Para a formulação do Tira-Gorduras Y, foram consideradas apenas as águas de lavagem e enxaguamentos do próprio, uma vez que este produto representa 93 % de toda a produção de tira-gorduras na Mistolin, e as águas de um produto da família dos Quaternários, idêntico ao utilizado para a formulação do Lava-Loiça X.

Para além destas águas de lavagem, foram também utilizadas águas de lavagem do Lava-Loiça X para a realização de dois testes em que se pretendia verificar a viabilidade da incorporação de águas do produto pertencente à família dos Lava-Loiças mais produzido em fábrica na formulação do Tira-Gorduras Y.

Para a formulação do Hipoclorado Z, foram consideradas apenas águas de enxaguamentos do próprio e de outro produto da mesma família, no entanto, o produto utilizado apresenta tensoativos na sua formulação, ao contrário do Hipoclorado Z. A presença de tensoativos num produto promove o desenvolvimento de espuma durante a sua utilização. Porém, num produto concebido sem tensoativos, a incorporação de águas de enxaguamentos com vestígios de tensoativos, pode gerar problemas na sua formulação.

De modo a evitar o desenvolvimento de fungos e bactérias na água recolhida, foi adicionada uma pequena quantidade de conservante, correspondente a cerca de 0,15 % do volume total presente no contentor.

A análise das águas de lavagem consistiu num conjunto de parâmetros a determinar que podem ser categorizados como análise qualitativa e análise quantitativa.

4.1. Análise qualitativa

Na análise qualitativa, tiveram-se em conta as características sensoriais das águas, tais como a cor, cristalinidade, odor e presença de espuma.

A presença ou ausência de uma destas características nas águas a incorporar pode influenciar o aspeto final do produto formulado. Alguma alteração na cor, cristalinidade ou odor no produto, pode ser suficiente para determinar que a formulação esteja fora da conformidade e o produto não pode ser distribuído enquanto não se corrigir o determinado erro. Uma variação na cor ou odor do produto implica maioritariamente um erro no corante ou perfume utilizado, não alterando as características fundamentais do produto. No entanto, no caso de um produto se apresentar turvado, implica que se está perante um início de uma separação de fases, que pode ser resultado de impurezas nas matérias primas, adição de matérias primas numa ordem diferente ou até mesmo em quantidades diferentes da ordem de fabrico. Neste caso, devem-se testar soluções que evitem a alteração das características fundamentais do produto.

Quanto à presença de espuma nas águas de lavagem destinadas à incorporação em formulações, é alarmante para o caso da formulação de produtos em que não estão envolvidos tensoativos, portanto não existe formação de espuma na sua utilização. Caso exista espuma num produto em que não existiria em condições normais, o produto é considerado não conforme e devem ser estudados meios para reverter a situação e corrigir o problema.

Na Tabela 3 é possível observar as características da análise qualitativa das águas utilizadas na formulação do Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.

Tabela 3 - Caracterização qualitativa das águas de Lavagem (AL) e Enxaguamento 1 (AE1) e 2 (AE2) utilizadas na incorporação na formulação do Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.

Produto	Incorporação	Cor	Odor	Cristalinidade	Presença de espuma	
Lava-Loiça X	O próprio	AE1	Amarelado	Fraco	Cristalino	Fraco
		AL	Ligeiramente amarelado	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Fraco
	Outro da mesma família 1	AE1	Esverdeado	Fraco	Cristalino	Fraco
		AL	Ligeiramente esverdeado	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Fraco
	Outro da mesma família 2	AE1	Rosado	Fraco	Cristalino	Fraco
		AL	Ligeiramente rosado	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Inexistente
	Outra família (Quaternário)	AE1	Incolor	Fraco	Cristalino	Fraco
		AL	Incolor	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Fraco	Cristalino	Inexistente
Outra família (Detergente da Roupa)	AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Inexistente	
Tira-Gorduras Y	O próprio	AE1	Alaranjado	Forte	Cristalino	Fraco
		AL	Ligeiramente alaranjado	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Inexistente
	Outra família (Quaternário)	AE1	Incolor	Fraco	Cristalino	Fraco
		AL	Incolor	Fraco	Turvo	Inexistente
		AE2	Incolor	Fraco	Cristalino	Inexistente
Hipoclorado Z	O próprio (sem tensoativos)	AE1	Incolor	Fraco	Cristalino	Inexistente
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Inexistente
	Outro da mesma família (com tensoativos)	AE1	Incolor	Fraco	Cristalino	Forte
		AE2	Incolor	Inodoro	Cristalino	Fraca

Analisando a tabela acima descrita, salienta-se que todas as águas de lavagem se encontram turvas, ao contrário das águas de enxaguamento. Isto deve-se ao facto de, durante a lavagem, ser adicionado uma quantidade pequena de anti-espumante. Tal como foi referido no subcapítulo 2.3.1. referente à lavagem de misturadores, durante o processo de lavagem há recirculação da água durante 10 minutos, e a formação de espuma é inevitável quando o produto formulado nesse misturador contém tensoativos. Deste modo, a quantidade necessária de anti-espumante impede a formação de espuma, mas turva a água.

Outro tópico a destacar é a presença de espuma em algumas águas de enxaguamento. Isto indica a presença de tensoativos nas águas como resultado da lavagem de produtos que contém tensoativos. Esta ocorrência é relevante no caso da formulação do Hipoclorado Z, uma vez que este produto não apresenta tensoativos na sua fórmula. Para a formulação dos restantes produtos, é apenas um fator a ter em conta durante a realização dos testes, uma vez que a interação entre diferentes tipos de tensoativos pode gerar consequências indesejadas no produto, como a turvação.

Assim como a presença de espuma na formulação do Lava-Loiça X e Tira-Gorduras Y, a cor e o odor das águas de lavagem e enxaguamentos são características que será relevante ter em atenção durante a realização dos testes para verificar se terão ou não alguma influência no aspeto e odor do produto final.

4.2. Análise quantitativa

Na análise quantitativa, verificou-se o pH e a condutividade das águas de lavagem e enxaguamento.

A água apresenta uma natureza anfiprótica, isto é, a água consegue se comportar tanto como um ácido como uma base segundo a definição de ácido-base de Bronsted-Lowry, Isto deve-se ao facto de esta molécula apresentar uma estrutura bastante polar e conseguir, então, ionizar-se na presença de um ácido ou base dissolvido, em iões e protões, formando iões hidrónio (H_3O^+) e hidróxido (HO^-), na presença de um ácido ou base, respetivamente. [14]

A concentração destes iões numa solução são, geralmente, críticos na determinação das propriedades das soluções e comportamentos dos solutos. Uma solução pode ser ácida, alcalina ou neutra se a concentração dos iões hidrónio for superior à dos iões hidróxido, a concentração dos iões hidróxido for superior à dos iões hidrónio e se os iões hidróxido e hidrónio se apresentarem em iguais concentrações, respetivamente.

De modo a expressar esta concentração de iões, que podem variar várias ordens de magnitude, utiliza-se uma escala logarítmica de base 10, denominada de função p. Neste caso, a função utilizada é o pH, que corresponde ao simétrico do logaritmo de base 10 da concentração de iões hidrónio ($-\log_{10}[H_3O^+]$). O pH é uma escala de 0 a 14 que classifica as soluções de acordo com a nomenclatura referida anteriormente, sendo que se a solução apresentar um pH de 7, considera-se uma solução neutra em que a concentração dos iões hidrónio é igual à concentração dos iões hidróxido, e se for superior ou inferior a 7, considera-se uma solução alcalina ou ácida, respetivamente (para uma solução a 25 °C).

O pH é uma característica bastante importante na composição de um detergente. A utilização de um detergente com um pH mais forte que o recomendado pode danificar superfícies e fibras, pelo que se deve determinar o tipo de sujidade que se tenciona remover primeiro, para se escolher um detergente com o pH adequado.

A generalidade das limpezas é feita com detergentes que apresentam um pH entre 9 e 10, uma vez que a sujidade mais frequente é de carácter ácido, que deve ser combatido com um detergente de carácter alcalino, e um pH mais forte poderá danificar acabamentos de superfícies e fibras. [15]

Outro fator a ter em conta em relação ao pH é a segurança do utilizador. A pele de um homem saudável tem um pH caracterizado entre 5,4 e 5,9 e pode ser afetado por um conjunto de fatores endógenos como a idade, a etnia e predisposição genética ou exógenos como detergentes, sabões e produtos cosméticos. As alterações ao pH da pele podem trazer perturbações ao processo de função barreira da pele, que, conseqüentemente podem levar a complicações clínicas em utilizadores com pele sensível ou com doenças de pele, como a psoríase ou dermatite atópica. [16] Assim, torna-se essencial controlar o pH dos detergentes, principalmente nos detergentes que vão ser utilizados, geralmente, sem luvas, como é o caso dos lava-loiças manuais.

