



Cátia Vale Martins  
**Desenvolvimento de uma linha de produtos de  
higiene mais amiga do ambiente (ECOLABEL)**

UMinho | 2022



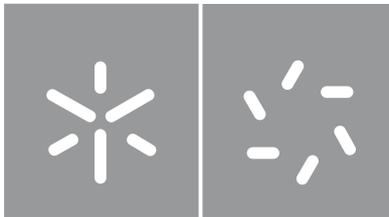
**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cátia Vale Martins

**Desenvolvimento de uma linha de  
produtos de higiene mais amiga  
do ambiente (ECOLABEL)**

outubro de 2022





**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cátia Vale Martins

**Desenvolvimento de uma linha de produtos de higiene mais amiga do ambiente (ECOLABEL)**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e  
Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação da  
**Dra. Isabel Silva**  
e  
**Prof. Dra. Sílvia Lima**

## **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial**

**CC BY-NC**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

## **AGRADECIMENTOS**

Esta dissertação é o resultado de um longo percurso de aprendizagem, trabalho árduo e dedicação, que contou o apoio e incentivo de várias pessoas. Desta forma, não poderia deixar de exprimir os meus mais profundos agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que a conclusão desta dissertação se concretizasse.

Em primeiro lugar quero agradecer ao Sr. Manuel Machado pela oportunidade de desenvolver a minha tese de mestrado nesta empresa, num projeto que desde início suscitou o meu interesse e que representa uma enorme importância para o alcance de um planeta mais sustentável.

À Dra. Isabel Silva (orientadora da empresa) e à Prof. Dra. Sílvia Lima (orientadora da universidade) pelo seu excepcional e valioso apoio, orientação, disponibilidade, paciência, profissionalismo e conhecimentos transmitidos, ao longo de todo o projeto.

A todos os colaboradores que fazem parte da empresa Higiguima – Representações, Sociedade Unipessoal, Lda. pela forma como me receberam e por se mostrarem sempre disponíveis a ajudarem-me a conhecer melhor a empresa. Um especial agradecimento à Rita Correia e ao Ricardo Faria pela amizade, o carinho, o companheirismo e por todos os bons momentos.

Ao Daniel, por todo o amor, atenção, incentivo e força. Sem a sua paciência e as suas palavras este caminho teria sido mais difícil de percorrer. Aos meus amigos que me apoiaram e aconselharam nos momentos mais difíceis.

Por último, mas não menos importante, aos meus avôs, pelo constante apoio e preocupação. Por terem sido os meus alicerces e por sempre me encorajarem a seguir os meus sonhos.

## **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## DESENVOLVIMENTO DE UMA LINHA DE PRODUTOS DE HIGIENE MAIS AMIGA DO AMBIENTE (ECOLABEL)

### RESUMO

Os detergentes são produtos diariamente utilizados pelo ser humano, nas indústrias e nas habitações, para manter o ambiente higienizado. No entanto, a sua produção implica o uso de um conjunto de matérias-primas que acarretam perigos para o meio ambiente. Deste modo, têm vindo a ser procuradas alternativas sustentáveis. Esta dissertação, desenvolvida na Higiguima – Representações, Sociedade Unipessoal, Lda., envolveu o estudo e desenvolvimento de uma linha de produtos de higiene, para uso profissional, mais amigos do ambiente que, por sua vez, pudessem obter o certificado ECOLABEL.

Para a concretização do objetivo da dissertação, primeiramente, foi necessário a familiarização com todas as etapas do processo de registo ECOLABEL (critérios de classificação, processo de candidatura, custos associados, entre outros), o levantamento das matérias-primas já adquiridas regularmente que pudessem ser aplicadas em formulações deste tipo e a análise de matérias-primas e formulações-tipo disponibilizadas por fornecedores habituais ou novos. Após reunida toda a informação e tendo por base formulações já fabricadas pela empresa e fórmulas-tipo partilhadas por fornecedores, foi definida uma formulação concentrada/RTU e uma superconcentrada para cada uma das diferentes áreas de aplicação. Percebeu-se, desde início, que as fórmulas superconcentradas dificilmente poderiam receber o rótulo ecológico europeu, contudo, uma vez que foram formuladas com as mesmas matérias-primas mais verdes, decidiu-se que estas seriam ainda assim incluídas na linha.

Ao longo dos ensaios de desenvolvimento das fórmulas foi necessário realizar algumas alterações de forma a obter o produto com as características desejadas. As alterações efetuadas passaram por substituir certas matérias-primas por outras, alterar a sua ordem de adição na formulação e até mesmo por remover permanentemente determinados composto das formulações. Quanto à caracterização dos detergentes, esta foi feita recorrendo às técnicas de caracterização e análise química internas, como a medição de pH, de densidade, de viscosidade e a análise de humidade. Os dados obtidos nos testes realizados para cada produto permitiram-nos perceber que correções efetuar nas fórmulas e quais as características do produto para efeitos de controlo de qualidade.

Visto que a empresa tinha interesse em apresentar a nova linha num evento no qual iria participar, o período para desenvolver estes produtos foi reduzido. Deste modo, por questões financeiras e por falta de tempo, não foi possível realizar a candidatura ao rótulo ECOLABEL dos detergentes desenvolvidos neste trabalho, como pretendido.

**Palavras-chave:** detergentes, certificado ECOLABEL, rótulo ecológico da união europeia.

## DEVELOPMENT OF A MORE ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LINE OF HYGIENE PRODUCTS (ECOLABEL)

### ABSTRACT

Detergents are products used daily by human beings, in industries and homes, to keep the environment hygienic. However, their production implies the use of a set of raw materials that causes hazard to the environment. Thus, sustainable alternatives have been searched. This dissertation, developed in Higiguima - Representações, Sociedade Unipessoal, Lda., involved the study and development of a line of hygiene products, for professional use, more environmentally friendly that, in turn, could obtain the ECOLABEL certificate.

To achieve the objective of the dissertation, it was necessary to become familiar with all the stages of the ECOLABEL registration process (classification criteria, application process, associated costs, among others), to survey the raw materials already regularly acquired that could be applied in this type of formulations and to analyse raw materials and standard formulations made available by regular or new suppliers. After gathering all the information, based on formulations already manufactured by the company and standard formulations shared by suppliers, a concentrated/RTU formulation and a superconcentrated formulation were defined for each of the different areas of application. It was realized from the outset that the superconcentrated formulations were unlikely to be awarded the European ecolabel, nevertheless, as they were formulated with the same greener raw materials, it was decided that they would still be included in the range.

During the development trials of the formulas, some changes had to be made to obtain the product with the desired characteristics. The changes made involved substituting certain raw materials for others, changing their order of addition in the formulation and even permanently removing certain compounds from the formulations. As for the characterization of the detergents, this was done using the in-house chemical analysis and characterization techniques, such as the measurement of pH, density, viscosity and moisture analysis. The data obtained from the tests carried out for each product allowed us to understand what to correct in the formulas and what the best characteristics of the product should be for quality control purposes.

Since the company was interested in presenting the new line at an event in which it would be participating, the period for developing these products was reduced. Thus, for financial reasons and due to lack of time, it was not possible to apply for the ECOLABEL label for the detergents developed in this work, as intended.

**Keywords:** detergents, ECOLABEL certificate, European Union Ecolabel.

**ÍNDICE**

AGRADECIMENTOS .....	V
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	XII
LISTA DE TABELAS .....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XVIII
CAPÍTULO 1. Introdução .....	1
1.1. Apresentação da Empresa .....	1
1.2. Objetivos da Dissertação .....	2
1.3. Estrutura da Dissertação .....	2
CAPÍTULO 2. Contextualização e Estado de Arte .....	4
2.1. Matérias-primas .....	5
2.1.1. Tensioativos .....	5
2.1.2. Agentes Quelantes .....	19
2.1.3. Agentes Branqueadores .....	22
2.1.4. Aditivos .....	26
2.2. Detergentes .....	33
2.2.1. Detergente para Lavagem da Louça .....	33
2.2.2. Secante e Abrilhantador para Máquina da Louça .....	35
2.2.3. Detergente Desengordurantes .....	35
2.2.4. Detergente para Todo o Tipo de Superfícies .....	36
2.2.5. Detergente Multiusos para Vidros e Espelhos .....	36
2.2.6. Detergente Desincrustante para Casas de Banho .....	37
2.2.7. Detergente para Lavagem da Roupa .....	38
2.2.8. Amaciador para a Roupa .....	39

2.3. Rótulo Ecológico da União Europeia.....	40
2.3.1. Critérios.....	42
2.3.2. Candidatura.....	45
2.3.3. Logótipo .....	46
2.3.4. Taxas .....	46
2.4. Parâmetros Analisados para Controlo de Qualidade de Detergentes .....	48
2.4.1. Análises Organoléticas .....	48
2.4.2. Análises Físico-químicas.....	49
CAPÍTULO 3. Atividades Desenvolvidas .....	55
3.1. Descrição das Atividades.....	56
3.2. Desenvolvimento das Formulações.....	56
3.2.1. Matérias-primas .....	57
3.2.2. Formulações.....	60
3.2.3. Ensaios .....	62
3.2.4. Controlo de Qualidade .....	63
3.3. Desenvolvimento de FDS e FT .....	69
3.4. Rótulo e Embalagem .....	70
CAPÍTULO 4. Resultados e Discussão .....	73
4.1. Processo de Criação das Fórmulas.....	73
4.1.1 Detergente Desincrustante para Casas de Banho .....	73
4.1.2. Detergente Multiusos para Vidros e Espelhos.....	77
4.1.3. Detergente Líquido Concentrado para Máquinas de Loiça .....	81
4.1.4. Secante e Abrilhantador Concentrado para Máquinas de Loiça .....	83
4.1.5. Detergente para Lavagem Manual de Loiça .....	86
4.1.6. Detergente Perfumado .....	90
4.1.7. Detergente Desengordurante.....	93

4.1.8. Detergente Líquido Enzimático para Todo o Tipo de Tecidos .....	96
4.1.9. Amaciador Perfumado .....	101
4.2. Candidatura ao Certificado Ecológico da União Europeia.....	104
CAPÍTULO 5. A Linha Sunflower .....	106
CAPÍTULO 6. Conclusão .....	109
CAPÍTULO 7. Avaliação do Projeto: Limitações e Trabalho Futuro.....	111
CAPÍTULO 8. Bibliografia .....	112
ANEXOS.....	116

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Contribuição das diferentes matérias-primas no desempenho total dum detergente (adaptado de <sup>7,8</sup>)..... 5
- Figura 2** – Fórmula estrutural e respetiva representação esquemática de uma molécula de um tensoativo, o ácido octadecanóico (adaptado de <sup>9</sup>). ..... 6
- Figura 3** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de LABS, onde  $n + m = 7-10$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 8
- Figura 4** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de: (a) sulfato de alquilo onde  $R = C_{11-17}$  e de (b) sulfato de alquiletoxi éter onde  $n = 1-2$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 8
- Figura 5** – Representação genérica da estrutura de sulfonatos de  $\alpha$ -olefinas, sendo  $n + m = 9 \leq 15$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$  e  $R = C_{7-13}$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 9
- Figura 6** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de alquilsulfonatos de sódio, onde  $R^1 + R^2 = C_{11-17}$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 9
- Figura 7** – Representação genérica da estrutura de um sal quaternário de amónio, onde R representa grupos alquilo (adaptado de <sup>16</sup>). ..... 10
- Figura 8** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de cloreto de dialquildimetilamónio, sendo  $R = C_{16-18}$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 11
- Figura 9** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de cloreto de alquildimetilbenzilamónio, onde  $R = C_{8-18}$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 11
- Figura 10** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de éster de QUATS (metosulfato de N-metil-N,N-bis[2-( $C_{16/18}$ -aciloxi)etil]-N-(2-hidroxi)etil)amónio), onde  $R = C_{16-18}$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 12
- Figura 11** – Representação da etoxilação do dodecanol com óxido de etileno (adaptado de <sup>17</sup>). ..... 13
- Figura 12** – Representação genérica e respetiva abreviatura da estrutura de uma molécula do copolímero de EO/PO que resulta da reação poli(oxipropilenoglicol) com EO ou da mistura de EO/PO, onde n e m variam sistematicamente (adaptado de <sup>10</sup>). ..... 15
- Figura 13** – Representação genérica e respetiva abreviatura da estrutura de uma molécula do copolímero de EO/PO que resulta da reação poli(etilenoglicol) com PO ou da mistura de EO/PO, onde n e m variam sistematicamente (adaptado de <sup>10</sup>). ..... 15
- Figura 14** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de alquilpoliglicosídeo (APG), onde  $n$  e  $m = 0, 1, 2, \dots$  (adaptado de <sup>12</sup>). ..... 16

<b>Figura 15</b> – Representação esquemática dos equilíbrios de desprotonação de uma molécula aminoácido (exemplo de tensioativo zwitteriônico e anfotérico) (adaptado de <sup>19</sup> ). .....	18
<b>Figura 16</b> – Representação genérica da estrutura molecular das betainas (adaptado de <sup>1</sup> ). .....	18
<b>Figura 17</b> – Representação da estrutura de três complexos metálicos (retirado de <sup>7</sup> ). .....	20
<b>Figura 18</b> – Representação da reação de formação do anião hipoclorito (adaptado de <sup>12</sup> ). .....	23
<b>Figura 19</b> – Representação da reação de formação de hipoclorito a partir de dicloroisocianurato de sódio (adaptado de <sup>7</sup> ). .....	23
<b>Figura 20</b> – Representação genérica da estrutura da molécula de (a) Perborato de sódio tetra-hidratado, (b) Perborato de sódio mono-hidratado (adaptado de <sup>12</sup> ). .....	24
<b>Figura 21</b> – Representação da reação de formação do anião de peróxido de hidrogénio (adaptado de <sup>12</sup> ). .....	24
<b>Figura 22</b> – Representação esquemática da reação entre a tetraacetililenodiamina e o peróxido de hidrogénio que resulta na formação de peroxiácido e diacetililenodiamina (adaptado de <sup>12</sup> ). .....	25
<b>Figura 23</b> – Representação esquemática do mecanismo de remoção de sujidade por uma protéase (adaptado de <sup>1</sup> ). .....	27
<b>Figura 24</b> – Representação do espectro de absorção e reemissão da luz pelos agentes de branqueamento fluorescentes (adaptado de <sup>22</sup> ). .....	31
<b>Figura 25</b> – Logótipo do Rótulo Ecológico da União Europeia (retirado de <sup>37</sup> ). .....	46
<b>Figura 26</b> – Número de registo do Rótulo Ecológico da EU (retirado de <sup>37</sup> ). .....	46
<b>Figura 27</b> – Eléctrodo combinado de vidro para determinação de pH (adaptado de <sup>41</sup> ). .....	51
<b>Figura 28</b> – Cronograma das tarefas a realizar para desenvolvimento das formulações e posterior registo ECOLABEL dos produtos da nova linha mais amigos do ambiente. ....	55
<b>Figura 29</b> – Medidor de pH multiparâmetros edge® da marca Hanna. ....	63
<b>Figura 30</b> – O Analisador de Humidade MX-50, da AND Company utilizado para determinar o teor de humidade das amostras. ....	65
<b>Figura 31</b> – Viscosímetro ROTAVISC Ii-vi Complete, da IKA. ....	67
<b>Figura 32</b> – Logótipo da linha ecológica Sunflower. ....	106
<b>Figura 33</b> – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L e 750 mL utilizadas para os detergentes da área COZINHAS da linha Sunflower. ....	107

**Figura 34** – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L e 750 mL utilizadas para os detergentes da área HOUSEKEEPING da linha Sunflower..... 107

**Figura 35** – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L utilizadas para os detergentes da área LAVANDARIA da linha Sunflower. .... 108

**Figura 36** – Foto do stand da Higiguima na 2ª edição do “Cleantek Shown – Salão de limpeza profissional e lavanderia”. .... 108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Representação genérica da estrutura dos tensoativos não-iónicos etoxilados mais comuns. (adaptado de <sup>18</sup> ).....	17
<b>Tabela 2</b> – Lista dos grupos de produtos/serviços usados pelo Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia (adaptado de <sup>36</sup> ).....	43
<b>Tabela 3</b> – Taxas aplicadas às empresas em Portugal estabelecidas no regulamento do REUE. (adaptado de <sup>35</sup> ).....	48
<b>Tabela 4</b> – Restantes matérias-primas utilizadas na preparação das formulações da nova linha mais amiga do ambiente e respetivas funções.....	59
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros do Analisador de Humidade MX-50 e respetiva opção a selecionar para determinar a percentagem de humidade da amostra. ....	66
<b>Tabela 6</b> – Conjunto de spindles (SP1, SP2, SP3, SP4) particularmente adequados para a determinação da viscosidade em combinação com o viscosímetro ROTAVISC lo-vi Complete e respetivas faixas de mediação de viscosidade, em mPa.s. ....	68
<b>Tabela 7</b> – Materiais e componentes que, por si sós ou em combinação, não podem fazer parte da composição do rótulo ou manga, da tampa e, quando aplicável, dos revestimentos, descritos nas respetivas Decisões da Comissão Europeia onde são estabelecidos os critérios do rótulo ecológico da EU. <sup>44</sup> .....	72
<b>Tabela 8</b> – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento da fórmula do detergente desincrustante concentrado para casas de banho.....	75
<b>Tabela 9</b> – Propriedades físico-químicas dos detergentes desincrustantes concentrado e superconcentrado para casas de banho determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).....	76
<b>Tabela 10</b> – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento das fórmulas do detergente multiusos RTU para vidros e espelhos.....	78
<b>Tabela 11</b> – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento das fórmulas do detergente multiusos superconcentrado para vidros e espelhos.....	79
<b>Tabela 12</b> – Propriedades físico-químicas dos detergentes desincrustantes concentrado e superconcentrado para casas de banho determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).....	80
<b>Tabela 13</b> – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça. ....	81

<b>Tabela 14</b> – Propriedades físico-químicas do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). .....	82
<b>Tabela 15</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do secante e abrillantador concentrado para máquinas de loiça. ....	84
<b>Tabela 16</b> – Propriedades físico-químicas dos secantes e abrillantadores concentrados ácido e neutro para máquinas de loiça determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). ....	85
<b>Tabela 17</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente concentrado para lavagem manual de loiça. ....	86
<b>Tabela 18</b> – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente superconcentrado para lavagem manual de loiça. ....	88
<b>Tabela 19</b> – Propriedades físico-químicas dos detergentes para lavagem manual da loiça concentrado e superconcentrado determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). ....	89
<b>Tabela 20</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente concentrado perfumado. ....	91
<b>Tabela 21</b> – Propriedades físico-químicas dos detergentes perfumados concentrado (cítrico, pinho e floral) e superconcentrado (cítrico e pinho) determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). ....	92
<b>Tabela 22</b> – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente desengordurante RTU. ....	94
<b>Tabela 23</b> – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente desengordurante superconcentrado multiusos. ....	95
<b>Tabela 24</b> – Propriedades físico-químicas do detergente desengordurante multiusos, RTU e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). ....	96
<b>Tabela 25</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos. ....	98
<b>Tabela 26</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos. ....	99