Por fim, a condutividade é a capacidade que uma solução, metal ou gás, tem de transferir corrente elétrica e foi uma das características observadas das águas de lavagem e enxaguamentos. No caso das soluções, a corrente é transportada por iões e o quão bem esta corrente é transportada depende da concentração, mobilidade e valência de iões, e da temperatura. [17]

A condutividade pode ser determinada aplicando uma corrente elétrica alternada a dois elétrodos imersos numa solução e medindo a voltagem resultante. Durante este processo, os catiões migram para o eletrodo negativo, os aniões migram para o eletrodo positivo e a solução age como um condutor elétrico. [17]

Na Tabela 4 encontram-se os registos de valor obtidos de pH e condutividade das águas de lavagem e enxaguamentos utilizadas para incorporação no Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.

Tabela 4 - Registo dos valores obtidos de pH e condutividade das águas de Lavagem (AL) e Enxaguamento 1 (AE1) e 2 (AE2) utilizadas para incorporação no Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z.

Produto	Incorporação		pH	Condutividade (µS/cm)	Temperatura (°C)	
Água de processo			6-7,5	<20	20,0	
Lava-Loiça X	O próprio	AE1	7,95	267,2	19,1	
		AL	7,41	48,8	19,2	
		AE2	7,05	13,3	19,1	
	Outro da mesma família 1	AE1	7,97	661,0	18,2	
		AL	7,30	217,0	18,1	
		AE2	6,68	42,0	17,9	
	Outro da mesma família 2	AE1	7,97	473,0	18,5	
		AL	7,15	141,0	18,5	
		AE2	6,80	87,7	18,4	
	Outra família (Quaternário)	AE1	9,32	45,5	18,9	
		AL	11,57	864	18,5	
		AE2	7,05	14,1	19,0	
	Outra família (Detergente da Roupa)	AE2	6,62	9,2	19,2	
	Tira-Gorduras Y	O próprio	AE1	10,79	205	21,1
			AL	8,40	32,2	19,3
AE2			7,05	28,7	19,1	
Outra família (Quaternário)		AE1	9,32	45,5	18,9	
		AL	11,57	864	18,5	
		AE2	7,05	14,1	19,0	
Hipoclorado Z	O próprio (sem tensoativos)	AE1	9,17	246	18,8	
		AE2	7,98	101	19,1	
	Outro da mesma família (com tensoativos)	AE1	8,83	207	19,0	
		AE2	7,75	94	19,1	

4.3. Análise através de outros métodos: Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) e Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)

Através da análise FTIR, é possível identificar materiais orgânicos, poliméricos e, em alguns casos, inorgânicos. O equipamento FTIR envia radiação infravermelha através da amostra, em que apenas alguma é absorvida. Esta radiação, que é absorvida pela amostra, é convertida em energia rotacional e/ou vibracional pelas moléculas da amostra. O sinal resultante no detetor é apresentado como um espectro, representando a impressão digital da amostra, em que cada molécula ou estrutura química corresponde a um pico no espectro. [18]

Esta técnica foi utilizada para analisar as diferentes águas de Lavagem e Enxaguamentos recolhidas e compará-las com a água processual. Desta análise conclui-se que não há diferença entre a água de processo e estas águas. Estes resultados podem ser observados no Anexo 3 e o procedimento utilizado para efetuar a análise FTIR pode ser consultado no Anexo 6.

No entanto, a análise FTIR é uma análise que não é recomendada para caracterizar amostras com quantidades vestigiais de compostos dissolvidos em água, uma vez que a água apresenta uma curva muito característica que oculta a presença de outros compostos.

A identificação de tensoativos pode ser um processo trabalhoso devido à sua diversidade e complexidade de matrizes de amostras. A estratégia mais utilizada na análise de tensoativos é a Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC), no entanto, esta técnica não permite uma separação ótima entre tensoativos aniônicos, não iónicos, catiónicos e anfotéricos numa única análise. [19]

Por HPLC, a mistura a ser analisada é transferida para uma coluna com um agente de eluição ou com uma mistura de solvente (eluente/fase móvel), através de um injetor e uma bomba. A coluna é um tubo preenchido com uma fase estacionária, que pode ser composta por um gel de sílica poroso ou partículas de polímeros com ligandos químicos na sua superfície.

Os compostos de uma amostra ficam adsorvidos no enchimento da coluna durante diferentes tempos e, por isso, saem da coluna a diferentes tempos. Os componentes individuais da amostra são, então, registados por um dispositivo de deteção e avaliados por um computador. O resultado é um cromatograma em que o número de picos

corresponde ao número de componentes identificados na amostra, e a área é proporcional à concentração destes. [20]

Na Figura 3 é descrita a configuração experimental típica de HPCL.

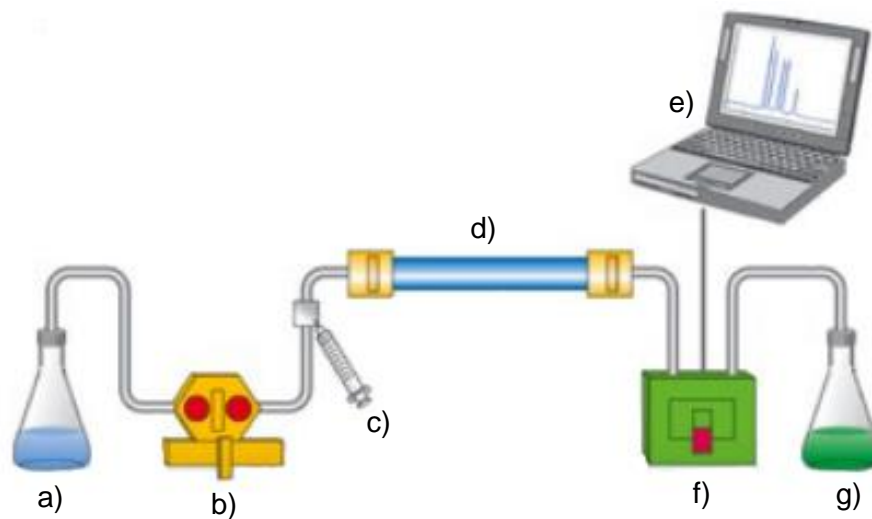


Figura 3 - Representação da configuração experimental de HPLC. a) Amostra; b) Bomba; c) Injetor; d) Coluna de HPLC; e) Computador para aquisição de dados; f) Detetor; g) Resíduos. [20]

5. Resultados e observações

Formulados os testes definidos, e submetidos ao período de estabilidade a três temperaturas diferentes durante quatro semanas, procede-se ao controlo de formulados.

Para um correto controlo dos produtos formulados, teve-se em conta um conjunto de características qualitativas e quantitativas referentes a cada um. Estas características definem a aprovação ou não do produto.

5.1. Lava-Loiça X

Para o Lava-Loiça X, os parâmetros avaliados para aprovação são a cor, o odor, a cristalinidade, o pH e a viscosidade. Os valores de referência são, respetivamente, cor amarela, odor a limão, produto cristalino, pH entre 7,0 e 7,5 e viscosidade entre 500 e 800 cP.

Uma variação na cor ou no odor, tal como referido anteriormente, representa, geralmente, um erro num corante e pode ser ajustado com uma adição de corante ou perfume.

No caso do pH, se este se apresentar abaixo do intervalo de referência, isto é, se apresentar um carácter mais ácido, deve ser corrigido com uma base, de modo a subir para o intervalo de referência. Por outro lado, se o valor obtido de pH for superior ao intervalo de referência, isto é, se este apresentar um carácter mais alcalino, deve ser corrigido com um ácido de modo a reduzir o valor do pH.

A viscosidade num lava-loiça é um parâmetro essencial na sua formulação. Quanto mais viscoso for o detergente, mais concentrado este será na ótica do utilizador, e menos produto será gasto pelo utilizador para remover a mesma quantidade de sujidade. A viscosidade é, portanto, uma característica que o utilizador espera ver satisfeita no uso do lava-loiça.

De modo a aumentar a viscosidade do lava-loiça para um valor compreendido no intervalo de valores referência, utiliza-se um sal ($MgCl_2$), que contribui também para a diminuição da Concentração Micelar Crítica do detergente [21]

Para a realização dos testes de estabilidade do Lava-Loiça X, foram utilizados um frigorífico e uma estufa, a 6 °C e 40 °C respetivamente, para observar a evolução do produto nas condições de temperatura baixa e mais elevada, durante quatro semanas. Também foram armazenadas formulações à temperatura ambiente. No Anexo 4 apresenta-se a descrição da determinação da viscosidade das amostras.

Na Tabela 5 encontra-se o registo destes parâmetros dos testes formulados do Lava-Loiça X após a sua formulação e depois do período de estabilidade.

Tabela 5 - Registo dos valores dos parâmetros de aprovação obtidos dos testes após a formulação e após o período de estabilidade do Lava-Loiça X.