<b>Tabela 27</b> – Propriedades físico-químicas do detergente líquido enzimático para todo o tipo de tecidos, concentrado e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto). .....	100
<b>Tabela 28</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação da Base Amaciadora. ....	102
<b>Tabela 29</b> – Matérias-primas utilizadas na formulação do amaciador perfumado concentrado e superconcentrado, respetivamente. ....	102
<b>Tabela 30</b> – Propriedades físico-químicas dos amaciadores perfumados, concentrado e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABS</b>	Sulfonatos de alquil-benzeno ramificados (do inglês, <i>Alkyl Benzene Sulfonates</i> )
<b>AE</b>	Álcoois etoxilados (do inglês, <i>Alcohol Ethoxylates</i> )
<b>AES</b>	Sulfato de alquiletoxi éter (do inglês, <i>Alkyl Ethoxy Ether Sulfate</i> )
<b>AOS</b>	Sulfonato de $\alpha$ -olefinas (do inglês, <i>Alpha Olefin Sulfonate</i> )
<b>APA</b>	Agência Portuguesa do Ambiente
<b>APG</b>	Alquilpoliglicosídeos (do inglês, <i>Alkylpolyglucoside</i> )
<b>AS</b>	Sulfato de alquilo (do inglês, <i>Alkyl Sulfates</i> )
<b>a.C.</b>	Antes de Cristo
<b>CL</b>	Ponto de turvação (do inglês, <i>Cloud Point</i> )
<b>CMC</b>	Celulose carboximetilada (do inglês, <i>Carboxymethyl Cellulose</i> )
<b>CMS</b>	Amido carboximetilado (do inglês, <i>Carboxymethyl Starsh</i> )
<b>CREUE</b>	Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia
<b>DAED</b>	Diacetiletilenodiamina (do inglês, <i>diacetylenediamine</i> )
<b>DGAE</b>	Direção-Geral das Atividades Económicas
<b>ECAS</b>	Serviço de Autenticação da Comissão Europeia (do inglês, <i>European Commission Authentication Service</i> )
<b>ECHA</b>	Agência Europeia dos Produtos Químicos (do inglês <i>European Chemicals Agency</i> )
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiaminotetracético (do inglês, <i>Ethylenediaminetetraacetic Acid</i> )
<b>EMAS</b>	Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria (do inglês, <i>Eco-Management and Audit Scheme</i> )
<b>EO</b>	Óxido de Etileno (do inglês, <i>Ethylene Oxide</i> )
<b>EUA</b>	Estado Unidos da América
<b>FWA</b>	Agentes de branqueamento fluorescentes (do inglês, <i>Fluorescent Whitening Agents</i> )
<b>HLB</b>	Balanço Hidrofílico-Lipofílico (do inglês, <i>Hydrophilic–Lipophilic Balance</i> )
<b>HSAS</b>	Sulfatos de álcool altamente solúveis (do inglês, <i>Highly Soluble Alcohol Sulfates</i> )

<b>ISO</b>	Organização Internacional de Normalização (do inglês, <i>International Organization for Standardization</i> )
<b>LABS</b> ou <b>LAS</b>	Sulfonatos de alquil-benzeno de cadeia linear (do inglês, <i>Linear Alkyl Benzene Sulphonates</i> )
<b>MGDA</b>	Sal trissódico de ácido metilglicinodiacético (do inglês, <i>trisodium salt of methylglycinediacetic acid</i> )
<b>MLAS</b>	Sulfonatos de alquilbenzeno de cadeia linear modificada (do inglês, <i>Modified Linear Alkyl Benzene Sulfonate</i> )
<b>n.a.</b>	Não aplicável
<b>NOBS</b>	<i>p</i> -(nanoyloxy)benzenosulfonato de sódio (do inglês, <i>Sodium p-nananoxybenzenesulfonate</i> )
<b>NTA</b>	Ácido nitrilotriacético (do inglês, <i>Nitrilotriacetic Acid</i> )
<b>ONG</b>	Organização Não-Governamental
<b>PCN</b>	(do inglês, <i>Poison Centres Notification</i> )
<b>pl</b>	Ponto isoelétrico
<b>PME</b>	Pequenas e Médias Empresas
<b>PO</b>	Óxido de propileno (do inglês, <i>Propylene Oxide</i> )
<b>Quats</b>	Compostos quaternários de amónio (do inglês, <i>Quaternary Ammonium Compounds</i> )
<b>REUE</b>	Rótulo Ecológico da União Europeia
<b>RTU</b>	Pronto a usar (do inglês, <i>ready to use</i> )
<b>SAS</b>	Alquilsulfonatos de sódio (do inglês, <i>Sodium Alkyl Sulfonates</i> )
<b>STPP</b>	Tripolifosfato de sódio (do inglês, <i>Sodium Tripolyphosphate</i> )
<b>TAED</b>	Tetraacetiletilenodiamina (do inglês, <i>Tetraacetylenethylenediamine</i> )
<b>UE</b>	União Europeia
<b>UV</b>	Ultra-violeta

## CAPÍTULO 1. Introdução

### 1.1. Apresentação da Empresa

A Higiguima é uma empresa 100% portuguesa, fundada em 2001, que se tem dedicado ao fabrico e comercialização de produtos para limpeza, desinfeção, tratamento e manutenção de diferentes espaços, equipamentos e materiais. Sediada na Zona Industrial de Vila Nova de Sande, Guimarães, esta empresa, atualmente, cerca de 20 funcionários.

Desde que foi fundada, a Higiguima tem procurado o reconhecimento de diversas entidades externas à empresa. Essa distinção foi concebida, entre 2010 e 2017, pelo Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e Inovação, através da atribuição do certificado de PME Líder e, nos anos 2010, 2011 e 2017 que, em vez do certificado PME Líder, foi-lhe conferido, pelo mesmo instituto, o estatuto de PME Excelência. Para além destes prémios, no mesmo período, a Associação Portuguesa de Certificação (APCER) atribuiu à Higiguima a Certificação de Sistemas de Gestão e Qualidade, também conhecida por ISO 9001. Por se tratar de uma norma de sistemas de gestão reconhecida mundialmente, a sua aquisição era de total interesse da empresa, uma vez que esta sempre procurou aumentar a satisfação dos clientes e melhorar o seu desempenho global. Há 12 anos que a Higiguima se mantém certificada pela ISO 9001.

Com produção própria, a Higiguima tem apostado no desenvolvimento de produtos úteis e que vão de encontro às necessidades de cada cliente. Sendo o seu principal público-alvo outras empresas e instituições presentes do mercado, a empresa conta com uma gama de detergentes desenvolvidos para uma diversidade de setores: alimentar, cuidados de saúde, cosméticos, ensino, empresas de limpeza, lavandaria, hotelaria, restauração, entre outros. Assim, até ao momento a empresa conta com 4 marcas criadas: a Higiguima, a primeira marca que surgiu e da qual fazem parte as linhas Cook, Cloth, Desin, Soft, Fresh e Floor; a marca Lole, que reúne uma gama de produtos igualmente eficientes mas com preços mais baixos; a Hug, lançada durante a pandemia da Covid-19, que garante uma categoria de produtos desenhados para o cuidado e bem-estar do consumidor final, como sabonetes, detergentes e amaciadores para a roupa, ambientadores e desinfetantes; e, por último, a Ecohigibox, a primeira marca *eco-friendly*, concebida a pensar no meio ambiente e onde a estrela é a sua embalagem (compostas por cartão 100% reciclável e uma bolsa plástica interior, este novo formato promete reduzir 90% os resíduos gastos, exige menos plástico, menos manipulação, menos transporte e, por sua vez, menos energia).

## 1.2. Objetivos da Dissertação

Sendo o setor industrial um dos que mais tem afetado o equilíbrio do meio ambiente, ao longo dos anos, a Higiguima, não só se tem demonstrado preocupada em satisfazer as necessidades dos seus clientes, tal como já foi referido, como também tem procurado diminuir a sua pegada ecológica. Deste modo, a empresa tem adotado diversas medidas como o uso consciente de recurso, a reciclagem de materiais e, mais recentemente, o desenvolvimento e venda de produtos ecológicos.

Apesar da marca Ecohigibox ter sido criada com o intuito de minimizar o impacto da empresa no meio ambiente, por pressentirem que com esta abordagem não estariam a contribuir, suficientemente, para a preservação do nosso planeta, foram analisadas novas soluções. Assim surgiu a ideia que acabou por se tornar o principal objetivo desta dissertação: desenvolver uma linha de produtos para diferentes áreas de aplicação (como por exemplo, lava tudo para o chão, limpa-vidros, detergente da loiça, detergente e amaciador da roupa, desengordurante, etc.) mais amigos do ambiente que pudessem obter certificação ECOLABEL (o certificado ecológico europeu).

## 1.3. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado é composta por oito capítulos diferentes, cuja descrição é brevemente apresentada de seguida.

*Capítulo 1. Introdução.* Apresentação da empresa, descrição resumida dos principais objetivos desta dissertação e exibição da sua estrutura.

*Capítulo 2. Contextualização e Estado de Arte.* Descrição de todo o conteúdo essencial para a compreensão deste trabalho. Breve introdução sobre a história dos detergentes, enumeração das matérias-primas comumente utilizadas nas formulações destes e tipo de detergentes existentes para os quais foi desenvolvida uma fórmula. Apresentação de informação relativa ao Rótulo Ecológico da União Europeia e aos parâmetros determinados para efeitos de controlo de qualidade.

*Capítulo 3. Atividades Desenvolvidas.* Descrição das atividades realizadas para o desenvolvimento das formulações, das respetivas fichas de segurança, fichas técnicas e rótulos e da escolha das embalagens mais adequadas.

*Capítulo 4. Resultados obtidos e Discussão.* Exposição e análise das dificuldades enfrentadas, das decisões tomadas e dos dados obtidos ao longo do projeto.

*Capítulo 5. A linha Sunflower.* Apresentação e descrição da nova linha de produtos de limpeza ecológicos desenvolvidos.

*Capítulo 6. Conclusão.* Conclusões alcançadas que fundamentam esta dissertação.

*Capítulo 7. Avaliação do Projeto: Limitações e Trabalho Futuro.* Identificação das principais limitações deparadas durante a realização deste trabalho e apresentação de sugestões para trabalhos futuros.

*Capítulo 8. Bibliografia.* Apresentação de todas as referências bibliográficas consultadas ao longo do projeto.

## CAPÍTULO 2. Contextualização e Estado de Arte

Se há algo que tem vindo a ser inculcado ao longo dos anos pelo Homem no seu quotidiano é a procura por uma apresentação asseada e por viver num ambiente limpo. Qualquer que seja a idade, o sexo, a nacionalidade ou o estatuto social, a limpeza está normalmente entre as principais tarefas a cumprir para todos aqueles que tencionam manter ou adquirir uma boa qualidade de vida.<sup>1</sup>

O primeiro composto químico a ser utilizado como auxiliar de limpeza foi a água, no entanto, muito rapidamente o ser humano percebeu que esta substância não era suficiente para a remoção de determinadas sujidades. Para combater este problema, as civilizações antigas precisaram de encontrar uma solução que facilitasse e melhorasse a limpeza de superfícies e tecidos – os detergentes.<sup>2</sup>

Não se sabe ao certo qual a origem do primeiro detergente (o sabão), no entanto, registos arqueológicos encontrados em escavações na antiga Babilónia indicam que, no ano 2800 a.C., a civilização já sabia como fabricá-lo e utilizá-lo. Também não se sabe em que momento a produção do sabão passou a ser feita a partir de derivados de óleos e de gorduras de animais, o que é certo é que no século VII, o fabrico deste tipo de detergente já era uma arte que se encontrava bem estabelecida na Europa (em países como a Itália, Espanha e França).<sup>1,3</sup> Esta prática manteve-se até ao ano de 1916. A escassez de matérias-primas (gorduras e óleos de origem animal e vegetal), provocada pela Primeira Guerra Mundial, levou à necessidade de desenvolver o primeiro detergente sintético, feito conseguido por cientistas alemães. Contudo, a expansão industrial apenas se deu, na década de 1940, quando os detergentes sintéticos começaram a ser produzidos nos Estados Unidos da América (EUA).<sup>4</sup>

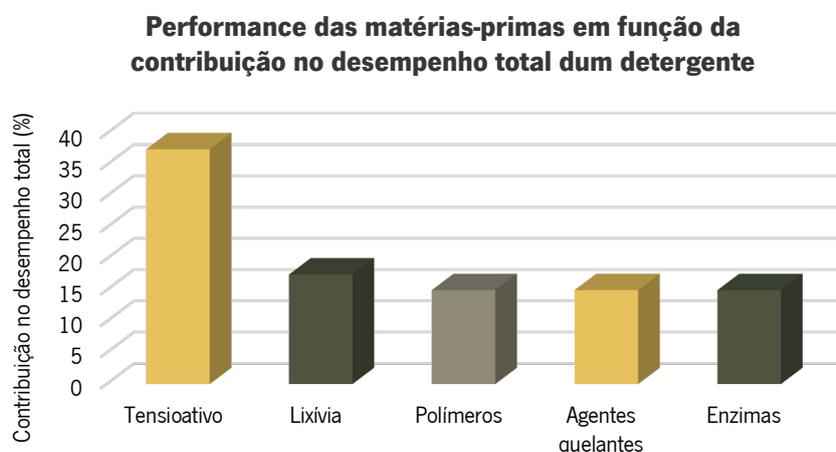
Desde então, no mercado tem surgido uma enorme variedade de detergentes. Com o intuito de satisfazer as necessidades e os gostos de cada um, as empresas têm vindo a desenvolver produtos mais sofisticados, que permitam ao consumidor executar as tarefas domésticas com maior eficácia, menor esforço e num período de tempo mais curto, mas que, ao mesmo tempo, garantam a sua segurança, a da superfície e a do ambiente. Assim, juntamente com o aumento da diversidade de detergentes veio a necessidade de os dividir por categorias. Desta forma, os detergentes podem ser divididos tendo em conta, por exemplo, a aplicação (superfícies duras, tecidos, loiças, etc.), a forma (líquido, em pó, pastilhas, em pasta, barra, etc.), a função (limpeza, desinfeção, secante e abrillantador, desincrustante, desengordurante, etc.), a estética do produto (cor, aroma, viscosidade, etc.) ou o tipo de uso (doméstico, industrial ou institucional).<sup>1</sup>

## 2.1. Matérias-primas

As matérias-primas inseridas nas fórmulas dos detergentes fazem parte de quatro grupos distintos: tensoativos, agentes quelantes, agentes de branqueamento e aditivos. Para se perceber como é que um detergente funciona é importante, não só analisar as propriedades das matérias-primas presentes que o constituem, como também compreender as suas interações e os tipos de mecanismos que são utilizados para remover a sujidade.<sup>1</sup>

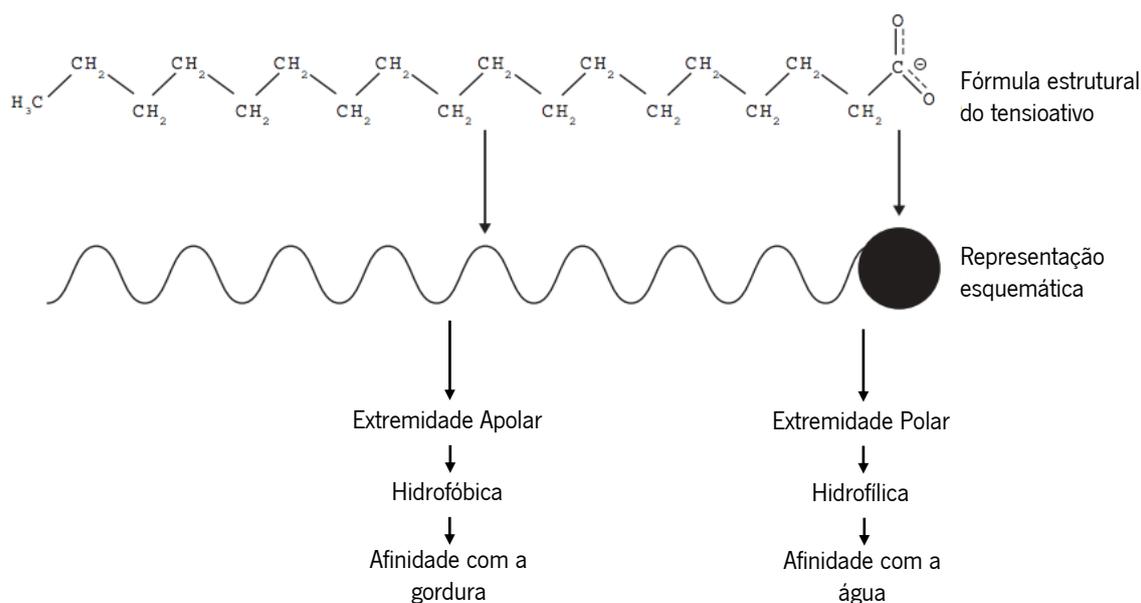
### 2.1.1. Tensoativos

Os tensoativos (do inglês, *surfactant*, que provém da contração da expressão *surface active agent*) são indiscutivelmente a matéria-prima mais importante que constitui um detergente, correspondendo entre 15 a 40% de uma grande parte das formulações (Figura 1).<sup>5,6</sup> Este destaque deve-se ao facto de permitirem melhorar a capacidade molhante da água, soltar e remover a sujidade durante o processo de lavagem, e ainda, emulsionar, solubilizar ou suspender a sujidade na solução de lavagem.<sup>4</sup> A principal função dos tensoativos passa então por alterar a interface entre duas ou mais fases, diminuindo a tensão interfacial, favorecendo assim a dispersão de uma fase na outra.<sup>7</sup>



**Figura 1** – Contribuição das diferentes matérias-primas no desempenho total dum detergente (adaptado de <sup>7,8</sup>).

As propriedades peculiares desta matéria-prima advêm do seu carater anfipático, que provém do facto de ser composta por moléculas que têm, simultaneamente, uma parte hidrofóbica apolar e uma parte hidrofílica polar (Figura 2).<sup>1</sup>



**Figura 2** – Fórmula estrutural e respetiva representação esquemática de uma molécula de um tensoativo, o ácido octadecanóico (adaptado de <sup>9</sup>).

A parte hidrofóbica da molécula consiste normalmente numa cadeia longa de hidrocarbonetos (linear, ramificada ou cíclica), formada por 8–18 átomos de carbono, designada por grupo alquilo, que se encontra ligada à parte polar. Porém, nalguns tensoativos a extremidade hidrofóbica pode corresponder a uma cadeia de polissiloxano ou perfluorocarbonetos. Por sua vez, a parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais fortemente polares que concedem carga positiva ou negativa à molécula e, conseqüentemente, classificam o tensoativo. Esta extremidade é responsável pela solubilidade do tensoativo em água, pois as cargas (positivas ou negativas) criam fortes interações eletrostáticas com as moléculas de água, uma vez que estas também apresentam cargas negativas e positivas, quando ionizadas. Posto isto, a solubilidade do tensoativo em água será tanto maior quanto maior for a sua carga, independentemente da polaridade, visto que a água quando ionizada apresenta tanto carga negativa como positiva.<sup>1,10</sup>

Devido à sua dupla afinidade, as moléculas dos tensoativos não se sentem “à vontade” no solvente, independentemente deste ser polar ou apolar, visto que há sempre uma das extremidades que não tem afinidade com o meio onde se encontram. Desta forma, estas moléculas apresentam uma forte tendência para: 1) migrarem para a superfície ou para interfaces e 2) se associarem de forma que a parte hidrofílica fique em contacto com a água e a parte hidrofóbica protegida desta, formando micelas.<sup>11</sup>

Tendo em conta a carga presente na molécula após a sua dissociação em água, isto é, da natureza da sua parte hidrofílica, os tensoativos são classificados como aniónicos, catiónicos, não-iónicos ou zwitteriónicos.<sup>1</sup>

### I. Tensioativos Aniónicos

Os tensoativos aniónicos são os mais utilizados no mundo dos detergentes, devido ao seu baixo custo de fabrico, à boa performance e ao facto de poderem ser usados em praticamente todo o tipo de detergentes. A boa performance destes tensoativos é alcançada com cadeias hidrofóbicas, de preferência lineares, que tenham um comprimento de 12–16 átomos de carbono. A preferência é dada às cadeias lineares por serem mais eficazes e degradáveis do que as ramificadas.<sup>4</sup>

Os tensoativos aniónicos são assim designados pois, após se dissociarem numa solução aquosa, forma-se um anião anfifílico (a parte hidrofílica da molécula apresenta carga negativa) e um catião de um metal alcalino (sódio,  $\text{Na}^+$ , ou potássio,  $\text{K}^+$ ) ou de amónio quaternário. A carga negativa é proporcionada pelos seguintes grupos: carboxilatos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^- \text{X}^+$ ), sulfatos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3^- \text{X}^+$ ), sulfonatos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3^- \text{X}^+$ ) e fosfatos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{X}^+$ ).<sup>4,7,10,11</sup> Uma propriedade que diferencia estes quatro grupos é a sua resistência à hidrólise, enquanto os sulfatos são os mais propensos a sofrerem decomposição, os sulfonatos são os que apresentam maior estabilidade.<sup>1</sup>

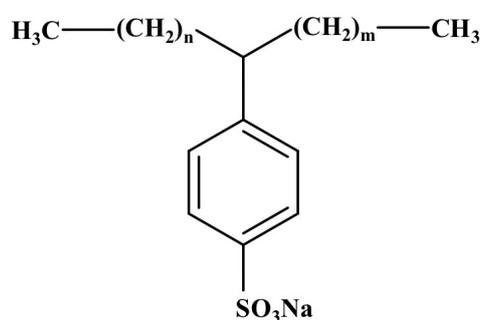
Contudo, os tensoativos aniónicos apresentam uma grande desvantagem. Como na presença de água a extremidade carregada negativamente é neutralizada pelos iões carregados positivamente, como é o caso dos iões de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e os iões de magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), esta matéria-prima ostenta bastante sensibilidade à dureza da água, o que restringe a sua utilização em águas duras.<sup>1,4</sup>