Formulação							Estabilidade						
Teste	Data	Análise Qualitativa			Análise Quantitativa		Data	Temperatura	Análise Qualitativa			Análise Quantitativa	
		Cor	Odor	Cristalinidade	pH	Viscosidade (25°C, cP)			Cor	Odor	Cristalinidade	pH	Viscosidade (cP)
Referência		Amarelo	Limão	Cristalino	7,0-7,5	500-800							
Branco	01/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,37	710	28/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	758
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,39	855
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	910
1	26/02	Amarelo	Limão	Cristalino	7,18	550	25/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	605
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,30	633
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	701
2	27/02	Amarelo	Limão	Cristalino	7,23	708	27/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,25	800
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,29	960
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	986
3	27/02	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	750	27/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,28	829
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,29	841
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	1068
4	28/02	Amarelo	Limão	Cristalino	7,32	570	27/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	676
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	823
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	867
5	28/02	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	520	28/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,51	674
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,51	716
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,48	914
6	01/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,28	529	28/03	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,30	591

								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,26	646
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,22	757
7	11/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,35	571	08/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	731
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,29	756
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,33	805
8	12/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,36	523	08/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,29	584
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,29	671
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	732
9	12/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,28	551	09/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	648
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	684
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	797
10	08/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	516	04/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,41	552
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	559
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,39	622
11	04/04	Amarelo	Limão	Cristalino	7,42	577	02/05	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,27	603
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	620
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	744
12	09/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	556	05/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	589
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	687
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,35	763
13	20/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,41	525	16/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	583
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,39	603
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	709
14	08/05	Amarelo	Limão	Ligeiramente Turvado	7,44	542	04/06	Frio	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,53	505
								Ambiente	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,58	580
								Quente	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,53	650
15	09/04	Amarelo	Limão		7,23	613	07/05	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,49	701

				Ligeiramente Turvado				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,45	674
				Ligeiramente Turvado				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,49	819
16	09/05	Amarelo	Limão	Ligeiramente Turvado	7,33	514	05/06	Frio	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,30	524
				Ligeiramente Turvado				Ambiente	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,31	588
				Ligeiramente Turvado				Quente	Amarelo	Limão	Lig. Turvado	7,40	646
17	20/03	Amarelo	Limão (ligeiramente menos intenso)	Cristalino	7,41	529	16/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,49	589
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	540
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	727
18	22/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,26	529	19/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,22	624
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,22	680
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,21	805
19	08/04	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	771	06/05	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,40	821
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,31	968
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,35	1161
20	08/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	585	04/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,58	635
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,53	692
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,48	875
21	21/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	536	17/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,37	563
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,28	573
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,37	674
22	23/05	Amarelo	Limão	Ligeiramente Turvado	7,44	507	19/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,26	602
				Ligeiramente Turvado				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,17	664
				Ligeiramente Turvado				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,30	727
23	21/03	Amarelo	Limão	Cristalino	7,34	559	17/04	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,37	437
				Cristalino				Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	580
				Cristalino				Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,42	650

24	23/05	Amarelo	Limão	Ligeiramente Turvado	7,26	538	19/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,13	590
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,21	631
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,13	699
25	05/04	Amarelo	Limão	Cristalino	7,32	708	02/05	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,13	722
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,22	733
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,26	822
26	24/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	505	20/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,42	625
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,47	687
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,43	839
27	27/05	Amarelo	Limão	Cristalino	7,46	667	24/06	Frio	Amarelo	Limão	Cristalino	7,45	699
								Ambiente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,44	722
								Quente	Amarelo	Limão	Cristalino	7,38	797

Analisados os testes formulados, antes e depois do período de estabilidade, é possível retirar várias conclusões deste produto.

Primeiramente, ao contrário do pH, a viscosidade tende a aumentar continuamente desde o momento da formulação, e é uma característica intrínseca a todos os testes de Lava-Loiça X formulados, independentemente da quantidade de água incorporada no teste. Este facto leva à conclusão de que a incorporação de água não afeta relevantemente a evolução da viscosidade. No entanto, dependendo da temperatura a que cada teste foi submetido, a evolução pode ser maior ou menor, sendo que o aumento da viscosidade é diretamente proporcional ao aumento da temperatura a que o teste está sujeito.

Alguns testes formulados não estão de acordo com o constatado em cima. Os testes 14 e 23 apresentam uma viscosidade pós-formulação superior à viscosidade pós-estabilidade e os testes 15 e 17 apresentam uma viscosidade pós-estabilidade fria superior à viscosidade pós-estabilidade a temperatura ambiente. Isto pode ser consequência de uma má agitação do sal durante o ajuste da viscosidade.

Outro fator relevante destas formulações é a cristalinidade, onde é possível constatar que, incorporações totais com uma percentagem elevada de água de lavagem, levam a que o produto fique turvo. Numa lavagem de um misturador, a percentagem de água de lavagem corresponde a um terço, isto é, 33,3 %, sendo que os restantes 66,6 % correspondem às duas águas de enxaguamento. Quando ultrapassados os 33,3 % de incorporação de águas de lavagem na formulação de um Lava-Loiça X, há uma grande probabilidade de este turvar e, conseqüentemente, invalidar a formulação, como acontece quando são incorporados 50 % de águas de lavagem nos testes 14, 15 e 16.

Há algumas exceções a esta regra, como é o caso do teste 17, que está cristalino o suficiente para ser aprovado, no entanto apresenta uma ligeira variação no odor, e os testes 22 e 24, que apresentam uma incorporação de 33,3 % de águas de lavagem, no entanto apresentaram-se levemente turvados. Destes testes que se apresentaram turvados durante a formulação, apenas os testes 14 e 16 se apresentaram turvados, ainda que menos turvados comparativamente à turvação original. Os restantes testes aparentam ter desturvado, tornando-se cristalinos o suficiente para serem aprovados.

Na Figura 4 é possível observar o ensaio branco após a estabilidade, e na Figura 5 é possível observar o teste 15 e o teste 16 após a estabilidade que, apesar de terem ambos turvado durante a formulação, o teste 15 desturvou enquanto que o 16 mantém-se ligeiramente turvado e, assim, considera-se um teste não-conforme.

Através da comparação das Figuras 4 e 5 é possível comprovar a cristalinidade tanto do ensaio branco, como do Teste 15 do Lava-Loiça X, após a estabilidade, e verificar que, de facto, o Teste 16 mantém-se ligeiramente turvado.

Estas exceções nos testes comprovam que o efeito da presença de anti-espuma nas águas utilizadas na formulação de Lava-Loiça X deve ser melhor estudado no futuro, de modo a otimizar a utilização das águas sem comprometer a cristalinidade do produto.



Figura 4 - Ensaio branco do Lava-Loiça X após o período de estabilidade.



Figura 5 - Teste 15 do Lava-Loiça X (lado esquerdo) e Teste 16 do Lava-Loiça X (lado direito) após o período de estabilidade.

5.2. Tira-Gorduras Y

No caso do Tira-Gorduras Y, os parâmetros de aprovação são a cor, a cristalinidade, a condutividade e a densidade. Os valores de referência são, respetivamente, cor alaranjada, produto cristalino, condutividade entre 73 e 99 mS/cm e densidade igual a $1,06 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

A condutividade e a densidade são definidas pelo Departamento Técnico aquando da criação da fórmula e foram determinados como parâmetro de aprovação por serem característicos do produto. Estes intervalos ajudam no controlo do produto formulado, garantindo que, durante o seu fabrico, não ocorreu algo que fosse fora do normal.

Para a eventualidade de haver um desvio dos valores de referência destes parâmetros, é necessário analisar com atenção a formulação do produto, de modo a identificar o erro ou contaminação, e estudar uma forma para o corrigir, se possível.

Para a realização dos testes de estabilidade do Tira-Gorduras Y, foram utilizados um frigorífico e uma estufa, a $6 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ respetivamente, para observar a evolução do produto nas condições de temperatura baixa e mais elevada, durante quatro semanas. Também foram armazenadas formulações à temperatura ambiente.

Na Tabela 6 é possível observar o registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Tira-Gorduras Y após a formulação e após período de estabilidade.

Tabela 6 - Registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Tira-Gorduras Y após a formulação e período de estabilidade.

Formulação						Estabilidade					
Teste	Data	Análise Qualitativa		Análise Quantitativa		Data	Temperatura	Análise Qualitativa		Análise Quantitativa	
		Cor	Cristalinidade	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm ³)			Cor	Cristalinidade	Condutividade (mS/cm)	Densidade (g/cm ³)
Referência		Alaranjada	Cristalino	73-99	1,06±0,01						
Branco	14/03	Alaranjada	Cristalino	93,3	1,0660	10/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,5	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	87,7	1,0655
							Quente	Alaranjada	Cristalino	88,7	1,0650
1	15/03	Alaranjada	Cristalino	99,0	1,0630	11/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	86,5	1,0640
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	85,9	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	85,0	1,0645
2	14/03	Alaranjada	Cristalino	93,2	1,0660	10/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,5	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	88,6	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	89,2	1,0640
3	15/03	Alaranjada	Cristalino	97,3	1,0630	11/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	86,5	1,0645
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	86,3	1,0655
							Quente	Alaranjada	Cristalino	86,0	1,0645
4	14/03	Alaranjada	Cristalino	93,7	1,0660	10/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,4	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	88,6	1,0625
							Quente	Alaranjada	Cristalino	88,4	1,0635
5	15/03	Alaranjada	Cristalino	93,5	1,0630	11/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	86,2	1,0640
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	86,4	1,0645
							Quente	Alaranjada	Cristalino	86,4	1,0645
6	19/03	Alaranjada	Cristalino	98,0	1,0635	15/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,9	1,0635
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	87,7	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	89,2	1,0630

7	15/03	Alaranjada	Cristalino	90,0	1,0630	11/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	85,3	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	86,8	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	86,0	1,0650
8	19/03	Alaranjada	Cristalino	95,7	1,0625	15/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	88,4	1,0640
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	88,0	1,0640
							Quente	Alaranjada	Cristalino	88,2	1,0630
9	02/04	Alaranjada	Cristalino	92,3	1,0605	30/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	90,0	1,0645
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	90,1	1,0645
							Quente	Alaranjada	Cristalino	90,8	1,0635
10	19/03	Alaranjada	Cristalino	93,8	1,0660	15/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,1	1,0645
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	88,5	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	89,1	1,0640
11	02/04	Alaranjada	Cristalino	93,0	1,0600	30/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	90,1	1,0645
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	89,9	1,0645
							Quente	Alaranjada	Cristalino	90,3	1,0645
12	19/03	Alaranjada	Cristalino	97,1	1,0630	15/04	Frio	Alaranjada	Cristalino	89,3	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	88,0	1,0645
							Quente	Alaranjada	Cristalino	88,4	1,0640
13	27/05	Alaranjada	Cristalino	91,0	1,0600	25/06	Frio	Alaranjada	Cristalino	80,6	1,0650
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	81,0	1,0650
							Quente	Alaranjada	Cristalino	81,2	1,0600
14	28/05	Alaranjada	Cristalino	85,0	1,0590	25/06	Frio	Alaranjada	Cristalino	78,0	1,0640
							Ambiente	Alaranjada	Cristalino	77,7	1,0640
							Quente	Alaranjada	Cristalino	78,2	1,0610

Tal como é possível comprovar pela observação da Tabela 5, a incorporação total ou parcial de águas de lavagem no Tira-Gorduras Y não apresenta quaisquer consequências negativas no produto.

O principal problema presente no Lava-Loiça X foi a turvação em alguns testes, devido à incorporação em demasia de água de lavagem com excesso de anti-espuma. No entanto, no Tira-Gorduras Y este problema não se verifica, uma vez que este apresenta um composto alcoólico na sua composição que destrói imediatamente a solução. O que leva a que, mesmo que a utilização de água de lavagem seja excessiva, o produto não turva. Na Figura 6 é possível observar o efeito da presença de anti-espuma na água de lavagem na sua incorporação em formulações de Tira-Gorduras Y, antes de se verificar a destruição com a adição de um composto alcoólico.



Figura 6 - Testes de Tira-Gorduras incompleto (sem a adição de corante e composto alcoólico no lado esquerdo, e sem a adição do composto alcoólico no lado direito).

Na figura 7 é possível verificar os testes representados na Figura 4 finalizados, isto é, com a adição do composto alcoólico, que leva à destruição do teste, e compará-los ao ensaio branco.

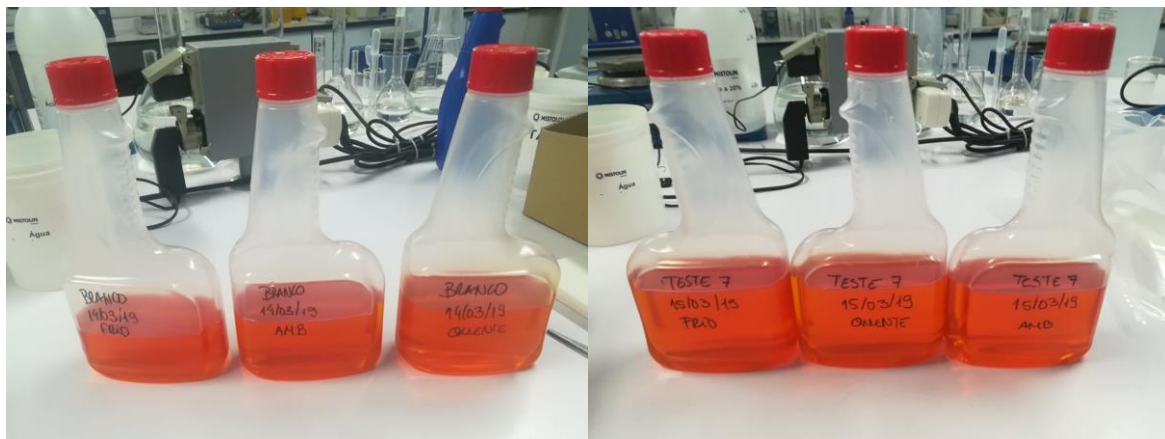


Figura 7 - Teste 7 finalizado (lado direito), em comparação com o ensaio branco (lado esquerdo) realizado sem a incorporação de águas de lavagem e enxaguamento.

5.3. Hipoclorado Z

Na formulação do Hipoclorado Z, os parâmetros de aprovação consistem na cor, cristalinidade, ausência de espuma, densidade e percentagem de cloro ativo. Os valores de referência são, respetivamente, cor ligeiramente amarelada, produto cristalino, ausência de espuma, densidade igual a $1,19 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ e percentagem de cloro ativo entre 8,1 e 10,7 %.

A densidade, tal como sucedido no Tira-Gorduras Y, é um parâmetro definido pelo Departamento Técnico aquando da criação da fórmula e característico do produto.

A principal característica deste produto é a presença de cloro. Este composto, tal como referido anteriormente, é um agente desinfetante e branqueador bastante utilizado em lixívias na forma de hipoclorito de sódio (NaClO).

Nas lixívias hipocloradas, o pH é o fator que mais influencia a sua composição, estabilidade e reatividade, para além da força real da lixívia, e o principal ingrediente ativo é o HClO , um ácido fraco, pelo que é necessário um pH elevado de modo a ionizar este ácido. A pH baixo, a conversão ocorre não para ião ClO^- , mas para cloro gasoso, gás perigoso que pode até causar vítimas mortais [22].

Nas condições de pH superior a 11, a concentração de HClO é extremamente baixa, no entanto esta solução decompõe-se gradualmente de acordo com as seguintes reações, envolvendo o anião ClO^- :





A decomposição dá-se maioritariamente devido às reações (1) e (2) ocorrerem consecutivamente e a reação (3) é responsável pela produção de oxigénio gasoso (O_2), que é um fator a ter em conta no manuseio e acondicionamento do produto [22].

Para a realização dos testes de estabilidade do Hipoclorado Z, foram utilizados um frigorífico e um banho térmico, a 6 °C e 30 °C respetivamente, para observar a evolução do produto nas condições de temperatura baixa e mais elevada, durante quatro semanas. O teste de estabilidade nas condições de temperatura mais elevada é feito num banho térmico, ao contrário do sucedido com os restantes ensaios, devido à decomposição do hipoclorito de sódio no produto. Este composto apresenta uma degradação crescente com o aumento da temperatura, pelo que submeter este produto a 40 °C resultaria num teste de estabilidade em que o hipoclorito de sódio ia apresentar-se completamente degradado, e não seria possível determinar uma taxa de degradação. Deste modo, a 30 °C, é possível determinar uma relação de degradação do cloro ao longo do tempo em função da temperatura. Também foram armazenadas formulações à temperatura ambiente.

Na Figura 8 é possível comprovar o efeito da temperatura na degradação do hipoclorito de sódio numa lixívia ao longo das semanas.

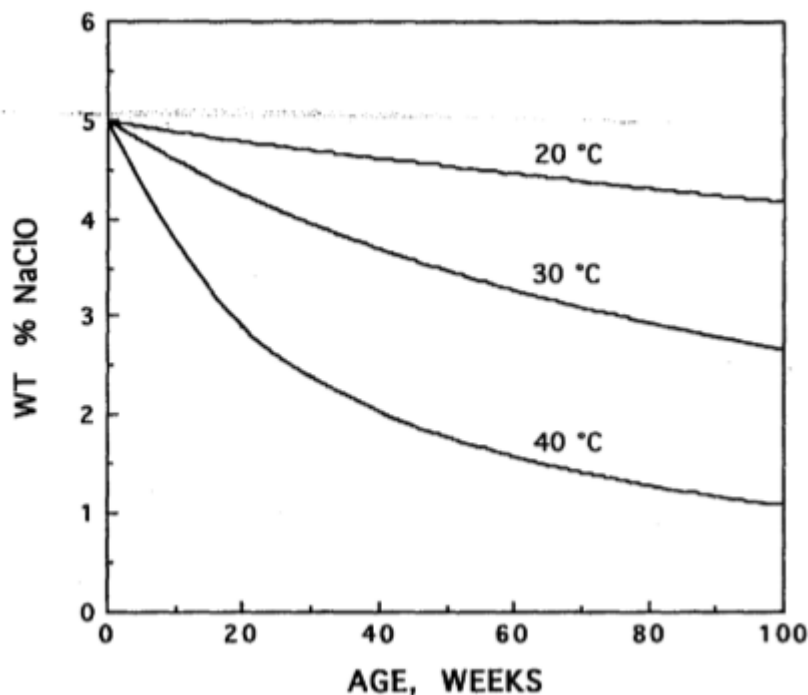


Figura 8 - Efeito da temperatura na decomposição do NaClO (5 %, m/m) ao longo do tempo [22].