O primeiro detergente de que há conhecimento, o sabão, pertence ao grupo dos tensoativos aniónicos e trata-se de um sal de ácido gordo, concebido a partir da reação de gorduras animais e vegetais com uma base, geralmente o hidróxido de sódio ou de potássio.<sup>10</sup> Apesar de apresentarem custos reduzidos, uma boa biodegradabilidade e uma baixa toxicidade, os sabões acabaram por ser substituídos pelos tensoativos aniónicos sintéticos por serem sensíveis à dureza da água e às baixas temperaturas, por levarem à acumulação de metais nos tecidos e nas máquinas de lavar e por provocarem a descoloração da roupa e o aparecimento de odores desagradáveis.<sup>6,12</sup>

Por volta dos anos 50, foram então introduzidos os sulfonatos de alquil-benzeno ramificados (ABS do inglês, *Alkyl Benzene Sulfonates*), no entanto, as cadeias ramificadas tornavam a sua

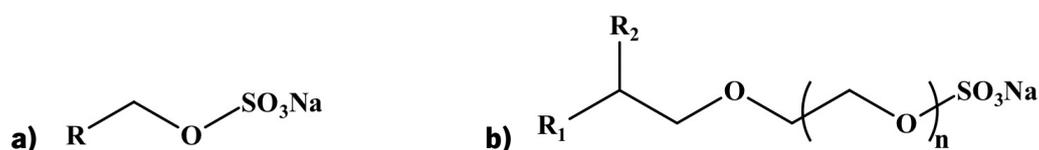
degradação difícil para os microrganismos, o que levava à acumulação de espuma na água dos rios e nas estações de tratamento de águas residuais. Desta forma, os ABS foram removidos do mercado, em 1961, altura em que foi decretada a sua eliminação na legislação ambiental. Esta foi a primeira vez que a indústria dos tensoativos se viu confrontada com a remoção de um tensoativo principal, por razões ambientais.<sup>5,6,10,12</sup>

Os ABSs acabaram por ser rapidamente substituídos pelos sulfonatos de alquil-benzeno de cadeia linear (LABS ou LAS do inglês, *Linear Alkyl Benzene Sulphonates* – Figura 3), como o dodecilbenzeno de sódio e o xilenossulfonato de sódio, que se tornaram nos tensoativos aniónicos mais utilizados nos detergentes da roupa na Europa, América e Ásia.<sup>6,10,12</sup>



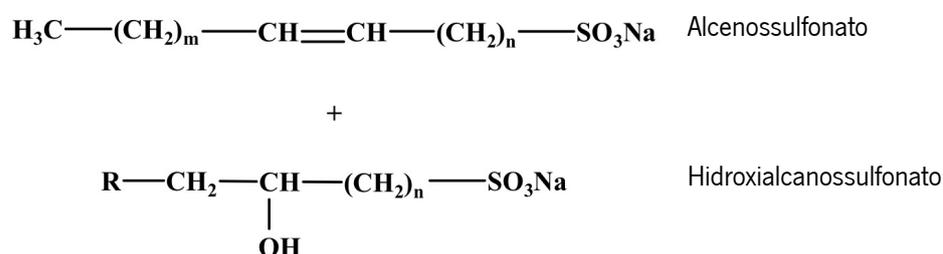
**Figura 3** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de LABS, onde  $n + m = 7-10$  (adaptado de <sup>12</sup>).

Contudo, apesar da sua popularidade, os LABS apresentavam uma elevada tendência para precipitar devido ao teor de catiões bivalentes (cálcio,  $\text{Ca}^{2+}$ , e magnésio,  $\text{Mg}^{2+}$ ) nas águas duras, o que conduzia à redução do desempenho/poder dos detergentes. Por este motivo, os LABS começaram a ser frequentemente utilizados em combinação com sulfatos, também designados por co-tensoativos, como o sulfato de alquilo (AS do inglês, *Alkyl Sulfate* – Figura 4a) e o sulfato de alquiletoxi éter (AES do inglês, *Alkyl Ethoxy Ether Sulfate* – Figura 4b).<sup>5,6,12</sup>



**Figura 4** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de: (a) sulfato de alquilo onde  $R = \text{C}_{11-17}$  e de (b) sulfato de alquiletoxi éter onde  $n = 1-2$  (adaptado de <sup>12</sup>).

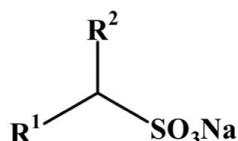
Outro co-tensioativo que também passou a fazer parte das formulações dos detergentes, juntamente com o LABS foi o sulfonato de  $\alpha$ -olefinas (AOS, do inglês *Alpha Olefin Sulfonate*). Este tensioativo é produzido a partir da hidrólise de  $\alpha$ -olefinas, no qual resulta cerca de 60–65% de alcenossulfonato e 35–40% de hidroxialcanossulfonato (Figura 5). Apesar de ter pouca sensibilidade à dureza da água, esta vantagem só se aplica em casos muito específicos, pois, dependendo do comprimento das cadeias, os AOS podem provocar problemas de formação de espuma nas máquinas de lavar de tambor, o que requer uma adição extra de reguladores de espuma. Contudo, as características semelhantes às do AES, como o elevado desempenho e a alta biodegradabilidade, permitem que este seja muitas vezes utilizado como seu substituto.<sup>5,6,12</sup>



**Figura 5** – Representação genérica da estrutura de sulfonatos de  $\alpha$ -olefinas, sendo  $n + m = 9 \leq 15$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$  e  $R = C_{7-13}$  (adaptado de <sup>12</sup>).

A combinação do LABS com um co-tensioativo (AS, AES ou AOS) na formulação de um detergente resultou então na diminuição da precipitação do LABS em águas de elevada dureza, que, por sua vez, conduziu a um melhor poder de lavagem e a uma melhor remoção das manchas, quando comparado com um detergente que apenas continha LABS na sua formulação.<sup>6</sup>

Por volta do final da década de 1960, surgiram os sulfonatos de alquilo combinados com  $\text{Na}^+$ , designados por SAS (do inglês *Sodium Alkyl Sulfonates* – Figura 6), com propriedades bastante semelhantes às do LABS, o que os tornaram um excelente substituto na maioria das formulações de detergentes. A presença da ligação estável C–S fez do SAS um tensioativo completamente insensível à hidrólise, mesmo em águas com valores extremos de pH.<sup>12</sup>



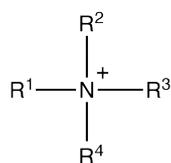
**Figura 6** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de alquilsulfonatos de sódio, onde  $R^1 + R^2 = C_{11-17}$  (adaptado de <sup>12</sup>).

Com o intuito de encontrar uma solução para a precipitação do tensioativo LABS foram ainda levados a cabo dois estudos. O primeiro teve lugar por volta do ano 2000, no qual Cripe e o seu grupo de investigadores, da multinacional americana *Procter & Gamble*, desenvolveram uma mistura de sulfatos de álcool com um grupo metilo a meio da cadeia hidrofóbica. Estes sulfatos de álcool, designados por sulfatos de álcool altamente solúveis (ou HSAS, do inglês *Highly Soluble Alcohol Sulfates*) permitiam a utilização de álcoois de cadeias longas (C<sub>14-17</sub>), tinham melhor atividade superficial e solubilidade que os co-tensioativos AES e AOS e eram extremamente tolerantes à presença de Ca<sup>2+</sup> na água, mesmo com cadeias tão longas como C<sub>16-17</sub>.<sup>5,6,13,14,15</sup>

Em 2003, Scheibel *et al*/sintetizaram os sulfonatos de alquilbenzeno de cadeia linear modificada (MLAS, do inglês *Modified Linear Alkyl benzene Sulfonate*), um novo grupo de tensioativos aniónicos de cadeia curta (parte hidrofóbica com 10–13 carbonos) e com uma solubilidade superior à do LABS. Mais tarde, verificaram que os MLAS tinham também uma boa biodegradabilidade e baixa toxicidade quando comparados com os LABS mais utilizados.<sup>5,6,13,14,15</sup>

## II. Tensioativos Catiónicos

Os tensioativos catiónicos são moléculas que apresentam uma extremidade hidrofílica com carga positiva, derivado da presença de um átomo de nitrogénio que adquire esta carga após protonação. Geralmente, estes tensioativos são sais quaternários de amónio ou QUATS (do inglês, *Quaternary Ammonium Compounds*), com a fórmula genérica R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, onde X é um ião catiónico (normalmente, o ião cloreto, Cl<sup>-</sup>) e os R's são grupos alquilo. A estrutura genérica dos QUATS encontra-se representado na Figura 7.<sup>6,10</sup>

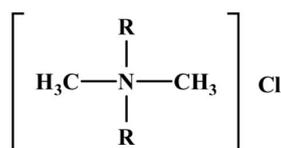


**Figura 7** – Representação genérica da estrutura de um sal quaternário de amónio, onde R representa grupos alquilo (adaptado de <sup>16</sup>).

Devido à sua estrutura molecular, os QUATS são facilmente adsorvidos numa diversidade de superfícies. A adsorção é mais pronunciada nas superfícies de fibras naturais, tais como algodão, lã e linho. São as suas propriedades amaciantes e antiestáticas que permitem que estes tensioativos sejam utilizados na maioria dos amaciadores de roupa e de cabelo, pois funcionam como redutores de fricção entre fibras e entre fibras e pele.<sup>6,12</sup> Na sua maioria, os tensioativos catiónicos não apresentam boa

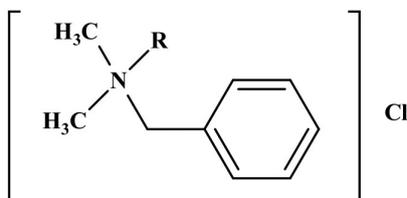
capacidade de limpeza e formam pouca espuma e, visto serem incompatíveis com a maioria dos tensoativos aniônicos, não são utilizados nas fórmulas de detergentes. Em contrapartida, é comum serem utilizados como aditivos em formulações com tensoativos não-iônicos.<sup>6</sup>

Os primeiros tensoativos catiónicos que surgiram dentro do grupo dos QUATS foram os cloretos de dialquildimetilamónio (representados esquematicamente na Figura 8). Apesar de serem menos solúveis em água que os monoalquilos, são os mais utilizados nas formulações de amaciadores para a roupa.<sup>4,10</sup>



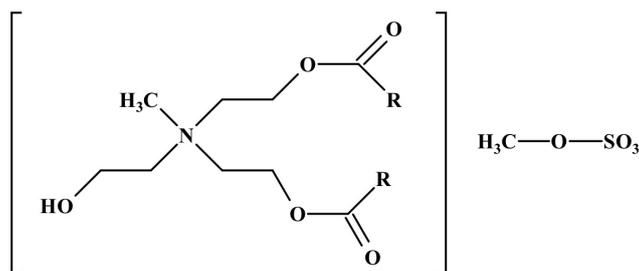
**Figura 8** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de cloreto de dialquildimetilamónio, sendo R = C<sub>16-18</sub> (adaptado de <sup>12</sup>).

Outro tensoativo, que também pertence ao grupo dos QUATS e que é comumente utilizado, é o cloreto de alquildimetilbenzilamónio (Figura 9), que contem uma cadeia longa com um comprimento de 8-18 átomos de carbono. Este apresenta propriedades biocidas que o permitem destruir as bactérias recorrendo a diversos mecanismos.<sup>10</sup>



**Figura 9** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de cloreto de alquildimetilbenzilamónio, onde R = C<sub>8-18</sub> (adaptado de <sup>12</sup>).

Apesar das suas interessantes propriedades, os QUATS geralmente apresentam uma toxicidade para o meio aquático elevada quando comparados com outras classes de tensoativos. Uma exceção à regra são os ésteres de QUATS (Figura 10), um novo tipo de tensoativo catiónico que pertence ao grupo dos QUATS, mais amigo do ambiente, que é muitas vezes utilizado como substituto dos QUATS dialquilo nos amaciadores para a roupa.<sup>12</sup>



**Figura 10** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de éster de QUATS (metossulfato de *N*-metil-*N,N*-bis[2-( $C_{16/18}$ -aciloxi)etil]-*N*-(2-hidroxi)etil)amónio, onde  $R = C_{16-18}$  (adaptado de <sup>12</sup>).

Para além dos compostos de alquilo e arílicos derivados de sais de amónio quaternário, nesta classe de tensoativos também são incluídos compostos derivados do imidazol, isoquinolina e piridina.<sup>1</sup>

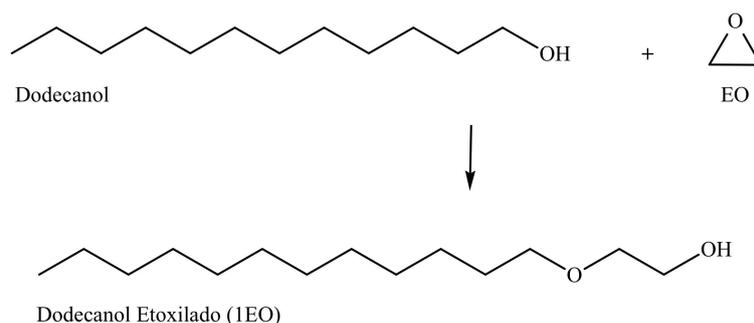
### III. Tensoativos Não-iónicos

Os tensoativos não-iónicos, contrariamente aos anteriormente referidos, não ionizam em água e, por isso, não apresentam carga. A diferença, quando comparados com os tensoativos aniónicos e catiónicos, encontra-se principalmente na sua parte polar. Obtidos a partir da reação de etoxilação entre o óxido de etileno (EO, do inglês *Ethylene Oxide*) e um composto que apresenta um hidrogénio ativo, como é o caso dos álcoois gordos, alquilfenóis, ácidos gordos ou aminas gordas, os tensoativos não-iónicos são muitas vezes designados por tensoativos etoxilados.<sup>4,17,18</sup>

Para além disso, contrariamente ao que se verifica nos tensoativos iónicos, onde o volume do grupo polar é menor do que o da parte apolar, nos tensoativos não-iónicos, as duas partes apresentam tamanhos semelhantes ou a parte hidrofílica é mais volumosa que a parte hidrofóbica. Por causa desta característica, muitos autores consideram e tratam os tensoativos não-iónicos como polímeros.<sup>18</sup>

Dentro da classe dos tensoativos etoxilados podem distinguir-se diversas subclasses: álcoois etoxilados, alquilfenóis etoxilados, ácidos gordos etoxilados, alcanolamidas etoxiladas, alquilpoliglicosídeos, ésteres de sorbitano etoxilados (polissorbitatos), aminas gordas etoxiladas e co-polímeros de óxido de etileno e propileno.<sup>10</sup>

Os álcoois etoxilados (AE, do inglês *Alcohol Ethoxylates*), os tensoativos etoxilados mais utilizados, são sintetizados pela reação entre o EO e um álcool gordo, como o dodecanol. Sendo o EO formado por um anel bastante reativo que se liga a hidrogénios ativos, este reage com o grupo -OH presente na extremidade da molécula do dodecanol, formando uma nova função álcool, tal como se pode verificar na reação de etoxilação representada na Figura 11.<sup>17</sup>



**Figura 11** – Representação da etoxilação do dodecanol com óxido de etileno (adaptado de <sup>17</sup>).

Como a nova função álcool que se formou também tem um hidrogénio ativo, uma outra molécula de EO pode reagir e ligar-se a esta extremidade. Esta reação pode acontecer inúmeras vezes e levar à formação de um polímero de EO ligado ao álcool original com, normalmente, 5 a 10 unidades de EO.<sup>17,18</sup>

A solubilidade dos álcoois etoxilados em água é definida tanto pelo comprimento da cadeia alquílica como pela quantidade de unidades de EO presentes na extremidade da molécula.<sup>10</sup> A contribuição das unidades de EO para a solubilidade do tensoativo é explicada pela presença de átomos de oxigénio que, separados por dois átomos de carbono, são mais eletronegativos que os átomos vizinhos. Como cada um destes átomos de oxigénio atrai mais os eletrões envolvidos nestas ligações, estes adquirem uma carga parcialmente negativa. Esta carga parcial não é tão forte como a carga observada nos tensoativos catiónicos e aniónicos, portanto, é possível perceber que cada molécula de EO contribui pouco para a formação de uma parte polar na molécula. Contudo, a intensidade da polaridade pode ser aumentada com a incorporação de mais moléculas de EO. Assim, quanto maior o número de molécula de EO, maior o número de interações dipolo-dipolo entre as moléculas de água e os átomos de oxigénio na cadeia etoxilada e, por conseguinte, maior o número de forças que auxiliam na solubilidade deste tensoativo em água.<sup>12,17</sup>

O grau de solubilidade de um álcool etoxilado, em água, pode ser calculado a partir do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB, do inglês, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*), sendo que:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad \text{Equação 1}$$

onde, E corresponde à percentagem molar do óxido de etileno.<sup>10</sup>

Sendo o valor de HLB (equação 1) diretamente proporcional à quantidade de EO presente na molécula é possível concluir que o tensioativo será tão mais solúvel em água quanto maior o valor de HLB e vice-versa.

No entanto, a solubilidade dos álcoois etoxilados não depende unicamente do HLB. Esta subclasse de tensioativos apresenta uma anomalia no que diz respeito à sua solubilidade em água. Quando a solução aquosa atinge uma dada temperatura, designada por *Cloud Point* (CL), deixa de ser homogênea e passa a apresentar uma turbidez (algo semelhante a uma nuvem), devido à desidratação da cadeia de EO. A justificação para esta característica única dos tensioativos não-iônicos derivados de EO está, mais uma vez, nas forças de atração entre a parte polar do tensioativo e as moléculas de água. Por se tratar de forças de baixa intensidade, a agitação das moléculas, provocada pelo aquecimento, leva facilmente à quebra das ligações. Assim, quanto maior for temperatura, mais dificuldade as moléculas de água têm para se manterem ligadas aos oxigénios presentes na parte polar do tensioativo e para se manterem estáveis. Consequentemente, o tensioativo acaba por se tornar insolúvel e precipita, o que leva ao aparecimento da turbidez.<sup>10,12,17</sup>

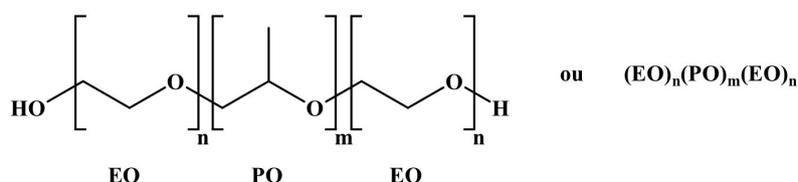
Se a temperatura na solução aquosa não ultrapassar muito o CP, a fase aquosa e os tensioativos formam uma emulsão. No entanto, o contínuo aumento da temperatura conduz à separação da solução aquosa em duas fases distintas: uma fase orgânica (menos densa), onde se encontram os tensioativos derivados de EO, e uma fase inorgânica (mais densa).<sup>12</sup>

O CP não é unicamente afetado pela temperatura da solução aquosa. Outros fatores, como o tamanho da cadeia do AE e a existência de eletrólitos em solução, também contribuem para o valor de CP. É sabido que o CP se move para valores de temperatura mais elevados à medida que o número de EO aumenta e que os tensioativos não-iônicos apresentam, geralmente, melhor desempenho quando a solução aquosa se encontra a uma temperatura próxima do valor de CP. Assim, é possível determinar qual o valor de temperatura ótimo para a utilização de um determinado tensioativo, tendo em conta o seu número de EOs.<sup>10,12</sup>

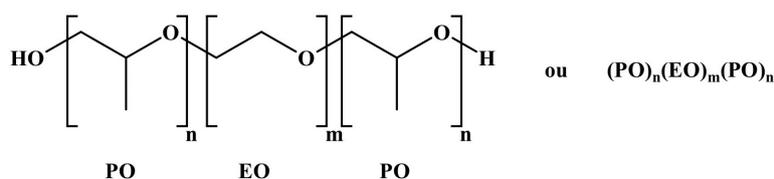
Apesar dos tensioativos etoxilados apresentarem algumas desvantagens, quando se fala na combinação destes tensioativos com tensioativos aniônicos ou catiónicos, os AE's somam pontos a seu favor. Por não apresentarem carga iónica, estes tensioativos não-iônicos são perfeitos para entrarem em fórmulas em conjunto com qualquer um dos dois tensioativos iónicos, uma vez que não vão reagir nem neutralizar os tensioativos de carga positiva ou negativa.<sup>17</sup>

Outra vantagem dos AE's é a sua estabilidade química, contudo, são moléculas propensas a sofrer oxidação e, por sua vez, clivagem das ligações éter. Esta reação ocorre devido à presença de oxigénio e de radicais livres no meio onde se encontram, por isso quando são sintetizados, os AE's, devem ser armazenados de preferência num ambiente escuro e fresco e onde estejam, o mínimo possível, em contacto com o ar.<sup>1</sup>

Os co-polímeros em bloco de EO e os co-polímeros em bloco de óxido de propileno (PO, do inglês *Propylene Oxide*), mais comumente designados por co-polímeros de EO/PO, são tensoativos não-iónicos bastante semelhantes aos AE. Dependendo do processo de fabrico adotado, podem ser distinguidos dois tipos de co-polímeros: o que resulta da reação do poli(oxipropilenoglicol) com EO ou da mistura de EO/PO (Figura 12) e o que é preparado a partir da reação de poli(etileno)glicol com PO ou da mistura de EO/PO (Figura 13).