Tal como referido acima, a decomposição é mais acentuada para um mesmo período temporal numa amostra a 40 °C comparada com outra a 30 °C. No Anexo 5 está descrita a forma de medir a percentagem de cloro ativo nas amostras.

Na Tabela 7 é possível observar o registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Hipoclorado Z após a formulação e após período de estabilidade.

Tabela 7 - Registo dos valores obtidos dos parâmetros de aprovação do Hipoclorado Z após a formulação e período de estabilidade.

Formulação							Estabilidade					
Teste	Data	Análise Qualitativa			Análise Quantitativa		Data	Temperatura	Análise Qualitativa		Análise Quantitativa	
		Cor	Cristalinidade	Presença de espuma	Densidade (g/cm ³)	Cloro ativo (%)			Cor	Cristalinidade	Densidade (g/cm ³)	Cloro ativo (%)
Referência		Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Não	1,19±0,02	8,1-10,7						
Branco	02/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Não	1,1745	9,19	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	8,92
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1745	8,22
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1715	6,27
1	02/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Não	1,1720	9,197	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	8,78
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1745	8,32
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1705	6,44
2	03/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Sim	1,1730	9,117	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	8,87
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,174	8,33
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1705	6,44

3	03/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Sim	1,1735	9,180	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1745	8,93
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1735	8,19
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1705	6,3
4	03/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Sim	1,1740	9,173	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	8,86
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1735	8,27
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	(1)	6,04
5	03/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Não	1,1740	9,147	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	8,77
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,174	8,15
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1695	6,38
6	03/04	Ligeiramente Amarelo	Ligeiramente Turvado	Sim	1,1760	9,313	30/04	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,176	8,92
								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,177	8,61
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1705	6,49
7	04/04	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	Sim	1,1740	9,353	02/05	Frio	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,175	9,16

								Ambiente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1735	8,52
								Quente	Ligeiramente Amarelo	Cristalino	1,1705	6,65

Após a análise dos dados da Tabela 6, é possível verificar que a principal barreira à incorporação das águas de lavagem na formulação do Hipoclorado Z é a presença de tensoativos que dão origem à formação de espuma. Isto deve-se ao facto de as águas de lavagem utilizadas de outro Hipoclorado apresentarem tensoativos, provenientes de vestígios de produto cuja presença de espuma durante a sua utilização é verificada.

Na figura 9 compara-se o ensaio branco do Hipoclorado Z com o Teste 2, cuja incorporação inclui águas de enxaguamento com a presença de tensoativos. Com a análise desta figura é possível observar a espuma que se forma no Teste 2, o que leva a que este teste seja considerado não-conforme.

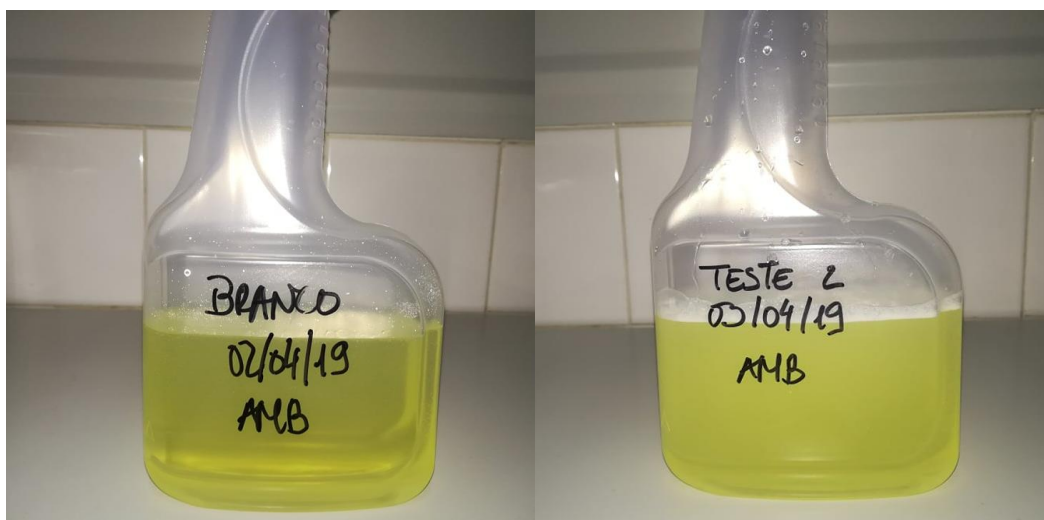


Figura 9 - Ensaio branco do Hipoclorado Z (lado esquerdo) e Teste 2 do Hipoclorado Z (lado direito) antes do período de estabilidade.

Analizados todos os resultados e concluída a fase experimental, segue-se, então, a proposta de reutilização das águas de lavagem, onde se discutirá a viabilidade do reaproveitamento das águas de lavagem de misturadores na formulação de produtos.

6. Proposta de reutilização das águas de lavagem

A proposta baseia-se na utilização dos recursos disponíveis em fábrica, mais precisamente, IBC (*Intermediate Bulk Containers*). Na figura 10 é possível observar uma imagem ilustrativa de um IBC de 1000 litros.



Figura 10 - IBC de 1000 litros. [25]

Um IBC é um contentor de armazenamento de matérias primas ou produtos a granel reutilizável, geralmente de formato cúbico, e pode ser transportado facilmente com um empilhador ou um porta-paletes. Na base do IBC existe uma válvula ou torneira onde se pode ligar uma mangueira para permitir uma transferência facilitada do conteúdo para outro depósito, misturador ou embalagens para distribuição e venda [23].

Na Mistolin, estima-se que existem entre 800 e 900 IBC no total, e cerca de 150 encontram-se livres. Todos estes contentores têm a capacidade de 1 m³ e são de polietileno de alta densidade.

Depois de estes contentores serem utilizados, devem ser lavados para assegurar que, na sua próxima utilização, não contaminam a matéria prima ou produto armazenado. A lavagem é feita através de uma pinha que é inserida no interior do IBC e liberta água durante o tempo determinado pelo operador, enquanto a torneira inferior se mantém aberta. Durante uma lavagem regular, utilizam-se cerca de 100 litros de água e, esporadicamente, alguma quantidade de anti-espuma em IBC com vestígios de produtos que produzem muita espuma. Cada lavagem de IBC tem um preço estimado de cerca de 0,78 €.

Propõe-se, então, a utilização exclusiva de quatro IBC diferentes para o armazenamento de águas de lavagem de diferentes produtos:

- a) Um IBC para o armazenamento de águas de lavagem destinadas à incorporação numa formulação de Lava-Loiças;
- b) Um IBC para o armazenamento de águas de lavagem destinadas à incorporação numa formulação de Tira-Gorduras;
- c) Dois IBC para o armazenamento de águas de lavagem destinadas à incorporação numa formulação de Hipoclorados, isto é, um IBC para o armazenamento de águas de lavagem de Hipoclorados com espuma para a formulação de hipoclorados com espuma e um IBC para o armazenamento de águas de lavagem de Hipoclorados sem espuma para a formulação de hipoclorados sem espuma.

Todos estes IBC devem estar devidamente identificados com o nome do produto correspondente às águas de lavagem, o misturador do qual foi recolhido, a data e a sua próxima incorporação, para evitar utilizações indevidas das águas.

As vantagens associadas a esta proposta são várias, sendo a principal a poupança de água. Com a incorporação de apenas uma água de lavagem (conjunto de águas de enxaguamento e lavagem de um misturador) na formulação do Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z há uma poupança anual de cerca de 153 m³ de água de processo, que correspondem a uma economia anual de cerca de 1180 €.

Se o Lava-Loiça X, Tira-Gorduras Y e Hipoclorado Z forem considerados representativos de cada uma das suas famílias e se se incorporar águas de lavagem intrafamília, sendo que o Hipoclorado Z é um Hipoclorado sem tensoativos (e deve ser formulado com incorporações de águas sem tensoativos também), a poupança de água anual aumenta para cerca de 307 m³, que corresponde a uma economia anual de aproximadamente 2380 €.

Para ambos os cenários descritos acima, a economia por formulação dos Lava-Loiças e Tira-Gorduras é de cerca de 6,98 € e nos Hipoclorados é de 4,65 €. Na Tabela 8 é possível verificar os cálculos associados às economias descritas.

Para além desta poupança, o facto de se utilizarem as águas de lavagem em incorporações imediatas, faz com que não seja necessária a constante utilização de conservantes e biocidas nas águas, de modo a evitar a formação e desenvolvimento de bactérias. No entanto, recomenda-se, ocasionalmente, a adição de conservante (cerca de 0,15% do volume do líquido presente no IBC, isto é, 1,35 kg) para garantir a salubridade da água para incorporações.

Por último, mas não menos importante, a utilização de IBC como contentores de armazenamento de águas para incorporação imediata, limita a quantidade de água incorporada, garantindo que a quantidade de anti-espumante presente na água de lavagem incorporada (no caso de todos os produtos formulados excetuando os Hipoclorados) não é suficiente para interferir na cristalinidade do produto.

Tabela 8 - Cálculos referentes à poupança de água associados à incorporação de águas de lavagem na formulação de produtos.

		Apenas incorporação no produto estudado			Incorporação em toda a família		
		Lava-Loiça X	Tira-Gorduras Y	Hipoclorado Z	Lava-Loiças	Tira-Gorduras	Hipoclorados
Média de lavagens por ano	(a)	60	99	16	152	124	98
Quantidade de água gasta por lavagem (m ³)	(b)	0,9	0,9	0,6	0,9	0,9	0,6
Quantidade de água de lavagens para incorporação por ano (m ³)	(c)	54	89,1	9,6	136,8	111,6	58,8
Captação							
Custo por m ³ de água captada (€/m ³)	(d)	2,26					
Custo da água captada por ano (€)	(e)	122,04	201,37	21,70	309,17	252,22	132,89
Tratamento							
Custo por quantidade de água tratada (€/m ³)	(f)	4,76					
Quantidade de lama produzida por volume de água tratada (ton/m ³)	(g)	0,00664					
Quantidade de lama produzida (ton)	(h)	0,359	0,592	0,064	0,909	0,741	0,391
Custo do descarte de lama por quantidade de lama produzida (€/ton)	(i)	110					
Custo do descarte da lama por ano (€)	(j)	39,46	65,11	7,02	99,96	81,55	42,97
Custo total do tratamento da água por ano (€)	(k)	296,50	489,22	52,71	751,13	612,77	322,86
Poupança							
Poupança total por ano por produto/família (€)	(l)	418,54	690,59	74,41	1060,30	864,98	455,74
Poupança por produção por produto (€)	(m)	6,98	6,98	4,65	6,98	6,98	4,65
Poupança total por ano (€)	(n)	1183,54			2381,03		

$$(c)=(a) \times (b); (e)=(c) \times (d); (h)=(g) \times (c); (j)=(h) \times (i); (k)=(c) \times (f) + (j); (l)=(e) + (k); (m)=(l)/(a); (n)=\sum(l)$$

Apesar das poupanças geradas diretamente com a redução do consumo de água na formulação e tratamento de águas de lavagem, esta proposta também traz algumas desvantagens. Uma vez que os IBC teriam de ser transportados do seu local de armazenamento com um empilhador, é essencial alocar um funcionário com habilitação para manobrar o equipamento. Para além disso, é também importante ter em conta que este equipamento necessita de energia para o seu funcionamento, e deve ser feito um estudo do consumo energético requerido pelo mesmo. De modo a solucionar estes problemas, deve ser estudada uma forma de otimizar o tempo dos funcionários da área da formulação e armazenar os IBC num local de fácil acesso e estratégico para evitar consumos desnecessários do equipamento de deslocação.

A adição de água num misturador é geralmente faseada, para garantir uma melhor mistura de todos os compostos adicionados e retirar possíveis vestígios de compostos das paredes do misturador. Posto isto, a melhor opção para a adição das águas de lavagem armazenadas no IBC na nova produção passa pela adição aquando da adição da primeira quantidade de água limpa. Como a adição de reagentes de grandes quantidades está sincronizada com um programa informático de dosagem automática, conectada à balança do misturador, deve-se ter em atenção para adicionar imediatamente no início da produção de modo a evitar a adição de água limpa em demasia, causada pelo eventual atraso na transmissão da informação da balança ao programa de dosagem.

7. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Conclusões

O estudo da viabilidade da reutilização de águas de lavagem de misturadores na formulação de produtos é o objetivo principal desta dissertação. Esta finalidade é originada pela intenção de economizar a água gasta no processo de lavagem de misturadores, que, apesar de não ser o maior requisito hídrico da empresa, deve ser gerida conscientemente, de modo a tornar a sua utilização o mais ambientalmente sustentável possível. O estudo incidiu sobre as famílias de detergentes mais frequentes anualmente são os Lava-Loiças, Tira-Gorduras e Hipoclorados, correspondentes a cerca de 50 % de todos os detergentes produzidos na Mistolin. As principais conclusões do trabalho são as seguintes:

1. A lavagem de um misturador regular consome cerca de 900 litros de água e tem o custo anual de 6520 €, incluindo o custo de captação e tratamento das águas, e a lavagem do conjunto dos sete misturadores da empresa tem o custo estimado de 7415 € anuais e um consumo de água de cerca de 960 m³ por ano.
2. A lavagem de um misturador compreende três fases: o primeiro enxaguamento, a lavagem e o segundo enxaguamento. A água do primeiro enxaguamento é a água que contém uma maior percentagem de vestígios de detergente e, portanto, apresenta-se com coloração e odor mais intensos. A água de lavagem, devido à presença de anti-espumante, apresenta-se turva. A água do segundo enxaguamento é a água que mais se aproxima da água limpa devido à sua cristalinidade, e ausência de cor, odor e espuma.
3. Na formulação de Lava-Loiça X ocorre a turvação do detergente quando adicionadas quantidades superiores a 33.3 % de água de lavagem na incorporação total de águas de lavagens de misturadores.
4. Na formulação de Tira-Gorduras Y não ocorreu nenhuma situação que causasse problemas no detergente.
5. Na formulação de Hipoclorado Z é necessário ter em atenção se as águas de lavagem utilizadas na formulação correspondem a um Hipoclorado que contém ou não tensoativos, pois um Hipoclorado com tensoativos leva a que a água proveniente da sua lavagem contenha tensoativos, o que leva à

formação de espuma, característica indesejada quando se trata de um Hipoclorado sem tensoativos, como é o caso do Hipoclorado Z.

6. Para os três detergentes analisados, uma quantidade de água incorporada pequena, correspondente à utilização de uma água de lavagem completa, não altera as características do produto final.
7. Propõe-se a utilização de IBC de 1 m³ para o armazenamento das águas de lavagem completas, para incorporação numa formulação seguinte. As poupanças associadas a esta proposta são de 153 m³ de água anuais, correspondentes a 1180 €, para o caso de se implementar esta proposta apenas para os detergentes estudados. No caso de se considerar que os produtos estudados são representativos das famílias nas quais se encontram e se implementar uma política de incorporações de água intrafamiliar, então a poupança poderá atingir os 2380 € anuais, correspondentes a cerca de 307 m³ de água.

Sugestão de trabalho futuro

No seguimento desta dissertação, considera-se ser relevante estender, no futuro, os estudos de incorporação de águas de lavagem na formulação de produtos para outras famílias de detergentes.

Neste trabalho analisou-se a viabilidade da reutilização das águas de lavagem dos misturadores para o caso dos três produtos mais manufacturados na empresa, que correspondem a cerca de um quarto da sua produção anual. Futuramente recomenda-se o mesmo estudo efetuado para o Lava-Loiça X, Tira-gorduras Y e Hipoclorado Z, para as restantes famílias de detergentes desenvolvidos na Mistolin.

No caso de as águas de lavagem de misturadores de um produto a ser estudado não serem apropriadas para reutilizar na sua formulação, aconselha-se o estudo da sua utilização para outras finalidades identificadas como menos nobres, tais como a limpeza de pavimentos.

Outra sugestão para trabalho futuro seria efetuar o estudo de viabilidade de reutilização de águas de lavagem de depósitos para formulação de detergentes. Apesar de as lavagens de depósitos não serem tão frequentes quanto as lavagens de misturadores, existe uma oportunidade de poupança de água que deve ser estudada para a sua utilização em formulações ou limpeza de pavimentos.

Tal como referido anteriormente, a água utilizada nas lavagens de equipamentos, nomeadamente misturadores, não é o maior requisito hídrico da empresa e a poupança

anual monetária não é significativa, tendo em conta o montante das vendas e lucros da Mistolin. No entanto, no clima de consciencialização ambiental no qual a sociedade atual se encontra, todos os pequenos passos rumo a uma indústria mais ecológica e sustentável são essenciais e de extrema importância e não devem ser menosprezados.