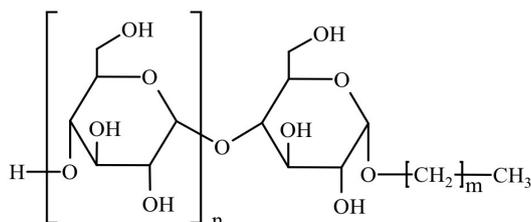
**Figura 12** – Representação genérica e respetiva abreviatura da estrutura de uma molécula do co-polímero de EO/PO que resulta da reação poli(oxipropilenoglicol) com EO ou da mistura de EO/PO, onde n e m variam sistematicamente (adaptado de <sup>10</sup>).



**Figura 13** – Representação genérica e respetiva abreviatura da estrutura de uma molécula do co-polímero de EO/PO que resulta da reação poli(etileno)glicol com PO ou da mistura de EO/PO, onde n e m variam sistematicamente (adaptado de <sup>10</sup>).

Por serem tensoativos não-iónicos de baixa espuma, os co-polímeros de EO/PO são normalmente utilizados nas formulações de detergentes para lavagem automática da louça, auxiliares de secagem (secantes e brilhantadores) e detergentes para lavagem da roupa. Graças à sua suavidade e ao efeito espumante que apresentam, estes tensoativos são também muitas vezes aplicados nos produtos cosméticos.<sup>1</sup>

Recentemente, o interesse por outra da classe de tensoativos não-iônicos etoxilados tem vindo a aumentar. Os alquilpoliglicosídeos (mais conhecidos por APG, do inglês, *Alkylpolyglucoside*, Figura 14) são tensoativos sintetizado a partir da reação de um álcool gordo com glicose. Uma vez que os álcoois gordos podem ser derivados de óleos vegetais, estes tensoativos são muitas vezes designados como “amigos do ambiente”.<sup>10</sup> Outra propriedade que leva a esta designação é a sua excelente biodegradabilidade.<sup>1</sup>



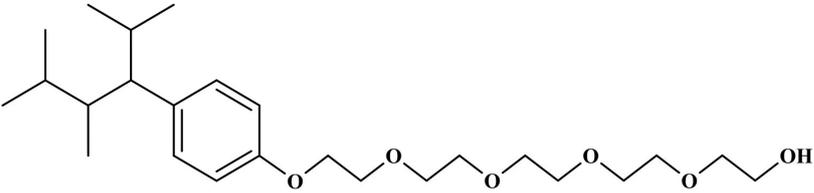
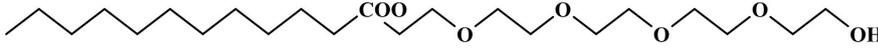
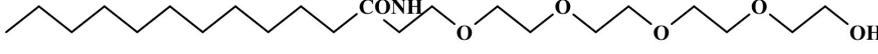
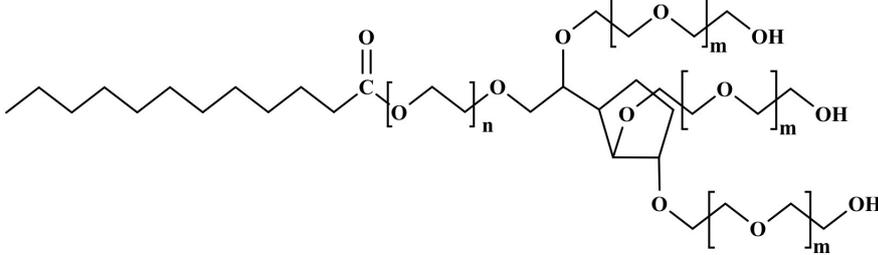
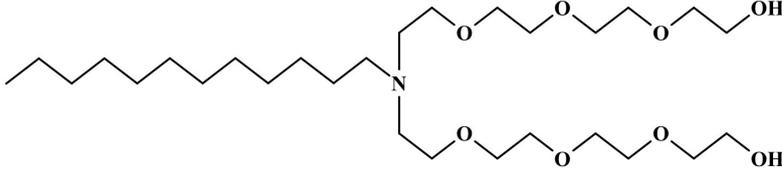
**Figura 14** – Representação genérica da estrutura de uma molécula de alquilpoliglicosídeo (APG), onde n e m = 0, 1, 2, ... (adaptado de <sup>12</sup>).

As propriedades dos APG dependem do comprimento da sua cadeia alquílica e do número de unidades de glicose. Este tipo de tensoativo não-iônico apresenta boa solubilidade, devido à presença de grupos hidroxilo na molécula, e um CP alto (normalmente superior a 100 °C); são estáveis em soluções alcalinas e neutras, mas instáveis em soluções ácidas; toleram grandes concentrações de eletrólitos e são compatíveis com a maioria dos tensoativos.<sup>10</sup> Por se tratarem de tensoativos não-iônico são raramente afetados pela dureza da água.<sup>1</sup>

Tendo em conta as suas propriedades emulsionantes (especialmente para moléculas polares, como os óleos e gorduras naturais) e espumantes, os APG's são muitas vezes utilizados nos detergentes líquidos, detergentes para lavagem da loiça e, principalmente, nos detergentes para lavagem de roupa delicada.<sup>1,12</sup>

Tal como já foi referido anteriormente, para além dos AE existem outros tensoativos não-iônicos derivados do OE. A estrutura molecular de alguns dos tensoativos etoxilados mais comuns, encontram-se representadas na Tabela 1.

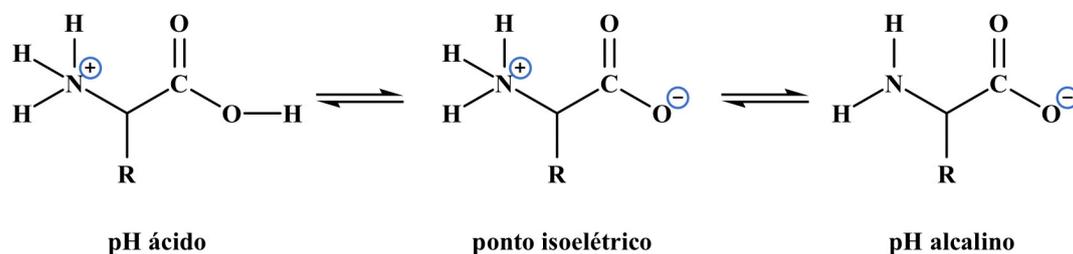
**Tabela 1** – Representação genérica da estrutura dos tensoativos não-iônicos etoxilados mais comuns. (adaptado de <sup>16</sup>).

NOME	ESTRUTURA QUÍMICA
Alquilfenol etoxilado (APE)	
Ácido gordo etoxilado	
Alconoamida de ácido gordo (FAA)	
Éster de sorbitano etoxilado (polissorbato)	 <p data-bbox="424 1173 616 1205">n e m = 1, 2, 3, ...</p>
Aminas gordas etoxiladas	

#### IV. Tensoativos Zwitteriônicos

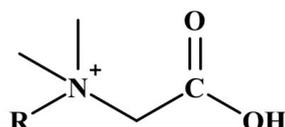
Os tensoativos zwitteriônicos são compostos por dois grupos hidrofílicos de cargas opostas, um anião e um catião. Devido a esta característica, a carga deste tensoativo vai depender principalmente do pH da solução onde se encontra: em soluções ácidas, o tensoativo adquire carga positiva e, por isso, comporta-se como um tensoativo catiónico; em soluções básicas ou alcalinas, a molécula obtém carga negativa e comporta-se como um tensoativo aniônico. Contudo, a um determinado valor de pH os grupos podem estar ambos ionizados e, por isso, a molécula apresentar carga nula. Este valor de pH é específico

para cada tensoativo zwitteriónico e é designado por ponto isoelétrico (pI). Neste ponto os tensoativos anfotéricos apresentam características semelhantes aos tensoativos não-iónicos. Abaixo e acima do pI, as suas propriedades aproximam-se às dos tensoativos catiónicos e aniónicos, respetivamente.<sup>4,10</sup>



**Figura 15** – Representação esquemática dos equilíbrios de desprotonação de uma molécula aminoácido (exemplo de tensoativo zwitteriónico e anfotérico) (adaptado de <sup>19</sup>).

Um dos tensoativos anfotéricos mais comuns são as betainas (Figura 16), no entanto, a sua classificação tem levantado algumas controvérsias. Enquanto uns classificam-nas como anfotéricas, outros defendem que essa classificação é inadequada. A base para esta teoria está no facto das betainas não apresentarem uma carga negativa e, por isso, não terem um comportamento zwitteriónico quando o pH está perto do ponto isoelétrico, típico dos tensoativos anfotéricos. Portanto, autores, como Guy Broze, classificam as betainas como tensoativos catiónicos e comparam as suas propriedades às dos compostos quaternários quando estão sobre condições de pH ácido (abaixo do seu ponto isoelétrico).<sup>1</sup>



**Figura 16** – Representação genérica da estrutura molecular das betainas (adaptado de <sup>1</sup>).

Podemos perceber, a partir da estrutura representada na Figura 16 que a carga positiva das betainas se deve à presença do nitrogénio quaternário, enquanto a carga negativa diz respeito ao grupo carboxílico. Se em vez de um grupo carboxílico tivermos um sulfato ou fosfato, estamos na presença de uma sulfobetaina ou fosfobetaina, respetivamente.<sup>1</sup>

Os tensoativos zwitteriónicos apresentam excelentes propriedades dermatológicas, o perigo para a pele e para os olhos associados ao seu manuseamento é reduzido, e, por isso, são frequentemente aplicados em formulações de produtos de higiene pessoal (como champôs e cosméticos) e produtos para lavagem manual da loiça. São excelentes espumantes e espessantes, e, portanto, são incorporados

na composição de detergentes com o intuito de aumentar a viscosidade e a estabilidade à temperatura, evitando o uso de espessantes.<sup>6,10</sup> Apesar das vantagens associadas à saúde humana, estes tensoativos são raramente utilizados devido ao seu custo elevado. Para contornar este problema, os tensoativos zwitteriônicos são, geralmente, utilizados em combinação com outros tensoativos, especialmente com os aniônicos.<sup>12</sup>

### **2.1.2. Agentes Quelantes**

Os agentes quelantes são a segunda principal matéria-prima que compõe um detergente, pois funcionam como auxiliares e protetores dos tensoativos. Um exemplo da sua aplicação está nos produtos de limpeza à base de tensoativos aniônicos. Como já foi referido no capítulo 2.1.1., estes tensoativos precipitam na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na água, o que leva à formação de compostos insolúveis ou não funcionais e, conseqüentemente, à redução da quantidade de matéria ativa disponível para a limpeza. A adição de agentes quelantes a este tipo de formulações torna-se então necessária para evitar que o tensoativo perca a sua atividade e desempenhe devidamente a sua função.<sup>4,7,20</sup>

Os agentes quelantes são bastante difíceis de definir pois são responsáveis por um variado conjunto de funções num detergente.<sup>1</sup> Assim, entre as principais funções dos agentes quelantes estão: diminuir a dureza da água eliminando os iões de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes nesta, na sujidade e nas fibras/tecidos; aumentar a eficácia de ação de um tensoativo; ajudar os tensoativos na remoção da sujidade das fibras/tecidos; aumentar o pH da água de lavagem para ajudar na limpeza, através da emulsão das sujidades oleosas e funcionar como tampão; dispersar e suspender a sujidade na água de modo que esta não volte a depositar nos tecidos.<sup>4,20</sup>

Os agentes quelantes são divididos e classificados tendo em conta os três mecanismos de atuação principais, que serão discutidos de seguida.<sup>20</sup>

#### I. Precipitação

Os agentes quelantes de precipitação atuam, sobre os iões responsáveis pela dureza da água, por meio de uma reação irreversível que leva à formação de uma substância insolúvel (precipitado). Como exemplos desta classe de agentes quelantes temos o carbonato de sódio e o silicato de sódio.<sup>4,6</sup>

Os carbonatos, apesar de apresentarem grande eficácia na remoção de iões cálcio, a sua elevada alcalinidade prejudica tanto a nossa pele como os olhos. Para além disso, por vezes depositam-se nos

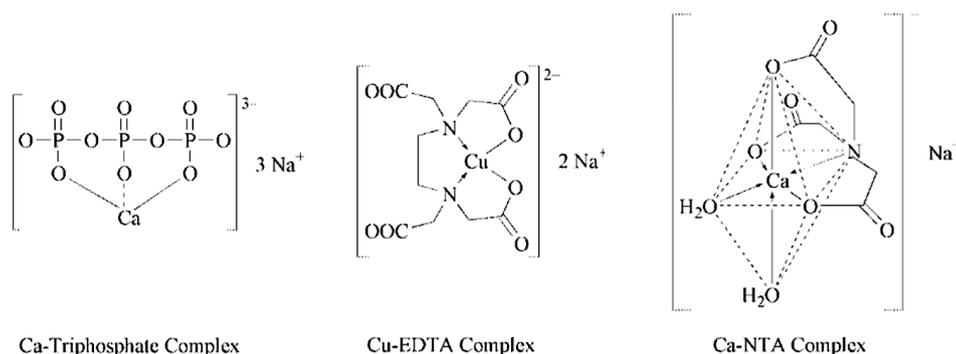
tecidos, o que proporciona um bom local para a proliferação de bactérias e um rápido desgaste dos tecidos (acabam por ficar ásperos e com os aspeto sujo/acinzentado).<sup>4,6</sup>

Por outro lado, os silicatos têm a vantagem de formarem uma película protetora nas superfícies das peças das máquinas de lavar, o que ajuda a prevenir a corrosão do material ao longo do tempo.<sup>20</sup>

Atualmente, nos agentes quelantes modernos, este mecanismo de remoção de iões tem vindo a ser substituído pelos de sequestração/complexação e de troca iónica.<sup>12</sup>

## II. Sequestração ou Complexação

Os agentes quelantes por sequestração ou complexação, também designados por agentes sequestrantes ou complexantes, tais como os polifosfatos, formam complexos estáveis, solúveis em água, com os iões alcalinoterrosos ou os iões de metais pesados presentes nesta. Na Figura 17 estão representados alguns complexos formados por três agentes quelantes diferentes (que serão falados a seguir) na presença do ião  $\text{Ca}^{2+}$  e de um ião metálico.<sup>12</sup>



**Figura 17** – Representação da estrutura de três complexos metálicos (retirado de <sup>7</sup>).

O tripolifosfato de sódio (STPP, do inglês *Sodium Tripolyphosphate*) está entre os mais conhecidos e utilizados em formulações de detergentes. É muitas vezes aplicado nos detergentes da roupa, não apenas por remover os iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , como também por facilitar a dissolução do detergente, manter a alcalinidade da água de lavagem, impedir a redeposição da sujidade nos tecidos e proteger a máquina de lavar contra a corrosão. No entanto, o uso de fosfatos em grande escala levantou preocupações ambientais, visto que contribuem para a eutrofização. Como resultado, desde 1970, a sua utilização passou a ser restringida em diversos países como EUA, Canadá, Japão e alguns países da Europa Ocidental.<sup>7,20</sup> Em Portugal, o limite máximo de fósforo definido para detergentes para a roupa e para máquina da louça de uso doméstico, é 0,5 g por dosagem. Este limite é estabelecido pelo

Regulamento (EU) N.º 259/2012 do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de março de 2012 que altera o Regulamento (CE) N.º 648/2004 no que se refere à utilização de fosfatos e outros compostos fosforados em detergentes para a roupa e para máquinas de lavar louça destinados aos consumidores para os detergentes de uso doméstico. Contudo, ficaram excluídos deste regulamento os detergentes de uso industrial e institucional.<sup>21</sup>

Desta forma, foi necessário desenvolver uma série de agentes quelantes que substituíssem o STPP. Assim, surgiram o citrato de sódio, o ácido nitrilotriacético (NTA, do inglês *nitrilotriacetic acid*) e o ácido etilendiaminotetracético (mais conhecido por EDTA, do inglês *ethylenediaminetetraacetic acid*).<sup>7</sup> O citrato de sódio, apesar de ser totalmente biodegradável e não apresentar riscos para o ambiente, tem um custo elevado e o seu poder de ação é bastante inferior. O NTA, para além de mobilizar metais pesados, é tóxico para os organismos aquáticos e, por isso, a sua utilização é proibida ou extremamente restrita em vários países (entre eles estão os EUA e a Suíça). O EDTA é um dos agentes quelantes mais conhecidos e utilizados, contudo é muito pouco biodegradável e apresenta desvantagens semelhantes ao NTA. Deste modo, a utilização de NTA e EDTA em formulações de detergentes torna-as não elegíveis para o Rótulo Ecológico da União Europeia.<sup>6</sup>

Atualmente, é utilizado com mais frequência o sal trissódico do ácido metilglicinodiacético, mais conhecido por MGDA (do inglês, *trisodium salt of methylglycinediacetic acid*) por apresentar maior biodegradabilidade e por ser um excelente substituto do STPP.<sup>6</sup>

### III. Troca Iónica

Este tipo de agentes quelantes diminuem a dureza da água substituindo os iões de  $\text{Na}^+$  da sua estrutura pelos iões de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que se encontram na água de lavagem, isto é, a partir de um mecanismo denominado por troca iónica.<sup>20</sup>

O agente quelante mais relevante desta classe são os zeólitos, em particular o zeólito A, visto ser a principal alternativa para os quelantes de fosfato que entram nas formulações de detergentes.<sup>6,7</sup> Os zeólitos A têm uma estrutura semelhante a uma jaula, com tamanho ideal para reter os iões de  $\text{Ca}^{2+}$ , e são, regularmente, utilizados em conjunto com outros agentes quelantes, como é o caso do NTA, o EDTA e o carbonato de sódio. Este zeólito têm a vantagem de não ser tóxico para os organismos aquáticos e de ter uma excelente capacidade de troca iónica com o ião  $\text{Ca}^{2+}$ , principalmente em detergentes concentrados. No entanto, a taxa de absorção do ião  $\text{Mg}^{2+}$  por este agente quelante é inferior quando

comparado com a do STPP.<sup>6</sup> Para além disto, os zeólitos A não são biodegradáveis e são insolúveis em água, o que leva ao aumento de sólidos em suspensão e, por sua vez, à sua acumulação no meio ambiente.<sup>6,7</sup>

### **2.1.3. Agentes Branqueadores**

Os agentes branqueadores, ou simplesmente branqueadores, são uma matéria-prima encontrada, frequentemente, nas formulações de detergentes para lavagem da roupa, lavagem automática da loiça e nos detergentes para limpeza de superfícies duras.<sup>7</sup>

A ação de branqueamento desempenhada por esta matéria-prima pode ocorrer por processos mecânicos, físicos e/ou químicos, alterando ou removendo os grupos cromóforos, responsáveis pela cor, e a sujidade presente nas superfícies. Estes processos ocorrem simultaneamente, mas com diferentes intensidades, durante a lavagem.<sup>7,12</sup> Os processos mecânicos e físicos são, principalmente, eficazes na remoção de partículas e gorduras. Por sua vez, os processos químicos são utilizados para eliminar as nódoas de cor que se agarram às fibras e tecidos, recorrendo a reações de oxidação e redução, que decompõem os grupos de cromóforos dos compostos presentes na nódoa.<sup>12</sup>

Os detergentes para lavandarias são compostos apenas por agentes de branqueamento oxidantes, contudo, para tratar casos específicos de descoloração, tanto em contextos domésticos como institucionais, são utilizados agentes de branqueamento redutores, como por exemplo o  $\text{NaHSO}_3$  e o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .<sup>12</sup>

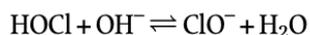
O efeito de branqueamento depende de diversos fatores, tais como, do tipo de agente de branqueamento utilizado, do seu potencial de oxidação/redução e da sua concentração, do tempo e da temperatura da lavagem, do tipo de sujidade e da natureza da superfície.<sup>12</sup> Entre os agentes de branqueamento mais utilizados estão os branqueadores à base de cloro, os branqueadores à base de peróxido, os sistemas de peróxido ativado e os catalisadores de metais pesados.<sup>7</sup>

#### I. Branqueadores à Base de Cloro

O hipoclorito foi utilizado pela primeira vez como agente branqueador na lavagem da roupa, em 1785, na França. A ideia foi desenvolvida por Claude Berthollet, que descobriu que o gás de cloro era eficiente no branqueamento de linho e por isso relatou a sua descoberta à academia Francesa de Ciências. O hipoclorito passou então a ser utilizado nas fábricas, contudo, visto que o gás de cloro

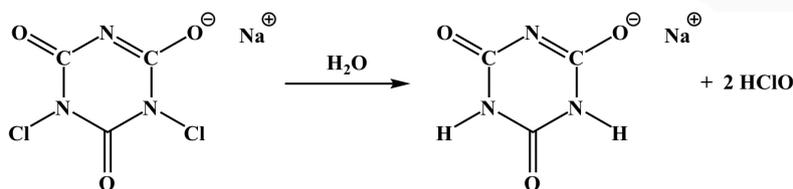
apresentava um grande risco para a saúde dos trabalhadores e prejudicava o algodão, o processo não foi aceite e foi rapidamente substituído.<sup>1</sup>

O hipoclorito, em meio alcalino, é convertido no seu anião, como podemos ver na reação representada na Figura 18.<sup>12</sup>



**Figura 18** – Representação da reação de formação do anião hipoclorito (adaptado de <sup>12</sup>).

A principal fonte de cloro ativo utilizada é uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaOCl), no entanto, o hipoclorito também pode ter origem na hidrólise de precursores, como o dicloroisocianurato de sódio, de acordo com a reação apresentada na Figura 19.<sup>7</sup>



**Figura 19** – Representação da reação de formação de hipoclorito a partir de dicloroisocianurato de sódio (adaptado de <sup>7</sup>).