Referências

- [1] “Distribuidora Aveirense – Tudo para o seu Negócio.” [Online]. Available: <https://distribuidoraaveirense.pt/pt/marcas/mistolin/>. [Accessed: 08-May-2019].
- [2] “Mistolin – MSTN Group.” [Online]. Available: <https://mstn.pt/areas-de-atuacao/industria-quimica/mistolin/>. [Accessed: 08-Feb-2019].
- [3] “Mistolin-casa - Brandcare.” [Online]. Available: <http://www.mybrandcare.com/marcas/casa/mistolin-casa/#historia>. [Accessed: 08-Feb-2019].
- [4] “MSTN Group – Grupo de Empresas MSTN.” [Online]. Available: <https://mstn.pt/>. [Accessed: 08-May-2019].
- [5] Michael Showell, *Handbook of Detergents - Part D: Formulation*, vol. 128. CRC Press, 2006.
- [6] Grand View Research, “Global Soap and Detergent Market Size | Industry Report, 2018-2025,” 2018.
- [7] Statista, “• Forecast: Industry revenue of “manufacture of soap and detergents“ in Portugal 2011-2023,” 2018.
- [8] UN-WATER, “NATURE-BASED SOLUTIONS FOR WATER,” 2018.
- [9] “How Much Water Is on Earth?” [Online]. Available: <https://www.livescience.com/29673-how-much-water-on-earth.html>. [Accessed: 11-Feb-2019].
- [10] S. N. Blagojević, S. M. Blagojević, and N. D. Pejić, “Performance and Efficiency of Anionic Dishwashing Liquids with Amphoteric and Nonionic Surfactants,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 19, no. 2, pp. 363–372, 2016.
- [11] V. Caligur, “Detergent Properties and Applications,” *BioFiles*, 2008. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/detergent-properties.html>. [Accessed: 22-May-2019].
- [12] Shoaib Arif, “Formulating Manual Dishwash Detergents - HAPPI,” *Happi*, 2011. [Online]. Available: https://www.happi.com/contents/view_/2011-03-04/formulating-manual-dishwash-detergents. [Accessed: 13-Mar-2019].
- [13] R. Barney, J. Carroll, and D. Delaet, “Surfactant studies of quaternary ammonium compounds: Critical surfactant concentration,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 9, no. 2, pp. 137–140, 2006.
- [14] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, and W. R. Robinson, *Chemistry*. OpenStax, 2018.
- [15] G. Weise, “Ph.D in Detergent pH - A Basic ‘Chemistry 101’ Primer on Using Today’s

- Advanced Cleaners,” *CleanLink*, 2003. [Online]. Available: <https://www.cleanlink.com/hs/article/PhD-in-Detergent-pHbrhr-noshade-width50-alignleftA-Basic-Chemistry-101-Primer-on-Using-Todays-Advanced-Cleaners--786>.
- [16] M. H. Schmid-Wendtner and H. C. Korting, “The pH of the skin surface and its impact on the barrier function,” *Skin Pharmacol. Physiol.*, vol. 19, no. 6, pp. 296–302, 2006.
- [17] Hach Company/Hach Lange GmbH, “Conductivity of Water - Based on ISO standard 7888:1985,” 2015.
- [18] RTI Laboratories, “FTIR Analysis | RTI Laboratories.” [Online]. Available: <http://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>. [Accessed: 25-Feb-2019].
- [19] X. Liu, M. Tracy, and C. Pohl, “The Strategy of Surfactant Analysis by HPLC,” *Dionex Corporation*, no. 1. pp. 1–6, 2010.
- [20] K. Töppner, D. Hansen, and E. Herbig, “HPLC Analysis - The Role of Ultrapure Water,” *G.I.T. Lab. J.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–3, 2014.
- [21] A. Seweryn, T. Wasilewski, and T. Bujak, “Effect of Salt on the Manufacturing and Properties of Hand Dishwashing Liquids in the Coacervate Form,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 4, pp. 1134–1141, 2016.
- [22] L. O. Guertechin, “Handbook of Detergents, Part A: Properties.” 1999.
- [23] TranPak, “What is an Intermediate Bulk Container? | IBC | TranPak.” [Online]. Available: <https://www.tranpak.com/tools/faq/what-is-an-intermediate-bulk-container/>. [Accessed: 06-Jun-2019].
- [24] Cole-Parmer, “Thermo Scientific Haake 6 plus and 7 plus Rotational Viscometers.” .
- [25] Feraxo - Industrial Packaging Partner, “1000 L. Intermediate Bulk Containers (IBC).” [Online]. Available: <https://www.feraxo.com/en/containers.html>. [Accessed: 16-Jun-2019].

Anexo 1 – Frequência dos produtos formulados por Família

Tabela 9 - Frequência dos produtos por família (referente ao ano 2018)

Família de produtos da Mistolin	Número de formulações em 2018	Porcentagem de formulações em 2018
ÁCIDOS	32	4,3%
ADB	1	0,1%
ALCALINO COM AMÓNIA	2	0,3%
ALCALINO ESPUMANTE	6	0,8%
ALT	3	0,4%
AMBIENTADOR	2	0,3%
ALCOÓLICO	8	1,1%
APM1	2	0,3%
APM2	1	0,1%
APM50	3	0,4%
AMACIADOR DE ROUPA	31	4,1%
CERAS	8	1,1%
DESENGORDURANTE	33	4,4%
DETERGENTE DE ROUPA	27	3,6%
HAS	10	1,3%
HCL	4	0,5%
HIPOCLORADOS	98	13,0%
LAVA-PELES	2	0,3%
LAVA-LOIÇAS	152	20,2%
LAVA-LOIÇAS PARA MÁQUINAS	51	6,8%
LAVA TUDO	51	6,8%
LIMPA VIDROS	14	1,9%
ÁCIDO OXIDANTE	23	3,1%
PDM	6	0,8%
QUATERNÁRIOS	23	3,1%
SABÃO LÍQUIDO	22	2,9%
TIRA-GORDURAS	124	16,5%
TIRA-GORDURAS DESINFETANTE	6	0,8%
TVOC	1	0,1%
WFC	3	0,4%
WH	3	0,4%
TOTAL	752	100%

Anexo 2 – Comparação da curva de absorção de infravermelho da água de processo com diferentes águas de lavagem

As Figuras 11, 12 e 13 ilustram a semelhança entre a curva de absorção de infravermelho obtida com FTIR (ver Anexo 5 para informações acerca do processo) da água de processo desmineralizada e as águas de lavagem do Lava-Loiça X, Hipoclorado Z e Tira-Gorduras Y, respectivamente.

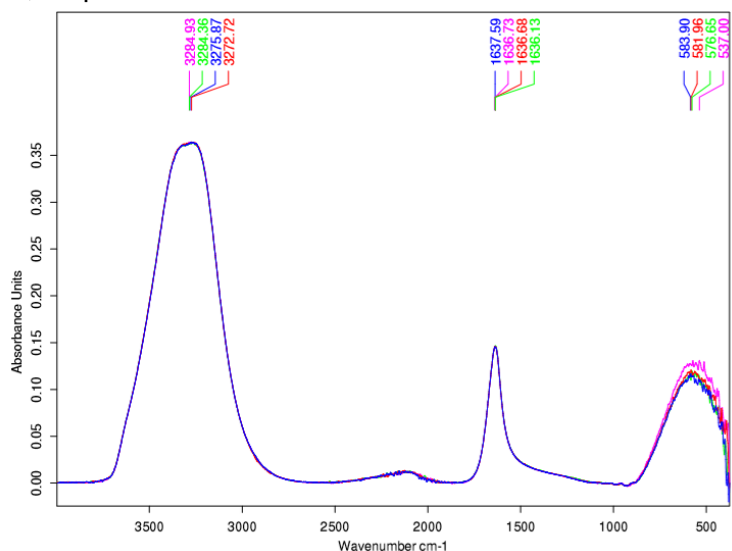


Figura 11 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva verde), Lavagem (curva vermelha) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Lava-Loiça X captada a 20-02-2019.

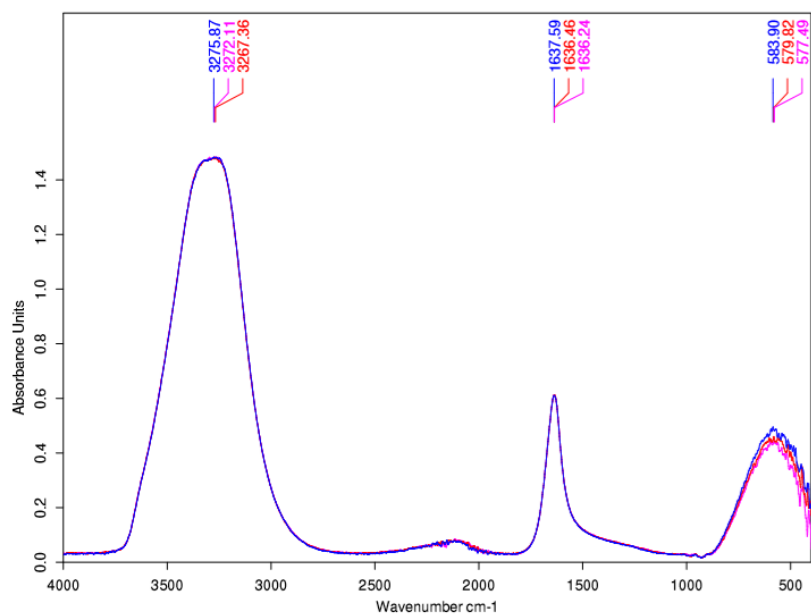


Figura 12 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva vermelha) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Hipoclorado Z captada a 01-04-2019

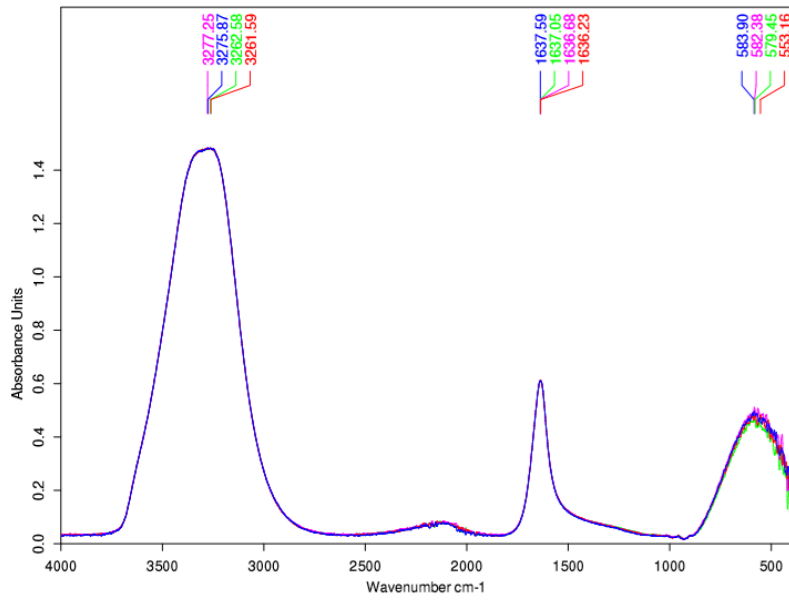


Figura 13 - Curva de absorção de infravermelho obtida pela análise FTIR da água de processo a 20-02-2019 (curva azul), água de Enxaguamento 1 (curva vermelha), Lavagem (curva verde) e Enxaguamento 2 (curva rosa) do Tira-Gorduras Y captada a 18-03-2019.

Anexo 3 – Procedimento de determinação da viscosidade utilizando o equipamento Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus

Na Figura 14 é possível observar-se o equipamento Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus utilizado na medição da viscosidade de uma amostra e na Figura 15 é possível observar-se o equipamento Elma Elmasonic S 30H, utilizado para a degaseificação das amostras.



Figura 14 - Equipamento Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus utilizado para as determinações de viscosidade.



Figura 15 - Equipamento Elma Elmasonic S 30H, utilizado para degasificar as amostras.

O princípio que rege este viscosímetro rotacional é a medição da resistência da substância ou solução líquida a uma velocidade predefinida. O torque ou resistência

resultante mede a viscosidade do fluido e quanto maior o torque, maior será a viscosidade [24].

Parâmetros de medição:

- a) Velocidade de rotação: 20 rpm
- b) Haste: TL6
- c) Temperatura: 25 °C
- d) Viscosidade máxima do intervalo: 1500 mPa.s

Material e equipamento necessário:

- a) Copo de plástico;
- b) Termómetro digital;
- c) Viscosímetro Thermo Scientific Haake Viscotester 6 Plus;
- d) Removedor de bolhas ultrassónico Elma Elmasonic S 30H.

Procedimento:

1. Ligar o equipamento e efetuar o *AUTO TEST*, retirando previamente a haste.
2. Colocar a haste e selecionar no equipamento a haste e velocidade de rotação corretas.
3. Num copo, colocar cerca de 20 ml da amostra, e colocar no equipamento Elmasonic S 30H, que utiliza uma frequência ultrassónica de 37 kHz para remover as bolhas da amostra. Estas bolhas devem ser removidas antes da medição da viscosidade de modo a não influenciar a sua determinação.
4. Preencher a cápsula do viscosímetro com a amostra sem bolhas, de modo a não transbordar com a submersão da haste.
5. Aguardar até a amostra se encontrar estabilizada a 25°C e iniciar a medição premindo *START*.
6. Caso seja necessário aumentar ou diminuir o valor máximo do intervalo da viscosidade, premir *ENTER*, seguido de *UP* ou *DOWN*, de modo a alterar a velocidade de rotação. Uma maior velocidade de rotação implica um menor valor máximo do intervalo da viscosidade.

Anexo 4 – Procedimento de determinação do teor de cloro ativo numa amostra através de titulação com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Na Figura 16 é possível observar-se a montagem experimental da titulação com tiosulfato de sódio para a determinação do teor de cloro ativo numa amostra.



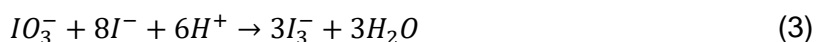
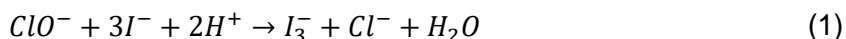
Figura 16 - Montagem experimental da titulação com tiosulfato de sódio para a determinação do teor de cloro ativo numa amostra.

Material e equipamento necessário:

- a) Copo de plástico;
- b) Barra de agitação magnética;
- c) Duas provetas graduadas de 25 ml;
- d) Proveta graduada de 10 ml;
- e) Pipetas Pasteur;
- f) Bureta graduada de 25 ml;
- g) Agitador mecânico;
- h) Suporte universal e garras;
- i) Funil de vidro pequeno.

Procedimento:

1. Pesar com rigor uma amostra de solução de modo a que gaste cerca de 15 ml da solução de tiosulfato de sódio (0,10 M);
2. Adicionar 1 g de iodeto de potássio (KI);
3. Adicionar 25 ml de água e 20 ml de solução de ácido acético a 20 %;
4. Titular a amostra com a solução de tiosulfato de sódio até a amostra se apresentar amarelo claro;
5. Adicionar 5 ml de solução indicadora de amido a 1 % (m/v), de modo a escurecer completamente a amostra;
6. Continuar a titulação até a amostra ficar incolor e registar o valor do volume gasto de titulante.

Reações envolvidas:**Exemplo de cálculo do teor de cloro presente na amostra:**

Considerando que, para este exemplo de cálculo, o volume gasto de titulante, V_{gasto} , é de 11,0 ml, e a concentração da solução aquosa de tiosulfato de sódio, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, é de 0,10 M, é possível calcular o número de moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, utilizando a equação (4).

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(\text{mol}) &= V_{\text{gasto}}(\text{ml}) \times 10^{-3} \left(\frac{\text{l}}{\text{ml}} \right) \times [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3](\text{M}) \quad (4) \\ &= 11,0 \times 10^{-3} \times 0,10 = 0,0011 \text{ mol} \end{aligned}$$

Tendo em conta a estequiometria das reações envolvidas, é possível calcular o número de moles de I^{3-} e, conseqüentemente, o número de moles de ClO^- , utilizando a equação (5).

$$n(\text{I}^{3-})(\text{mol}) = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(\text{mol})}{2} = n(\text{ClO}^-)(\text{mol}) = \frac{0,0011}{2} = 0,00055 \text{ mol} \quad (5)$$

Por fim, sabendo que a massa molar relativa do hipoclorito de sódio (NaClO), $Mr(\text{NaClO})$, é 74,44217 g/mol e a massa da amostra, $m(\text{amostra})$, foi 0,4810 g, com recurso à equação (6) é possível calcular a concentração do NaClO e, deste modo, o teor deste na amostra.

$$\begin{aligned} [\text{NaClO}](\%, \text{m/m}) &= n(\text{ClO}^-)(\text{mol}) \times \frac{Mr(\text{NaClO})}{m(\text{amostra})} = 0,00055 \times \frac{74,44217}{0,4810} \quad (6) \\ &= 0,08512 = 8,512 \% \end{aligned}$$

Anexo 5 – Procedimento de análise das águas de lavagem de misturadores por FTIR Bruker Alpha-P

Na Figura 17 é possível observar-se o equipamento FTIR Bruker Alpha-P utilizado na análise das águas de lavagem de misturadores.



Figura 17 - Equipamento FTIR Bruker Alpha-P.

Figura 18 - Equipamento FTIR Bruker Alpha-P.

Material e equipamento necessário:

- a) Pipetas Pasteur;
- b) Copo de plástico;
- c) Papel;
- d) FTIR Bruker Alpha-P;
- e) Computador com software OPUS;
- f) Isopropanol (IPA).

Procedimento:

- 1) Limpar bem o cristal de leitura da amostra com papel e IPA;
- 2) Iniciar software OPUS e efetuar os testes iniciais do programa;
- 3) Selecionar *New Measurement* (“Nova Análise”), e guardar na pasta indicada;
- 4) Efetuar um teste de referência clicando em *Start Background Measurement* (“Iniciar análise de referência”);
- 5) Colocar duas a três gotas de amostra sem bolhas, utilizando a pipeta Pasteur, de modo a cobrir o cristal do equipamento na totalidade;

- 6) Iniciar o teste, clicando em *Start Sample Measurement* (“Iniciar Análise da Amostra”) e aguardar que este finalize;
- 7) Limpar a amostra do cristal com papel e IPA;
- 8) Proceder à correção de linha de base do espectro com recurso à função *Baseline Correction* e guardar as alterações.