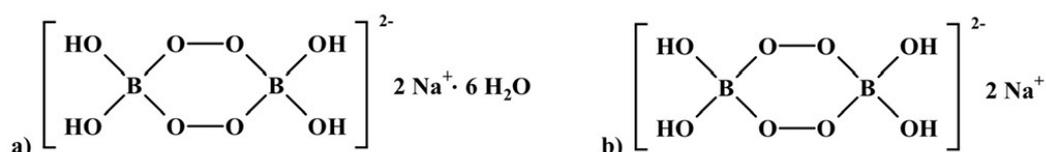
Os branqueadores à base de cloro, atualmente, podem ser encontrados em detergentes abrasivos para limpeza de superfícies duras e em detergentes para lavagem automática da loiça.<sup>7</sup>

Os agentes de branqueamento de hipoclorito apresentam a vantagem de poderem ser adicionados tanto nos ciclos de lavagem como de enxaguamento, independentemente da temperatura. Para além disso, conseguem fornecer um branqueamento e desinfeção eficazes, mesmo quando usados a baixas temperaturas.<sup>12</sup>

Por outro lado, existem algumas desvantagens associadas à sua utilização. Entre elas estão os danos provocados nas roupas e nas cores como consequência de uma dosagem incorreta; a reduzida estabilidade de armazenamento, associada às impurezas presentes na solução (principalmente, iões de metais pesados); e o facto de terem de ser adicionados, em separado, ao ciclo de lavagem ou enxaguamento.<sup>12</sup>

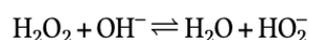
## II. Branqueadores à Base de Peróxido

Na Europa, os agentes de branqueamento mais utilizados são os derivados de peróxido. Dentro deste grupo destacam-se o perborato de sódio tetra-hidratado ( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), o perborato de sódio mono-hidratado ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e o percarbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$ ). A estrutura dos perboratos está representada na Figura 20, onde podemos verificar que o perborato de sódio tetra-hidratado é na verdade hexa-hidratado e o mono-hidratado não tem água de cristalização, é um sal anidro.



**Figura 20** – Representação genérica da estrutura da molécula de (a) Perborato de sódio tetra-hidratado, (b) Perborato de sódio mono-hidratado (adaptado de <sup>12</sup>).

O perborato de sódio contém, na sua forma cristalina, o anião peroxidoborado que, quando hidrolisado em água, forma peróxido de hidrogénio. O peróxido de hidrogénio, tal como acontece com o hipoclorito, em meio alcalino, sofre uma reação e é convertido no seu anião intermediário ativo (Figura 21).<sup>12</sup>



**Figura 21** – Representação da reação de formação do anião de peróxido de hidrogénio (adaptado de <sup>12</sup>).

O anião de peróxido de hidrogénio vai atuar sobre a superfície, por meio de uma reação de oxidação, e, conseqüentemente, sobre as nódoas e as manchas presentes nestes. Os fatores que mais afetam a ação de branqueamento do peróxido de hidrogénio são a sua concentração, o valor de pH e a temperatura da água de lavagem. Desta forma, a eficácia do branqueamento do perborato de sódio, é bastante menor a temperaturas inferiores a 60 °C, pois apesar dos aniões de peróxido de hidrogénio estarem presentes na solução, não apresentam grande poder de ação.<sup>12</sup>

Apesar do perborato de sódio tetra-hidratado ser a matéria-prima mais frequentemente utilizada para se obter peróxido de hidrogénio, o perborato de sódio mono-hidratado e o percarbonato de sódio têm, cada vez mais, entrado nas formulações de tira-nódoas em pó para a roupa que garantem a segurança dos tecidos e das cores, devido à sua elevada solubilidade. Para além da solubilidade, o perborato mono-hidratado tem mostrado maior estabilidade de armazenamento e maior teor de oxigénio ativo, comparativamente com o tetra-hidratado, por este motivo a sua aplicação em detergentes

concentrados tem vindo a ganhar popularidade. Por sua vez, o percarbonato ganhou algum valor nos países onde o uso de boro é proibido ou restrito por questões ambientais.<sup>12</sup>

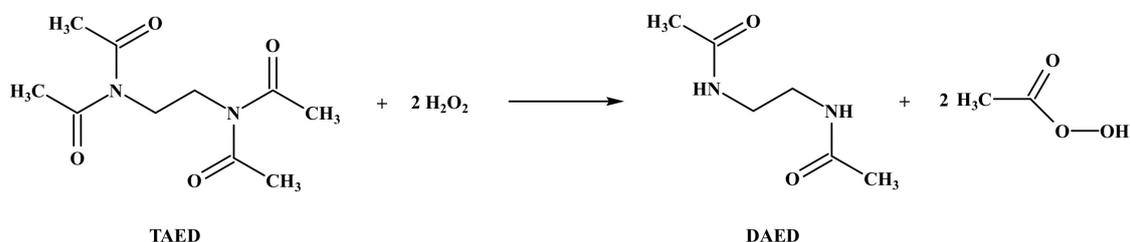
Comparando os agentes de branqueamento clorados (o hipoclorito) com os oxigenados, é possível verificar que o perborato de sódio apresenta algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de ser adicionado diretamente à formulação de um detergente, a capacidade para permanecer conservado durante longos períodos de tempo e a habilidade para branquear fibras e tecidos de cor de uma forma suave e segura.<sup>12</sup>

### III. Sistemas de Peróxido Ativado

De modo a se obter um bom branqueamento quando são utilizados os branqueadores perborato de sódio ou percarbonato de sódio a temperaturas inferiores a 60 °C, é comum recorrer-se a ativadores.<sup>12</sup>

Os principais ativadores introduzidos nos produtos de lavandaria são, normalmente, os compostos acilados. Entre os ativadores existentes, apenas a tetraacetiletilenodiamina (TAED, do inglês *Tetraacetylenediamine*), o ativador de eleição na Europa, e o *p*(nanoyloxy)benzenosulfonato de sódio (NOBS, do inglês *Sodium p-nonanoyl-oxybenzenesulfonate*), o predominante nas Américas e na Ásia, foram incorporados nos produtos de lavandaria em grande escala. Estes ativadores, na presença da água de lavagem a pH 9–12, reagem preferencialmente com o peróxido de hidrogénio (reação de peridrólise) e geram peroxiácidos orgânicos *in situ*.<sup>7,12</sup>

O ativador TAED, na presença de peróxido de hidrogénio produz um peroxiácido, tal como se pode ver na reação representada na Figura 22. No caso do NOBS, o produto originário da reação é o ácido peroxinonanoico.<sup>7,12</sup>



**Figura 22** – Representação esquemática da reação entre a tetraacetiletilenodiamina e o peróxido de hidrogénio que resulta na formação de peroxiácido e diacetiletilenodiamina (adaptado de <sup>12</sup>).

Os peroxiácidos, para além de proporcionarem um branqueamento das fibras e tecidos mais eficiente durante o processo de lavagem a baixas temperaturas que o peróxido de hidrogénio, também

são menos agressivos para os corantes presentes nas fibras e contribuem para uma melhor higienização das roupas, devido à sua capacidade biocida.<sup>12</sup>

#### IV. Catalisadores de Metais Pesados

Outros ensaios feitos para aumentar a ação de branqueamento do perborato de sódio e do percarbonato de sódio, especialmente a baixas temperaturas, consistiram na adição de pequenas quantidades de catalisadores a produtos de lavanderia.<sup>12</sup> Com estes ensaios descobriram que os catalisadores de metais de transição (complexos de metais como Mn, Fe, Cu, e Co com determinados ligantes orgânicos) presentes no detergente, após reagirem com o peróxido de hidrogénio, formavam intermediários reativos com maior poder de ação que o peróxido de hidrogénio, o que permitia obter melhores resultados de branqueamento.<sup>7</sup>

Na maioria dos casos, a adição destes catalisadores tem de ser feita em quantidades vestigiais, uma vez que, os iões de metais pesados podem causar a decomposição do perborato de sódio e danificar os tecidos e a sua cor.<sup>12</sup>

#### **2.1.4. Aditivos**

Apesar de os tensoativos, os agentes quelantes e os branqueadores serem as principais matérias-primas que constituem um detergente, existem outros componentes auxiliares que são inseridos nas formulações, em menores quantidades, por questões meramente estéticas, para melhorar a ação do produto ou para otimizar o processo de produção. Cada um dos aditivos tem um propósito e, por isso, atualmente são imprescindíveis num detergente. Alguns desses aditivos serão referidos de seguida.

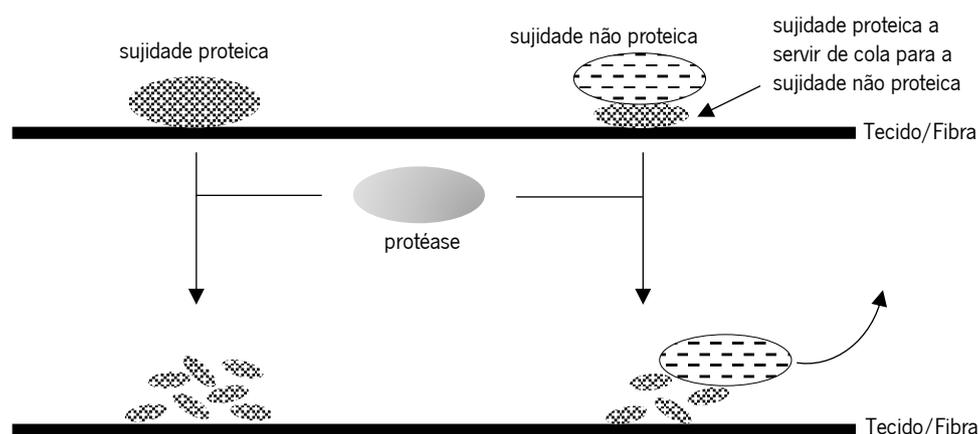
##### I. Enzimas

A necessidade de introdução de enzimas nas formulações de detergentes surgiu devido à dificuldade dos detergentes comuns para remover as manchas derivadas de leite, sangue, chocolate, ovo, relva ou gorduras, presentes nas fibras.<sup>12</sup>

As enzimas foram isoladas, aplicadas e patenteadas, pela primeira vez, pelo químico Otto Röhm, em 1913, contudo, nas primeiras décadas estas não obtiveram grande reconhecimento, pois eram extraídas de animais mortos e apresentavam bastante sensibilidade às condições alcalinas e aos agentes oxidantes dos detergentes. As enzimas passaram a ser produzidas em grande escala, apenas em 1959,

em reatores com estirpes específicas de bactérias. Foi neste mesmo ano e em 1963, que surgiram os primeiros detergentes de sucesso com uma protéase incorporada: o Bio 40 da Gebr. Schnyder, na Suíça, e o Biotex da Kortman & Schuller, nos Países Baixos, respetivamente.<sup>12</sup>

As enzimas são substâncias orgânicas seletivas, isto é, que atuam unicamente sobre um substrato. Sendo, a sujidade normalmente composta por proteínas coaguladas que também funcionam como “cola” para a sujidade não-proteica, as enzimas mais encontradas nos detergentes são as protéases, que têm a função de degradar as proteínas (substrato). As protéases quebram as ligações peptídicas nas proteínas presentes na sujidade originando partículas mais pequenas e solúveis (aminoácidos). Por consequência, a sujidade não-proteica que está nas manchas, torna-se mais acessível aos tensoativos e aos agentes de branqueamento, e acaba também por ser removida. Esta ação está representada esquematicamente na Figura 23.<sup>1</sup>



**Figura 23** – Representação esquemática do mecanismo de remoção de sujidade por uma protéase (adaptado de <sup>1</sup>).

Tendo em conta que as nódoas e manchas também podem conter outros substratos como o amido, os lípidos e a celulose, outras enzimas (como as amilases, as lipases e as celulases) surgiram nas formulações dos produtos de limpeza para decompor e remover as nódoas e manchas mais complexas. Na indústria dos detergentes é comum utilizar-se apenas uma enzima ou recorrer a uma mistura de até quatro enzimas diferentes.<sup>4,7,12</sup>

Para que uma enzima seja considerada adequada para ser utilizada num detergente, esta deve cumprir os seguintes critérios:<sup>12</sup>

- Atividade ótima a pH alcalino;
- Eficácia a baixa temperatura (20 – 40 °C);
- Estabilidade a altas temperaturas (até 60 °C);
- Estabilidade na presença de outras matérias-primas que fazem parte do detergente (como tensoativos, agentes quelantes e agentes de branqueamento), tanto durante o armazenamento como durante a sua utilização.
- Baixa especificidade, para que seja possível degradar uma variedade de substratos.

## II. Reguladores de Espuma

É comum, quando um consumidor está à procura de um detergente, especialmente um detergente manual da loiça, um champô ou um detergente para máquinas da roupa com tambor de eixo vertical (tipo de máquina essencialmente utilizado nos países fora da Europa), opte por aquele que produzam uma espuma volumosa e densa durante a sua utilização, isto porque, a maioria dos consumidores associam a quantidade de espuma à eficiência da lavagem. Para aumentar a quantidade de espuma produzida, é adicionada à formulação uma matéria-prima designada por impulsor de espuma. Os compostos utilizados para este efeito podem ser amidas de ácidos gordos, alcanolamidas de ácidos gordos, betaina, sulfobetainas e óxidos de aminas (compostos abordados no capítulo 2.1.1.).<sup>12</sup>

Porém, nem sempre é desejado um detergente que produza muita espuma. Por exemplo, para as máquinas de lavar a roupa com tambor de eixo horizontal (as mais comumente encontradas na Europa) só são permitidos detergentes de fraca ou moderada espuma. O motivo para esta restrição está na redução da ação mecânica a que a roupa é sujeita, durante a lavagem, neste tipo de máquinas, o que pode comprometer a finalidade da lavagem, uma vez que não permite que haja fricção entre os tecidos e nem que a água de lavagem entre em contacto com estes. Além disso, a espuma pode causar danos no sistema de lavagem da própria máquina.<sup>7,12</sup>

Os reguladores de espuma atuam de forma a reduzir ou a eliminar a espuma, impedindo a sua formação ou acelerando o seu colapso. As matérias-primas utilizadas como reguladores de espuma são aquelas que apresentam uma superfície ativa, como é o caso dos tensoativos. Podem ser derivados de óleos de silicone, como os siloxanos; de óleos e gorduras naturais, como os sabões; e de petróleo, como

é o caso da parafina. Para que um regulador de espuma seja considerado bom, este deve seguir diversos critérios como:<sup>7,12</sup>

- Baixa solubilidade, pois será a fase insolúvel que quebrará a espuma;
- Estabilidade na presença das restantes matérias-primas que compõem o detergente;
- Eficiência tanto a temperaturas baixas como altas;
- Eficiência a baixas concentrações;
- Tolerância à dureza da água.

Os reguladores de espuma mais utilizados, nos dias que correm, são as partículas de sílica hidrofóbica, a parafina e os polidimetilsiloxano.<sup>7</sup>

### III. Inibidores de Corrosão

Hoje em dia, é bastante comum o uso de máquinas para lavar tanto a roupa como a loiça. Estas máquinas contêm, por norma, material feito de aço inoxidável ou plástico, resistente à corrosão, e um acabamento em esmalte, inerte aos produtos alcalinos. Porém, algumas peças destas máquinas são feitas de metais ou ligas metálicas menos resistentes aos componentes dos detergentes. Para evitar a corrosão das peças mais frágeis, é adicionado ao detergente um inibidor de corrosão, geralmente, o silicato de sódio.<sup>12</sup>

Tal como já foi referido no capítulo 2.1.2., o silicato tem a capacidade de formar uma película protetora. Neste caso, essa película irá proteger as peças das máquinas dos compostos alcalinos.<sup>12</sup> Nos detergentes para lavagem manual, não é introduzido nenhum inibidor de corrosão, visto que este detergente não vai ser utilizado nem nas máquinas da roupa, nem nas da loiça.<sup>4</sup>

### IV. Agente Anti-redeposição

Durante o processo de lavagem é esperado que o detergente remova toda a sujidade e que esta se mantenha dispersa na água de lavagem, no entanto, a utilização de uma formulação de baixa qualidade ou de uma dose baixa de detergente pode levar à redeposição da sujidade nas fibras. Este problema começa a tornar-se evidente quando as peças passam a apresentar um aspecto gasto e sem brilho, após terem sido sujeitas a várias lavagens.<sup>12</sup>

A redeposição da sujidade pode ser evitada recorrendo à adição de uma agente anti-redeposição. Estes atuam ligando-se às fibras irreversivelmente, de um modo que nem a água de lavagem os consiga

remover. Este processo dificulta a aderência da sujidade nos tecidos e, conseqüentemente, a sua redeposição.<sup>12</sup>

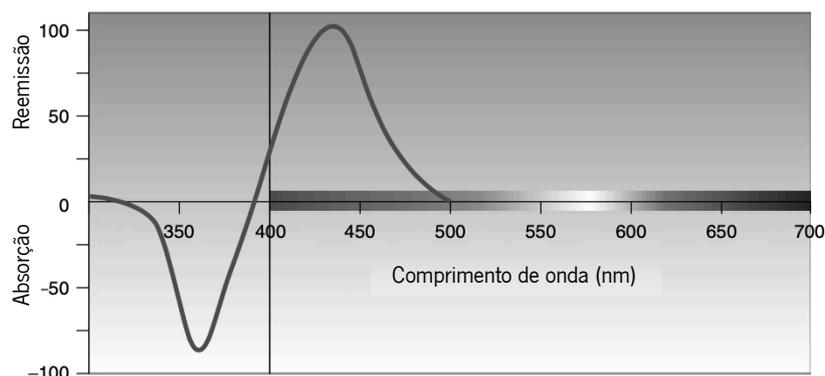
Os agentes de anti-redeposição mais utilizados têm sido os derivados da celulose carboximetilados (CMC, do inglês *Carboxymethyl Cellulose*) e do amido também carboximetilado (CMS, do inglês *Carboxymethyl Starsh*), contudo, estas substâncias só são eficazes em fibras que contenham celulose, tais como algodão e misturas de algodão com fibras sintéticas. Esta limitação levou à necessidade de desenvolver novos agentes anti-redeposição que repelisse a sujidade das fibras sintéticas, uma vez que este material tem vindo, cada vez mais, a substituir as fibras naturais.<sup>12</sup>

As matérias-primas que provaram ser eficazes, particularmente na repelência da sujidade nas fibras de poliéster e nas misturas de poliéster–algodão, foram os derivados dos polímeros de ácido tereftálico e de polietilenoglicol.<sup>12</sup>

#### V. Branqueadores Óticos

Após alguns ciclos de lavagem, as roupas começam a apresentar uma ligeira tonalidade amarelada, mesmo tendo sido sujeitas a uma lavagem adequada e com agentes branqueadores. A cor amarelada resulta da absorção parcial da radiação azul que chega ao tecido. Por este motivo, podemos dizer que a radiação refletida pelo mesmo é parcialmente “deficiente” na região azul do espetro.<sup>12</sup>

A primeira tentativa para acabar com este problema data o século XIX. Nesta altura, as pessoas tratavam a roupa com um corante azul de forma a tornar a cor da roupa visivelmente mais branca. Atualmente, o corante azul foi substituído por agentes de branqueamento fluorescentes (FWA, do inglês *Fluorescent Whitening Agents*), também conhecidos por branqueadores óticos. Os FWAs são compostos orgânicos que absorvem radiação ultravioleta (UV), na região dos 340 a 370 nm, e a convertem em luz na gama do visível, na região da cor azul (entre 420 e 470 nm), como podemos ver na Figura 24, os FWAs absorvem a luz na zona UV do espetro eletromagnético e reemitem-na na zona visível, nos comprimentos de onda curto (cor azul).<sup>7,12,22</sup>



**Figura 24** – Representação do espectro de absorção e reemissão da luz pelos agentes de branqueamento fluorescentes (adaptado de <sup>22</sup>).

A adição de FWAs permite, então, recuperar a radiação em falta e as roupas passam a apresentar uma cor mais branca e brilhante. A intensidade do brilho será tanto maior quanto maior for a quantidade de FWAs utilizada na lavagem.<sup>7</sup>

Os branqueadores óticos mais utilizados nas formulações de detergentes para a roupa dividem-se em 4 classes principais: distirilbifenilos, estilbenos, cumarinas e benzoxazóis. A avaliação de eficácia destes agentes é, não só feita a nível da afinidade com as fibras, como também tendo em conta a sua estabilidade e solidez. Isto é, os FWAs são avaliados quanto à sua resistência à mudança química durante o processo de lavagem (mais precisamente à luz, oxigénio e agentes de branqueamento, como cloro e hipoclorito) antes e depois de serem adsorvidos na fibra.<sup>12</sup>

Nos dias que correm são inúmeros os detergentes disponíveis no mercado que contém FWAs, contudo, devido à variedade de hábitos de lavagem e tipos de fibras, a definição da concentração ideal de branqueador ótico tem-se apresentado um problema, uma vez que quando utilizado em excesso pode causar alteração indesejada das cores.<sup>12</sup>

#### VI. Inibidores de Transferência de Corante

Durante a lavagem da roupa colorida, os tecidos podem libertar o corante que acaba por se difundir na água de lavagem. Contudo, este corante pode voltar a ser adsorvido por outros tecidos que estejam em contacto com água. De modo a evitar o tingimento das peças, são utilizados polímeros como inibidores de transferência de corante. Os mais utilizados são a polivinilpirolidona e o óxido de *N*-polivinilpiridina.<sup>12</sup>

Estes inibidores formam complexos estáveis com as moléculas dos corantes que se libertam da roupa colorida para a água de lavagem, protegendo assim as peças de roupa, evitando que o aspeto baço e sujo. Como resultado, as peças brancas e coloridas permanecem como novas por mais tempo, após terem sido sujeitas a múltiplos ciclos de lavagem.<sup>12</sup>

## VII. Aromas

Os aromas, apesar de não acrescentarem nenhum poder de limpeza aos detergentes, na década de 1950, passaram a ser introduzidos nas suas formulações.<sup>7,12</sup> Desde então, os aromas têm provado ser um fator importante na decisão dos consumidores perante a escolha do detergente que irão comprar. Consequentemente, as empresas têm depositado esforço tanto na formulação de um detergente, como na escolha do perfume adequado.<sup>7</sup>

Os aromas são misturas complexas de compostos orgânicos, que podem conter mais de 100 substâncias orgânicas (naturais e/ou sintéticas) diferentes, e a sua concentração num detergente geralmente não ultrapassa o 1%.<sup>7</sup> As funções do perfume passam por fornecer um aroma agradável à superfície ou à roupa (reforçando a ideia de limpeza) e mascarar ou neutralizar os odores desagradáveis dos químicos presentes no detergente e os odores da sujidade na água de lavagem.<sup>4</sup>

Apesar de haver uma grande variedade de aromas à disposição, o número de fragrâncias realmente utilizadas é consideravelmente limitado devido à sua instabilidade e à tendência para alterar a cor do detergente. Um aroma também pode ser excluído da formulação por razões toxicológicas e ecológicas.<sup>12</sup>

## VIII. Corantes

Tal como aconteceu com os aromas, os corantes começaram a ser adicionados nos detergentes nos anos 50. Desde então, tornou-se bastante comum a introdução de corantes, não só para tornar o detergente mais apelativo como também para mascarar a cor original resultante da conjugação de todas as matérias-primas que o constituem. As cores mais escolhidas para estes produtos são o azul, o verde, o rosa, o branco e o amarelo e são, muitas vezes, associadas ao aroma.<sup>12</sup>

Um corante deve apresentar boa estabilidade na presença dos restantes componentes do detergente; resistência à luz e à temperatura; e incapacidade para afetar as fibras, por absorção, após múltiplas lavagens.<sup>12</sup>

## **2.2. Detergentes**

Segundo o Regulamento (CE) N.º 648/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho de 31 de Março de 2004 relativo aos detergentes, é considerado detergente “qualquer substância ou mistura que contenha sabão e/ou outros tensoativos e se destine a processos de lavagem e limpeza”.<sup>8</sup> Deste modo, podemos encontrar detergentes compostos apenas por 2 matérias-primas, como é o caso dos detergentes limpa-vidros, ou detergentes mais complexos, onde o número de matérias-primas pode ser superior a 20, como no caso dos detergentes para a roupa.<sup>1</sup>

O que é esperado de um detergente é que ele promova a remoção da sujidade de uma superfície e/ou disperse e estabilize a sujidade numa matriz (geralmente a água). Os fatores que contribuem para a capacidade de um detergente desempenhar a sua função são a composição da formulação e a natureza da superfície a tratar, da sujidade a remover e da matriz.<sup>7</sup> Apesar dos detergentes apresentarem a mesma função, cada um contém uma formulação única, que é definida consoante a superfície ou material no qual o detergente será aplicado e a ação mecânica de lavagem. Por exemplo, um detergente para a roupa tem uma formulação diferente de um detergente para a louça, contudo, a formulação de um detergente para a loiça manual também não será igual à de um detergente para lavagem automática da loiça. Deste modo, a combinação das matérias-primas, descritas na secção 2.1., é feita tendo em conta a aplicação pretendida para o detergente que está a ser desenvolvido.

### **2.2.1. Detergente para Lavagem da Loiça**

Os detergentes para lavagem da loiça são formulados para limpar loiça, copos, utensílios de cozinha, tachos e panelas. Dependendo da situação em que se encontram, a grande maioria dos consumidores têm a opção de escolher entre um detergente para lavagem manual ou automática. O que se tem vindo a observar, nos últimos anos, é o crescimento do uso de detergente para lavagem da loiça automática, apesar de ainda não ultrapassar o detergente manual.<sup>20</sup>

O detergente para lavagem manual da loiça é utilizado em materiais de difícil limpeza como os tachos, panelas, certos utensílios de cozinha e copos de cristal, quando não existe loiça que chegue que justifique o uso da máquina, na limpeza de artigos de grandes dimensões e nas casas onde não existe uma máquina automática. Por sua vez, os detergentes para lavagem da loiça automática exigem menos mão de obra, utilizam menos água e proporciona uma maior higienização, pelo que são considerados

mais convenientes. Por apresentarem diferentes aplicações e mecanismos de ação, é de esperar que as respetivas formulações também mostrem alguma discrepância.<sup>20</sup>

### I. Detergente para Lavagem Manual da Loiça

Nos detergentes para lavagem da loiça manual, os tensoativos desempenham um papel crucial na limpeza, uma vez que representam mais de 30% da formulação. Estes tensoativos são geralmente, aniónicos, não-iónicos ou anfotéricos e são escolhidos de modo a proporcionarem a remoção dos alimentos e gorduras, uma espuma de longa duração e suavidade à pele. Neste tipo de detergente, contrariamente aos detergentes para todo o tipo de superfícies, é desejado que a espuma se mantenha durante mais tempo e que seja produzida em grandes quantidades com o intuito de promover a ideia de limpeza. Visto que este produto entra em contacto com a pele durante a sua utilização, tanto na forma concentrada como na diluída, também é importante que a sua composição não cause nenhuma irritação, inflamação, reação alérgica ou deixe a pele seca. Para evitar que isto aconteça são utilizados tensoativos suaves, que não sejam irritantes para a pele, ou ingredientes especiais (tais como aloé, enzimas ou proteínas) concebidos para melhorar a sensação de pele suave e saudável.<sup>20</sup>

### II. Detergente para Lavagem da Loiça Automática

A limpeza da loiça em máquinas automáticas é feita pela combinação de processos térmicos, mecânicos e químicos. Normalmente, estas máquinas apresentam três fases de limpeza: um ciclo pré-lavagem, um ciclo principal de lavagem e um ciclo de enxaguamento. É durante o ciclo de lavagem, e por vezes durante o ciclo de pré-lavagem, que o detergente é libertado. Neste momento, fatores como a temperatura e o pH são determinantes. A temperatura é importante porque as altas temperaturas ajudam a aumentar a solubilidade e a remover a sujidade, tornando os processos mecânicos e químicos mais eficazes. O pH alcalino do detergente também é essencial para a eficácia da lavagem, uma vez que auxilia na decomposição e limpeza da sujidade.<sup>20</sup>

Nos detergentes para lavagem da loiça automática é dada preferência aos tensoativos não-iónicos de baixa espuma porque grandes quantidades de espuma podem danificar o equipamento, diminuir a eficácia da água e dificultar o enxaguamento, comprometendo assim o processo de lavagem.<sup>20</sup>

### **2.2.2. Secante e Abrilhantador para Máquina da Loiça**

É comum, após serem sujeitas a vários ciclos de lavagem, que certas loiças, particularmente os copos de vidro, comecem a apresentar manchas e riscos e a ficarem com um aspeto opaco e sem brilho. Para evitar que isto aconteça é aplicado, tanto nas máquinas de lavar a loiça domésticas como nas industriais, um secante/abrilhantador.<sup>20</sup>

Os secantes e abrilhantadores são produtos libertados durante o último ciclo da lavagem, designado por ciclo de enxaguamento, com a finalidade de minimizar a deposição dos minerais e sujidades presentes na água de lavagem na loiça, particularmente em copos. Assim, estes produtos atuam reduzindo a tensão superficial entre a superfície da loiça e a água, proporcionando um escoamento uniforme e uma secagem mais rápida da água de modo a não deixar manchas ou riscos na loiça.<sup>20</sup>

As formulações dos secantes e abrilhantadores são normalmente compostas por um tensoativo não-iónico de baixa espuma, tais como os co-polímeros de EO/PO, os álcoois gordos etoxilados e os álcoois etoxilados, e um agente sequestrante/complexante (para atuar sobre os iões que contribuem para a dureza da água), como é o caso do STPP e do ácido cítrico. Por oferecer um aspeto brilhante à superfície dos vidros, existe uma maior preferência pelo ácido cítrico. O ácido cítrico também dá um carácter ácido à solução.<sup>20</sup>

### **2.2.3. Detergente Desengordurantes**

Os detergentes desengordurantes são produtos alcalinos, geralmente devido a presença de altas concentrações de ingredientes alcalinos, como o hidróxido de sódio. É a sua alcalinidade que lhes dá a capacidade para limpar a sujidade presente nos fornos, exaustores, placas, fritadeiras, grelhadores e outras superfícies de ferro, inox e esmalte. O tipo de resíduos normalmente encontrados nestas superfícies são gorduras e restos de alimentos. Por se tratar de sujidades difíceis de remover é comum colocar o detergente em contacto com os resíduos por longos períodos de tempo. Para aumentar o tempo de contacto do desengordurante em superfícies verticais, como os fornos, os fabricantes começaram a recorrer a duas técnicas: viscosidade e espuma. Produtos com elevada viscosidade tendem a fluir mais lentamente e produtos em espuma tendem a agarrar-se melhor às superfícies, pelo que optar por uma formulação mais viscosa ou pela aplicação por pulverização têm sido as abordagens utilizadas para obter um melhor desempenho.<sup>20</sup>

Neste tipo de produto de limpeza, os tensoativos são utilizados como auxiliares no processo de limpeza, pois permitem melhorar o contacto com a superfície, diminuindo a tensão superficial e aumentando a quantidade de espuma produzida. Contudo a escolha do tensoativo tem se mostrado uma limitação, uma vez que são poucos os que mantêm a estabilidade a pHs entre 11 e 14.<sup>20</sup>

#### **2.2.4. Detergente para Todo o Tipo de Superfícies**

Os produtos de limpeza para todo o tipo de superfícies, comumente designados por lava-tudo, são detergentes formulados para remover gorduras e sujidades difíceis de uma grande variedade de superfícies sem as danificar. Este produto apresenta três modos de emprego distintos: limpeza por diluição em balde (*bucket dilutable*), limpeza por pulverização (*spray cleaner*) e limpeza com toalhetes descartáveis. No primeiro modo, o detergente pode ser apresentado sobre uma formulação de aplicação direta (para sujidades mais difíceis) ou requerer diluição antes da sua aplicação e, por isso, é normalmente vendido numa forma concentrada de modo a permitir diferentes níveis de diluição consoante a aplicação pretendida (por exemplo, para limpezas de pavimentos são utilizadas diluições mais elevadas). No caso do lava-tudo por pulverização ou em toalhetes, a concentração da formulação é mais baixa, porque são detergentes prontos a usar (RTU, do inglês *ready to use*).<sup>20</sup>

Este tipo de produto de limpeza é quase sempre composto por uma mistura de tensoativos que, geralmente, resulta da combinação entre um tensoativo aniónico e não-iónico. Uma vez que o consumidor associa a limpeza à quantidade de espuma produzida, é desejado que o tensoativo produza alguma espuma durante a sua utilização. Contudo, também é desejado que a espuma quebre rapidamente, visto que, o cliente tem tendência a enxaguar a superfície enquanto esta não desaparecer. Para alguns, a espuma é simultaneamente sinónimo de limpeza e de superfície escorregadia e, portanto, à medida que é desenvolvida uma nova formulação é importante ter-se isso em conta.<sup>20</sup>

Outra característica deste produto é o seu pH alcalino (normalmente entre 9 e 11) que o impede de ser utilizado em pisos com acabamento, pois pode danificá-los. Uma forma de dar a volta é este problema é baixar o pH do detergente ou utilizar uma formulação que já tenha um pH neutro que não agrida este tipo de superfícies.<sup>20</sup>

#### **2.2.5. Detergente Multiusos para Vidros e Espelhos**

Os detergentes multiusos para vidros e espelhos são dos produtos de limpeza mais simples, isto é, dos que apresentam um menor número de ingredientes na sua formulação. Isto deve-se ao facto deste

produto ser concebido para limpar a sujidade de fácil remoção, como é o caso do pó, das manchas e das impressões digitais que se encontram nos vidros das janelas e nos espelhos das casas de banhos ou de outras divisões da casa.<sup>20</sup>

Este produto de limpeza foi o primeiro a ser aplicado por pulverização. Este método de aplicação foi adotado há muitos anos devido à posição vertical e ao tamanho das superfícies onde o produto é utilizado, uma vez que permite a distribuição do produto em pequenas gotículas que facilmente se fixam à superfície a limpar.<sup>20</sup>

Como um dos requisitos impostos a este tipo de detergente é a remoção da sujidade sem deixar marcas, manchas ou resíduos que sejam visíveis nas superfícies transparentes, os limpa vidros são formulados com ingredientes voláteis ou que evaporem rapidamente. Deste modo, aproximadamente, 5% da formulação deste produto é composta por um solvente, geralmente um álcool de baixo peso molecular e bastante volátil como o álcool isopropílico. Este detergente não apresenta nenhum risco para outros tipos de superfícies, com exceção das superfícies com alumínio, uma vez que a matéria-prima predominante é a água (corresponde a 90% da formulação). Por sua vez, os tensoativos também fazem parte dos limpa-vidro, contudo, contrariamente ao que estamos habituados a ver noutros produtos de limpeza, presentes em pequenas quantidades. Os tensoativos mais utilizados neste tipo de detergente são os tensoativos não-iónicos ou aniónicos.<sup>20</sup>

Os detergentes multiusos para vidros e espelhos costumam apresentar um pH entre o neutro e o alcalino (valores de pH que não danificam as superfícies). A gama de pH entre 8 e 9 é atingida com a adição de pequenas quantidades de uma base forte, geralmente o hidróxido de sódio.<sup>20</sup>

### **2.2.6. Detergente Desincrustante para Casas de Banho**

Os desincrustantes são especialmente formulados para remover manchas de água duras, sabão, ferrugem e incrustações de cálcio/magnésio, que se depositam nas superfícies da casa de banho. Este tipo de produto geralmente tem o pH bastante ácido, inferior a 5, pois é a acidez que lhe permite remover melhor a sujidade presente nas casas de banho. O pH baixo desloca o equilíbrio ácido-base no sentido inverso ao que levou à formação e deposição de sais insolúveis, nomeadamente os sais de cálcio.

No entanto, o uso destes detergentes ácidos também acarreta algumas desvantagens. A acidez do detergente pode danificar as superfícies esmaltadas, tais como as banheiras, e se não forem utilizados

com as devidas precauções também podem ser um risco para a saúde da pessoa que o estiver a utilizar. Por este motivo é recomendado o uso de luvas durante a limpeza.<sup>20</sup>

Nas formulações de desincrustantes é comum encontrar-se tensioativos aniónicos ou não-iónicos. Alguns destes produtos também utilizam desinfetante para auxiliar na limpeza da sujidade e um aroma na gama dos cítricos para acentuar a ideia de limpeza e frescura.<sup>20</sup>

### **2.2.7. Detergente para Lavagem da Roupa**

Os detergentes para lavagem da roupa podem ser encontrados no mercado sobre três formas distintas: barra, pó ou líquido. Neste trabalho será dado maior destaque à forma líquida visto ter sido esse o tipo de detergente preparado e a forma mais utilizada em Portugal.<sup>20</sup>

O processo de lavagem da roupa envolve a remoção da sujidade presente nas fibras e tecidos para um meio, tipicamente, aquoso através de processos químicos e físicos. Desta forma, para se determinar a formulação ideal para um detergente da roupa é necessário ter em conta todos os parâmetros físicos e químicos presentes, durante a lavagem.<sup>20</sup>

Independentemente de a lavagem ser feita manualmente ou numa máquina de lavar, durante este processo, os tecidos são sujeitos a uma ação mecânica, contudo essa ação não é significativa para a remoção da sujidade, o que exige a utilização de detergentes de elevada concentração em matéria ativa. Na lavagem manual da roupa, onde é mais comum a utilização de detergente em barra ou pó há necessidade de compensar a lavagem com concentrações elevadas de detergente (aproximadamente, entre 5 a 7 g/L) ou deixar a roupa de molho durante um período de 30 min ou de um dia para o outro, para se obter a limpeza desejada. No caso de a lavagem ser feita em máquinas de lavar, os tecidos não são deixados de molho nem as concentrações de detergente são tão altas, pelo que a compensação é feita recorrendo a períodos de lavagem mais longos, a tensioativos não-iónicos de baixa espuma ou a reguladores de espuma. Embora, como já vimos noutras situações, a espuma é algo indispensável pelo consumidor durante a lavagem, no caso da lavagem automática, a quantidade de espuma produzida é propositadamente reduzida uma vez que diminui a fricção entre as fibras e a água de lavagem, afetando o processo de limpeza. Os reguladores de espuma geralmente utilizados são os silicões ou o sabão, em áreas com água de dureza mais elevada. Neste tipo de lavagem é dada preferência aos detergentes líquidos, uma vez que estes são mais facilmente dissolvidos.<sup>20</sup>

Outros fatores que também influenciam a ação do detergente no decorrer da lavagem da roupa, e por isso na escolha da formulação do detergente, são a temperatura da água de lavagem, a concentração de detergente utilizada, a composição do substrato (que pode variar entre celulósico, lã ou sintético), a dureza da água e o tipo de sujidade.<sup>20</sup>

Para além disso, como um dos principais objetivos do fabricante passa por agradar ao maior número de consumidores e atender às suas exigências, a sua capacidade para branquear as fibras, remover as manchas, proteger a cor, manter a suavidade dos tecidos, restaurar e proteger as fibras e a sua ação antibacteriana e antialérgica, são outros parâmetros que são tidos em conta num detergente para a roupa.<sup>20</sup>

Por último, existem ainda fatores externos que influenciam na formulação de um detergente para lavagem da roupa. Com o passar dos anos, as preocupações pelo impacto que o uso de detergentes pudesse causar no meio ambiente aumentaram e, por este motivo, em muitos países, começaram a ser impostas normas relativas à utilização de vários ingredientes. Por exemplo, em algumas regiões dos EUA passou a ser totalmente proibido o uso de fosfato nos detergentes, o que resultou na remoção do tripolifosfato de sódio de todos os detergentes. Na Europa, o uso de fosfato não foi proibido, mas a sua quantidade passou a ser limitada, o que levou à alteração de muitas formulações e à procura de novas alternativas. Como é possível verificar, as normas também têm influência sobre as formulações dos detergentes, uma vez que devem ser cumpridas, para que os produtos possam ser colocados no mercado. Estas passam por eliminar ou restringir o uso de determinados ingredientes, tendo em conta o seu impacto no meio ambiente, e são maioritariamente aplicadas na América do Norte e na Europa.<sup>20</sup>

### **2.2.8. Amaciador para a Roupa**

Os amaciadores são produtos utilizados durante a lavagem da roupa para melhorar a sensação ou o manuseamento dos tecidos, conferindo-lhes um toque macio e um aroma fresco e agradável após a lavagem. Este produto possui ainda propriedades antiestáticas e a capacidade de proteger os tecidos do desgaste, uma vez que reduz o contacto direto entre as fibras e, por sua vez, a fricção, prevenindo assim o aparecimento de eletricidade estática nas roupas.<sup>20</sup>

Para além das capacidades referidas acima, os amaciadores reduzem o tempo de secagem da roupa em máquinas de secar automáticas, facilitam o processo de engomar a roupa, previnem que a roupa amarrote tão facilmente e deixam nos tecidos uma fragrância mais forte e duradoura.<sup>20</sup>

Os amaciadores são, preferencialmente, formulados com compostos quaternários de amónio (compostos catiónicos). O interesse por estes compostos tem vindo a aumentar devido à sua biodegradabilidade e à sua baixa toxicidade e irritabilidade.<sup>20</sup>

### 2.3. Rótulo Ecológico da União Europeia

Segundo o artigo “*Ecolabel’s role in informing sustainable consumption: A naturalistic decision making study using eye tracking glasses*”, prevê-se que a população mundial, em 2050, atinja os 9,4 mil milhões de pessoas. Este rápido desenvolvimento populacional a nível mundial poderá conduzir ao aumento da quantidade de produtos e serviços de forma a satisfazer as necessidades das pessoas e, por isso, é cada vez mais indispensável orientar os consumidores para a escolha de produtos mais amigos do ambiente e promover o consumo sustentável. Deste modo, os rótulos ecológicos são vistos como um meio de comunicação determinante entre os produtores e os consumidores.<sup>23</sup>

Como resposta ao aumento da procura por produtos e serviços mais amigos do ambiente por parte dos consumidores, tem-se observado uma subida do número de rótulos e selos ambientais no mercado (atualmente, é possível encontrar mais de 465 rótulos verdes).<sup>24</sup> Devido à diversidade de rótulos e à necessidade do estabelecimento de padrões, a Organização Internacional de Normalização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*) criou um conjunto de normas para rótulos e declarações ambientais, a série de normas ISO 14020. Nesta série são descritos os princípios para o desenvolvimento e utilização de rótulos, visto destinar-se a empresas que pretendem desenvolver um rótulo ou declaração ambiental para os seus bens e serviços. Como se trata de uma norma criada pela ISO os princípios descritos são reconhecidos e aprovados internacionalmente.<sup>25</sup>

De acordo com a ISO 14020, os rótulos ambientais podem ser de três tipos<sup>25</sup>:

#### Tipo I (ISO 14024)<sup>26</sup>

Programas de rotulagem ambiental: programas, de natureza voluntária, que se baseiam em múltiplos critérios para conceber uma licença que autoriza o uso de rótulos ambientais a produtos (bens ou serviços) que cumpram os critérios ambientais pré-definidos para cada grupo específico de produtos, tendo em conta o seu ciclo de vida.

Na ISO 14024 são apresentados os princípios e os procedimentos necessários para a seleção das categorias de produtos, dos critérios ambientais e das características fundamentais dos produtos; e para

avaliar e demonstrar a sua conformidade. Para além disso, são ainda estabelecidos os procedimentos de certificação necessários para a concessão do rótulo.

#### Tipo II (ISO 14021)<sup>25</sup>

Auto-declarações ambientais: declarações desenvolvidas pelos fabricantes, distribuidores e revendedores onde é descrita toda a informação sobre os aspetos ambientais dos seus bens e serviços.

Nesta norma encontram-se especificados os requisitos para as auto-declarações ambientais, como textos, símbolos e gráficos, dos produtos. São ainda descritos termos comumente utilizados em declarações ambientais e fornece as qualificações para o seu uso.

#### Tipo III (ISO 14025)<sup>25</sup>

Declarações ambientais do produto: declarações que disponibilizam a informação ambiental quantificada do ciclo de vida dum produto, através de diagramas que apresentam um conjunto de indicadores ambientais relevantes (tais como, aquecimento global, produção de resíduos, entre outros), acompanhado de uma interpretação da informação. Estas declarações permitem, assim, a comparação entre produtos que desempenham funções semelhantes.

Na ISO 14025 são estabelecidos os princípios e os procedimentos para o desenvolvimento dos dados para as declarações que mostram a informação ambiental quantificada do ciclo de vida de um produto.

O Rótulo Ecológico da União Europeia (REUE) foi criado, em 1992, com o estabelecimento do Regulamento (CEE) n.º 880/92, do Conselho, de 23 de março de 1992, com o intuito de desenvolver um sistema de rotulagem ambiental, à escala europeia, no qual os consumidores pudessem confiar.<sup>27</sup> Este sistema foi, posteriormente, revisto e substituído pelo Regulamento (CE) n.º 1980/2000 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 17 de julho de 2000. Atualmente, encontra-se vigorado o Regulamento (CE) n.º 66/2010, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de novembro de 2009, que tem como propósito a criação de um sistema de rótulo ecológico de carácter voluntário, destinado a promover os produtos que apresentam um reduzido impacto ambiental ao longo de todo o seu ciclo de vida e a prestar informações precisas, exatas e cientificamente comprovadas aos consumidores sobre o impacto ambiental dos produtos.<sup>28</sup> Por cumprir a definição descrita na ISO 14020, este rótulo ambiental é classificado como um rótulo ecológico do Tipo I.

O REUE é aplicado a bens e serviços (designados por “produtos”) fornecidos para distribuição, consumo ou utilização no mercado comunitário. São excluídos deste os medicamentos para consumo

humano, os medicamentos veterinários e qualquer tipo de dispositivos médicos.<sup>28</sup> De igual forma, também são postos de parte os produtos que contenham substâncias ou preparações/misturas classificadas, no Regulamento (CE) n.º 1272/2008, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas,<sup>29</sup> como tóxicas, perigosas para o ambiente, cancerígenas, mutagénicas ou tóxicas para a reprodução; e os produtos que contenham substâncias referidas no Regulamento (CE) n.º 1907/2006, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro de 2006, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH), que cria a Agência Europeia de Substâncias Químicas.<sup>30</sup>

O objetivo do sistema de REUE passa, então, por reduzir o impacto negativo da produção e do consumo no ambiente, saúde, clima e recursos naturais. Para este efeito, é apropriado a exigência do cumprimento dos critérios especificados para a atribuição do rótulo ecológico da União Europeia (UE).<sup>28</sup>

### **2.3.1. Critérios**

A elaboração e revisão dos critérios de atribuição do REUE é feita pelo Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia (CREUE). O CREUE é estabelecido pela Comissão Europeia e é composto pelos representantes dos organismos competentes de todos os Estados-Membros e de outras partes competentes<sup>28</sup>, quer a nível dos Organismos Públicos que detêm competências nas diferentes áreas, quer a nível das Organizações Não Governamentais (ONG). Para além de serem responsáveis por elaborar e rever os critérios, o CREUE também contribui para a revisão de qualquer aplicação do sistema do rótulo ecológico da UE, fornece aconselhamento e assistência e emite recomendações sobre requisitos mínimos de desempenho ambiental.<sup>31</sup>

Os organismos competentes são organizações independentes e imparciais que implementam o sistema de REUE a nível nacional. Estes organismos são, os mediadores com quem o candidato tem de entrar em contacto e são encarregues por avaliar os pedidos e conceder o rótulo ecológico da UE aos produtos que cumprem os critérios estabelecidos. Isto é, os organismos competentes são os responsáveis por assegurar que o processo de verificação é realizado de forma coerente, neutra e fiável por uma entidade independente, baseando-se nas normas e nos procedimentos internacionais, europeus e nacionais relativos aos organismos de certificação de produtos.<sup>27</sup> Em Portugal, o organismo competente para a atribuição de licenças de utilização do REUE é a Direção-Geral das Atividades Económicas (DGAE).<sup>31</sup> A atribuição do rótulo, a nível nacional, encontra-se regulamentada pelo Despacho Conjunto n.º 15512/2006, de 28 de junho de 2006, dos Ministérios do Ambiente, Ordenamento do Território e

Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação (Diário da República, 2.ª série – n.º 138, de 19 de julho de 2006)<sup>32, 31</sup>

Os critérios de atribuição do REUE a cumprir são determinados, tal como já foi referido, com base nas provas científicas, considerando o ciclo de vidas dos produtos. Estes critérios abrangem os seguintes aspetos ambientais: gestão dos recursos naturais, qualidade do ar e da água, prevenção do aquecimento global, proteção da camada de ozono, proteção dos solos, produção de resíduos, consumo energético, segurança ambiental, biodiversidade, durabilidade e reutilização de produtos, saúde e utilização e libertação de substâncias perigosas.<sup>31,33</sup>

Como o ciclo de vida de cada produto e serviço é diferente, os critérios são definidos tendo em conta as características únicas de cada grupo de produto/serviço apresentados na lista abaixo (Tabela 2). A revisão destes critérios é feita, em média de quatro em quatro anos, com o intuito de refletir sobre inovações técnicas, como a evolução dos materiais ou dos processos de produção, e sobre fatores, como a redução das emissões e mudanças no mercado.<sup>27</sup>

**Tabela 2** – Lista dos grupos de produtos/serviços usados pelo Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia (adaptado de <sup>36</sup>).



### PRODUTOS DE LIMPEZA

---

- Detergentes para máquinas de lavar a loiça
- Detergentes para lavagem manual da loiça
- Produtos para limpeza de superfícies duras
- Serviços de limpeza de interiores
- Detergentes para máquinas de lavar a loiça automáticas industriais e institucionais
- Detergentes para máquinas de lavar a roupa automáticas industriais e institucionais
- Detergentes para máquina de lavar a roupa doméstica



### VESTUÁRIO E PRODUTOS TÊXTEIS

---

- Calçado
- Produtos têxteis



### REVESTIMENTOS

---

- Produtos de revestimento duro
- Revestimento de pavimentos à base de madeiras, cortiça e bambu



### BRICOLAGE

---

- Tintas e vernizes



### EQUIPAMENTOS ELETRÓNICOS

---

- Ecrãs eletrónicos



### MOBILIÁRIO E COLCHÕES DE CAMA

---

- Mobiliário
- Colchões de cama



### JARDINAGEM

---

- Meios de cultivo e produtos para melhorar o solo



### ALOJAMENTO PARA FÉRIAS

---

- Alojamento turístico



### LUBRIFICANTES

---

- Lubrificantes



### PRODUTOS DE PAPEL

---

- Papel gráfico
- Papel de impressão, artigos e sacos de papel
- Papel *tissue* e produtos em papel *tissue*



### PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL E ANIMAL

---

- Produtos de higiene absorvente
- Produtos de higiene animal
- Produtos cosméticos

### 2.3.2. Candidatura

Após estar a par dos critérios determinados para os produtos que se pretende registar, o candidato deverá entrar em contacto com o Organismo Competente do país de origem do produto (em Portugal é a DGAE), de forma a obter orientações sobre as etapas e os documentos necessários para a candidatura.<sup>34,35</sup>

Um dos documentos solicitados é o “Manual de Candidatura” que se encontra disponível no site do Rótulo Ecológico da União Europeia. Este manual é composto por formulários, folhas de cálculo e descrições técnicas dos critérios a cumprir. Para além deste manual, a candidatura deverá ser acompanhada pelo “Formulário de Candidatura” adequado e devidamente preenchido que está no site da DGAE, pelo comprovativo do pagamento da taxa de requerimento, por uma carta com pedido dirigido ao Organismo Competente e por quaisquer outros elementos necessários à demonstração do cumprimento dos critérios.<sup>34</sup>

De seguida, o candidato terá de aceder ao novo sistema informático de administração do catálogo do Rótulo Ecológico (ECAT\_Admin) para efetuar o registo no Serviço de Autenticação da Comissão Europeia (ECAS – *European Commission Authentication Service*), para que possa gerir a sua candidatura e a licença.<sup>34</sup>

A candidatura será analisada pela Comissão de Seleção que é composta pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA), a DGAE e os Organismos Especializados adequados. A APA tem a função de enquadrar o pedido na política nacional do ambiente; a DGAE tem a responsabilidade de verificar o cumprimento dos critérios estabelecidos na Decisão da comissão correspondente; e, por fim, ao Organismo Especializado compete verificar o cumprimento da legislação da União Europeia e nacional, nas áreas de respetiva competência, aplicáveis às diversas fases do ciclo de vida dos produtos ou serviços.<sup>35</sup>

Se a decisão, por parte da Comissão de Seleção, for positiva é celebrado um contrato entre o candidato e a DGAE que, por sua vez, irá notificar a Comissão Europeia da respetiva atribuição. O produto passa então a integrar o website Europeu do Rótulo Ecológico e poderá começar a incluir o logótipo no seu rótulo.<sup>35</sup>

Se todos os passos do processo de Candidatura forem corretamente cumpridos, o prazo estimado para obtenção desta licença é de três meses.<sup>35</sup>

### 2.3.3. Logótipo

Para facilitar a identificação dos produtos ou serviços que cumprem os critérios estabelecidos, após a atribuição do REUE, todos os produtos/serviços passam a apresentar o mesmo logótipo independentemente da sua origem ou natureza. Este logótipo é representado pela flor europeia como é possível ver na Figura 25.<sup>37</sup>



**Figura 25** – Logótipo do Rótulo Ecológico da União Europeia (retirado de <sup>37</sup>).

Para além do logótipo, também deve ser incluído no produto o número de registo do rótulo ecológico da UE. Este número tem o formato ilustrado na Figura 26, onde XXXX corresponde ao país de registo, YYY ao grupo do produto e ZZZZZ ao número de registo atribuído pelo organismo competente.<sup>37</sup>

EU Ecolabel: XXXX/YYY/ZZZZZ

**Figura 26** – Número de registo do Rótulo Ecológico da EU (retirado de <sup>37</sup>).

As regras para a correta utilização deste logótipo, que vão desde a cor e tamanho, até ao local do rótulo onde o logótipo deve ser colocado, encontram-se registadas num documento denominado por “EU ECOLABEL LOGO GUIDELINES”.<sup>37</sup>

### 2.3.4. Taxas

A candidatura e utilização do REUE estão dependentes do pagamento de taxas por parte das empresas candidatas, que se dividem numa taxa de candidatura/requerimento e numa taxa anual. Estas taxas terão de ser pagas ao organismo competente responsável por tratar do processo de candidatura (mais uma vez, em Portugal, o organismo competente é a DGAE).<sup>38</sup>

Segundo a Comissão Europeia, estas taxas foram criadas com a intenção de terem um custo o mais baixo possível. Contudo, como os custos de execução do regime variam de um Organismo Competente para outro e entre grupos de produtos, as taxas podem variar.<sup>34</sup>

**Taxa de candidatura/requerimento** ao rótulo ecológico da UE:

- Microempresas: 250 a 300 euros
- PME e empresas de países em desenvolvimento: 200 a 600 euros
- Todas as restantes empresas: 200 a 2 000 euros

As empresas registadas no EMAS (Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria) e as empresas certificadas ao abrigo da norma ISO 14001 beneficiam de uma redução de 30 e 15%, respetivamente. Estas reduções não são acumuláveis, isto é, caso a empresa esteja registada no EMAS e certificada ao abrigo da norma ISO 14001, apenas é aplicada a redução mais elevada.<sup>38</sup> Esta taxa é aplicada aquando da entrega da candidatura, tal como já foi referido na secção 2.3.2.<sup>33</sup>

**Taxa máxima anual** pela utilização do rótulo ecológico da UE:

- Microempresas, PME e empresas e requerentes de países em desenvolvimento: 18 750 euros
- Todas as restantes empresas: 25 000 euros

A taxa máxima anual pode ter um valor fixo ou ser baseada no valor anual das vendas na UE do produto com rótulo ecológico. Quando a taxa é calculada em percentagem do valor anual de vendas, esta não pode ser superior a 0,15% desse valor. No caso das Microempresas, Pequenas e Médias Empresas (PME) e empresas candidatas de países em desenvolvimento, a taxa anual é reduzida, pelo menos, 25%.<sup>38</sup> A empresa passa a pagar a taxa anual pela utilização do rótulo, após este ter sido aprovado e atribuído.<sup>33</sup>

Em Portugal, os valores das taxas aplicadas encontram-se na Tabela 3 e estão de acordo com o Regulamento (CE) n.º 66/2010, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de novembro de 2009, relativo a um sistema Rótulo Ecológico da União Europeia, alterado pelo Regulamento (UE) n.º 782/2013 da Comissão, de 14 de agosto de 2013 e pelo Regulamento (UE) n.º 2017/1941 da Comissão, de 24 de outubro de 2017.<sup>35</sup>

**Tabela 3** – Taxas aplicadas às empresas em Portugal estabelecidas no regulamento do REUE. (adaptado de <sup>35</sup>).

	<b>Taxa de candidatura/ requerimento (€)</b>	<b>Taxa de pedido de extensão (€)</b>	<b>Taxa Anual (€)</b>
<b>Microempresa</b>	200,00	200,00	0,00
<b>PME e empresas de países em desenvolvimento</b>	200,00	200,00	375,00
<b>Todas as restantes empresas</b>	300,00	300,00	750,00

## 2.4. Parâmetros Analisados para Controlo de Qualidade de Detergentes

O Controlo de Qualidade é um procedimento indispensável para garantir a qualidade, segurança e eficácia de matérias-primas, produtos em processamento, produtos acabados e embalagens. Este procedimento trata-se de um conjunto de processos que têm como objetivo verificar e assegurar que os materiais cumprem os critérios preestabelecidos quando sujeitos aos ensaios necessários. Para isso, uma série de análises são realizadas, tais como, análises organoléticas, análises físico-químicas, determinações analíticas e controlo através de cartas de controlo.<sup>39</sup>

O modo como os parâmetros de qualidade são determinados varia de empresa para empresa. Enquanto as grandes empresas têm acesso às melhores tecnologias e equipamentos, como os cromatógrafos, os espectrofotómetros, os viscosímetros, entre outros; as empresas mais pequenas optam por recorrer aos métodos convencionais ou a equipamentos que não impliquem um grande investimento, para controlarem as características dos produtos mais comuns como pH, viscosidade, densidade, odor, cor e aspeto. Estes ensaios devem ser realizados por profissionais qualificados e os resultados obtidos devem ser devidamente registados e arquivados.<sup>39</sup>

### 2.4.1. Análises Organoléticas

As análises organoléticas são ensaios utilizados para avaliar as características de um produto detetáveis pelos órgãos sensoriais. No caso dos detergentes essas características são verificadas a partir da cor, aspeto e odor.<sup>39</sup>

Estes ensaios são realizados por comparação com uma amostra padrão definida pela empresa e permitem avaliar, imediatamente, o estado da amostra em análise e perceber o aparecimento ou não de possíveis alterações, tais como separação de fases, formação de um precipitado ou turbidez.<sup>39</sup>

Durante a realização dos ensaios organoléticos é preciso ter em conta as características de cada produto, isto é, se é um sólido, líquido volátil, líquido não-volátil, gel, líquido viscoso ou líquido fluido.<sup>39</sup>

### I. Aspeto

O aspeto é avaliado observando-se a amostra e comparando-a com o a amostra padrão de forma a perceber se ocorreram alterações como precipitação, turbidez ou separação de fases, durante o tempo de estabilidade.<sup>39</sup>

### II. Cor

A cor da amostra pode ser analisada por meio visual ou instrumental. A análise visual é realizada por comparação visual da cor da amostra com a cor da amostra padrão. Esta comparação é feita sob condições de luz visível no decorrer do processo de fabrico e posteriormente no laboratório. Para isso, é necessário que ambas as amostras sejam armazenadas em frascos iguais, para que a cor do mesmo não interfira na avaliação.<sup>39</sup>

Esta análise também pode ser feita por via instrumental, isto é, por colorimetria fotoelétrica ou por colorimetria espectrofotométrica.<sup>39</sup>

### III. Odor

Tal como acontece com os dois métodos de caracterização anteriormente referidos, a análise do odor também é realizada por comparação com a amostra padrão. Neste caso o teste é feito recorrendo-se ao olfato.<sup>39</sup>

## **2.4.2. Análises Físico-químicas**

As análises físico-químicas, são importantes para obtenção dos parâmetros de controlo, uma vez que permitem determinar uma ou mais características de um produto, que não são possíveis de detetar visualmente, conforme um procedimento específico. Visto que neste tipo de análises são utilizados equipamentos, os mesmos devem ser submetidos a manutenções e calibrações periódicas de forma a garantir a validade dos resultados.<sup>39</sup>

Os parâmetros mais comumente determinados na área da detergência para controle de qualidade são o pH, a percentagem de matéria ativa, a densidade, a viscosidade e a percentagem de cloro ativo. Estes parâmetros serão descritos mais detalhadamente de seguida.<sup>39</sup>

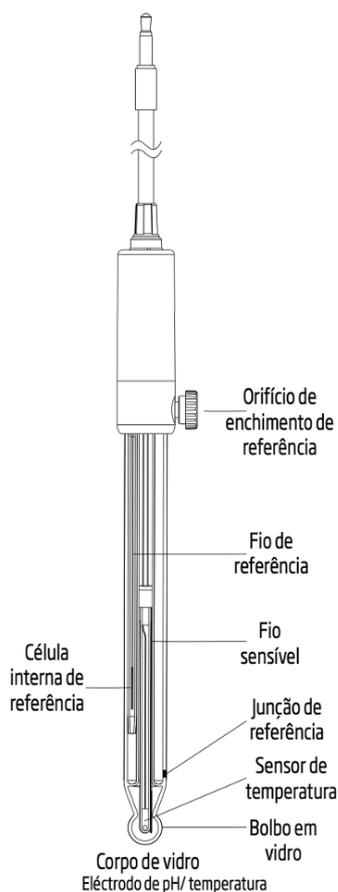
## I. pH

O pH é uma grandeza adimensional utilizada para determinar o grau de acidez ou alcalinidade de uma solução aquosa. Inicialmente, este parâmetro era definido como o logaritmo negativo da concentração de iões de hidrogénio ( $H^+$ ) em solução, apenas mais tarde, com o desenvolvimento da ciência, é que os químicos reconheceram que esta técnica não media a concentração de iões  $H^+$  mas sim a sua atividade em solução.<sup>41</sup> Por este motivo, o pH é definido pela IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) como a mediada “da atividade dos iões de hidrogénio ( $H^+$ ) numa solução aquosa”.<sup>40,42</sup> Podemos dizer então que o pH corresponde ao logaritmo negativo da atividade dos iões de hidrogénio presentes na solução a analisar ( $-\log a_{H^+}$ ) e pode ser calculado a partir da equação 2.<sup>49,40</sup>

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \text{Equação 2}$$

A escala de pH varia entre 1 e 14 e, dependendo do valor de pH obtido durante a medição, a solução é classificada como neutra ( $pH = 7$ ), ácida ( $pH < 7$ ) ou alcalina ( $pH > 7$ ).<sup>39</sup>

O valor de pH é determinado por potenciometria a partir da medição da diferença de potencial (tensão) entre dois elétrodos, o eletrodo indicador e o eletrodo de referência, quando imersos na solução a analisar. O eletrodo indicador é composto por um eletrodo de prata/cloreto de prata (eletrodo de referência interno), mergulhado num eletrólito de composição e pH definidos, e por uma membrana de vidro. O eletrodo de referência (eletrodo de referência externo) contém uma junta líquida que permite o contato com a amostra e, tal como o eletrodo indicador, é composto por um eletrólito no qual está imerso um eletrodo de prata/cloreto de prata. Normalmente, os dois elétrodos encontram-se combinados numa sonda que se liga a um potenciómetro. Na figura 29, encontra-se representado um exemplo de um eletrodo combinado de vidro.<sup>39,41</sup>



**Figura 27** – Eléctrodo combinado de vidro para determinação de pH (adaptado de <sup>41</sup>).

Quando a membrana de vidro do eléctrodo indicador é imersa na solução a analisar, forma-se uma camada hidratada sobre a mesma. Dentro desta camada hidratada, a troca iónica entre os iões de sódio ( $\text{Na}^+$ ) da membrana e os iões  $\text{H}^+$  que se encontram na amostra produz uma diferença de potencial que depende da atividade dos iões  $\text{H}^+$ . Uma vez que a atividade dos iões  $\text{H}^+$  é constante na solução de enchimento (eletrólito), o potencial dependerá apenas da atividade dos iões  $\text{H}^+$  na amostra e poderá ser determinado recorrendo à Equação 3:<sup>41</sup>

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $E$  corresponde ao potencial da célula eletroquímica,  $K$  à constante que depende da atividade dos iões  $\text{H}^+$  na solução de enchimento,  $R$  à constante dos gases perfeitos,  $T$  à temperatura absoluta,  $z$  à carga do ião e  $F$  à constante de Faraday. Uma vez que o potencial depende da temperatura, esta variável deve ser controlada. Alguns equipamentos já possuem um sistema de Compensação Automática da Temperatura, isto é, apresentam uma sonda de temperatura incorporada que permite corrigir as leituras de pH à temperatura de medição.<sup>41</sup>

A calibração dos medidores de pH é feita recorrendo a duas ou mais soluções-padrão de pH conhecido. O número de soluções padrão utilizadas varia de equipamento para equipamento. Contudo, quanto maior o número de padrões usados maior a precisão dos valores de pH obtidos.<sup>41</sup>

## II. Densidade

A IUPAC define a densidade como “a massa de uma amostra ou corpo dividida pelo seu volume”.<sup>40</sup> Para se determinar a densidade de um líquido existem diversas técnicas, que podem ser divididas em estáticas ou dinâmicas. Na Higuiima, a medição da densidade é feita com recurso a um picnómetro.<sup>41</sup>

Os picnómetros são instrumentos de medição estática que consistem num pequeno frasco de vidro, na forma de garrafa, com uma rolha longa que contem um orifício capilar. O capilar é importante na determinação da densidade, uma vez que assegura que o volume de líquido usado para encher o picnómetro é sempre o mesmo. Para se determinar a densidade de uma amostra, em primeiro lugar o picnómetro é pesado vazio e depois com água destilada para determinar o seu volume. De seguida, enche-se o picnómetro com a amostra a testar e volta-se a pesar. A densidade da amostra é então determinada utilizando-se a equação 4:<sup>41</sup>

$$\rho = \frac{m_{amostra+picnómetro} - m_{picnómetro}}{v_{picnómetro}} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\rho$  é a densidade (em g/mL),  $m$  é a massa (em g) e  $v$  é o volume (em mL).

Para que os resultados obtidos sejam mais precisos é recomendado que, para a pesagem, sejam utilizadas balanças de precisão. Também é necessário ter em atenção a temperatura e a pressão durante as medições, pois a densidade depende destes parâmetros. Contudo, as variações são mais acentuadas nos gases.<sup>41</sup>

## III. Viscosidade

A viscosidade consiste na medição da resistência de um produto líquido para fluir. Este parâmetro depende das características físico-químicas do produto e das condições de temperatura.<sup>39</sup> No caso dos detergentes, a determinação da viscosidade é muito importante uma vez que o consumidor associa, frequentemente, esta característica à quantidade de matéria ativa e, por sua vez, à eficácia da lavagem.

A determinação da viscosidade pode ser feita recorrendo-se a diferentes métodos. Os métodos mais comuns são distinguidos pelo tipo de viscosímetro utilizado: capilar, de orifício ou rotativo que serão brevemente resumidos de seguida:<sup>39</sup>

- Determinação com viscosímetro capilar: consiste na medição do tempo de escoamento do produto, entre duas marcas com uma distância bem definida, a uma temperatura específica, num capilar de dimensão igualmente precisa. Esta medição é posteriormente comparada com o tempo de escoamento da água. Este tipo de viscosímetros pode ser dividido em gravimétrico ou de pressão, dependendo da técnica utilizada.
- Determinação com viscosímetro de orifício: consiste na medição do tempo de escoamento do produto isento de bolhas e a uma temperatura estável. comparado com o da água. Neste método é utilizado um copo com o formato de um cone (denominado por copo Ford), que contém um orifício na parte inferior por onde fluido passa. É necessário que o volume do copo e o tamanho do capilar sejam precisos de modo a possibilitar a determinação da viscosidade e, por fim, a comparação com o tempo de escoamento da água.
- Determinação com viscosímetro rotativo: consiste na medição do torque necessário para rodar um *spindle* imerso no produto que se encontra num copo. Esta medida é determinada a uma temperatura estável, por isso muitos instrumentos utilizam um banho quente para manter o produto à temperatura ideal durante a análise.

Na Higiguima, a viscosidade dos produtos desenvolvidos é determinada, no laboratório das próprias instalações, utilizando um viscosímetro rotativo.

#### IV. Matéria ativa e Teor de humidade

A matéria ativa dos detergentes diz respeito às matérias-primas que desempenham uma atividade própria na formulação e que, por sua vez, definem a função do produto. As matérias-primas que constituem a formulação de um detergente e que mais contribuem para a quantificação da matéria ativa são os tensoativos, no entanto, estes não são o único componente que oferecem atividade ao detergente, por isso é importante o uso de uma técnica que permita determinar qual a percentagem de matéria ativa total do produto.

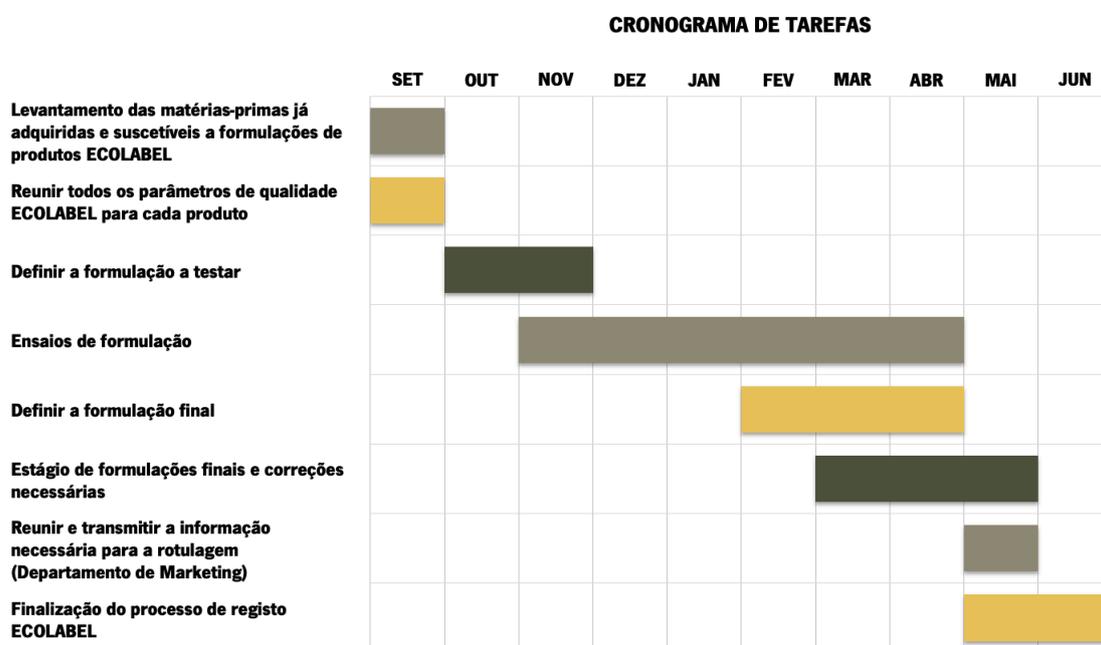
A quantificação da matéria ativa pode ser feita recorrendo-se a diversas técnicas, contudo um dos procedimentos mais utilizados consiste na determinação do teor de humidade do produto. Para essa medição são usados equipamentos mais complexos, como é o caso dos cromatógrafos gasosos ou os espectrofotómetros de reflexão no infravermelho, ou equipamentos mais simples como os fornos de secagem ou o método de titulação de Karl Fischer.<sup>43</sup>

Na Higiguima, a determinação do teor de humidade do produto é realizada recorrendo-se a um Analisador de Humidade de aquecimento e secagem. Este equipamento utiliza uma técnica termogravimétrica que combina o aquecimento (lâmpada de halógeno) com uma unidade de pesagem (sensor de peso). A partir da determinação do peso antes e após o aquecimento e secagem da amostra, é possível determinar a quantidade de humidade presente no produto a analisar. Graças a este equipamento é possível obter um aquecimento rápido, uniforme e controlado e uma pesagem de elevada precisão, o que torna esta técnica ideal para efeitos de controlo de qualidade dos produtos e matérias-primas.<sup>44</sup>

Apesar do método de Karl Fischer (método que recorre a uma titulação com uma solução de iodo para determinar o teor de água) ser dos mais utilizados para se descobrir a percentagem do teor de humidade, quando comparado com o analisador de humidades de aquecimento e secagem o segundo apresenta ser uma melhor aposta, visto que se trata de um método mais fácil de manusear, tem um período de medição mais curto e o seu custo é inferior. Embora os resultados obtidos nos testes realizados pelo fabricante do analisador de humidade não terem mostrado diferenças relativamente aos resultados do método Karl Fisher, observaram que a repetibilidade dos dados era maior quando utilizado o analisador de humidade.<sup>43</sup>

### CAPÍTULO 3. Atividades Desenvolvidas

O trabalho prático desenvolvido nesta dissertação baseou-se na criação de uma linha de produtos de limpeza para diferentes áreas de aplicação, mais amigos do ambiente, que apresentassem os requisitos necessários para receber a certificação ECOLABEL. Por se tratar de um registo nunca feito pela empresa, foi imprescindível traçar um cronograma com as principais tarefas a realizar para que, em nove meses, fosse possível reunir toda a informação para desenvolver as fórmulas, realizar os ensaios, tratar da rotulagem e do registo na ECHA e, por fim, efetuar a candidatura ao rótulo ECOLABEL. O cronograma desenvolvido na primeira semana de estágio, com uma previsão das tarefas a realizar e do tempo necessário para executar cada uma delas, encontra-se representado na Figura 28.



**Figura 28** – Cronograma das tarefas a realizar para desenvolvimento das formulações e posterior registo ECOLABEL dos produtos da nova linha mais amigos do ambiente.

No seguimento do cronograma apresentado, ao longo deste capítulo, serão descritas detalhadamente todas as tarefas realizadas para se criar a nova linha ecológica, desde as matérias-primas utilizadas, os ensaios realizados, os parâmetros testados para questões de controlo de qualidade, o desenvolvimento das fichas de segurança, até aos rótulos e embalagens.

### 3.1. Descrição das Atividades

Para a criação desta nova linha foi fundamental, em primeira instância, conhecer as matérias-primas adquiridas pela empresa, o processo de produção dos detergentes e os métodos de embalagem e rotulagem. Em segundo lugar, foi necessário a familiarização com os procedimentos a seguir para obtenção do rótulo ECOLABEL, bem como os critérios estabelecidos para cada tipo de detergente. De seguida, foi realizado um levantamento das matérias-primas adquiridas habitualmente pela empresa, que já tinham certificado ECOLABEL ou que apresentavam indicações que poderiam ser utilizadas em formulações de produtos ECOLABEL. Entrou-se também em contacto com os fornecedores habituais com o intuito de recolher informação sobre outras matérias-primas que pudessem entrar em formulações ECOLABEL e sobre fórmulas-tipo que fossem mais amigas do ambiente. Por último, utilizou-se as Folhas de Cálculo em Excel, fornecidas pela Comissão Europeia, para percebermos se alguns dos detergentes já fabricados pela Higuima cumpriam com os critérios para obtenção do certificado.

Após se recolher e estudar toda a informação adquirida ao longo das primeiras semanas, determinou-se então quais os tensioativos e as formulações a testar. Sendo um dos propósitos desta linha integrar uma vertente de detergentes mais verde, procurou-se implementar nas formulações matérias-primas menos agressivas para o meio ambiente e para o ser humano, com um grau de toxicidade inferior, mais biodegradáveis, de origem vegetal e que de preferência possuíssem certificado ECOLABEL ou outro certificado ecológico (como por exemplo, o certificado ECOCERT).

### 3.2. Desenvolvimento das Formulações

Para a elaboração deste trabalho, inicialmente, apenas seriam desenvolvidos novos detergentes mais amigos do ambiente com as características necessárias para obter o rótulo ECOLABEL. Contudo, ao longo dos nove meses de estágio, para além de terem sido criados dois produtos RTU e dez produtos concentrados com as condições exigidas para obtenção do registo do rótulo ecológico europeu, foram ainda desenvolvidos oito detergentes da gama dos superconcentrados que, apesar de não poderem ser registados como ECOLABEL devido à concentração das matérias-primas nas suas formulações, foram ainda assim incorporados na mesma linha ecológica por serem formados pelas mesmas matérias-primas que os concentrados/RTU ou por outras matérias-primas também elas mais verdes. Deste modo, surgiu uma linha composta por 20 detergentes, isto é, foram desenvolvidas 20 formulações diferentes.

Após a produção dos detergentes, foram realizados testes de caracterização das propriedades físico-químicas para a determinação e controlo de qualidade dos mesmos. Entre os testes realizados encontram-se a determinação do pH, da viscosidade, da densidade e a determinação da percentagem de matéria ativa. Para além disso, também foram definidas as propriedades organoléticas de cada um. Os resultados obtidos para os detergentes desenvolvidos foram comparados com outros detergentes, com a mesma aplicação, produzidos pela empresa ou com as propriedades definidas nas formulações-tipo.

Todos ensaios e testes necessários para o desenvolvimento e caracterização dos detergentes da nova linha foram realizados nas próprias instalações da empresa.

### **3.2.1. Matérias-primas**

As matérias-primas utilizadas na preparação destas formulações são apresentadas de duas formas:

1. as principais matérias-primas, isto é, aquelas que têm uma maior contribuição para a formulação e que a tornam uma solução mais verde (como por exemplo, os tensoativos), em que constam as suas características e funções, descritas, e os certificados que possuem, enumerados;
2. as restantes matérias-primas que se encontram agrupadas na Tabela 4, agrupadas juntamente com as suas funções.

Por questões de confidencialidade, ao longo desta dissertação não serão utilizados os nomes comerciais das matérias-primas utilizadas e será atribuído, a algumas delas, um nome identificativo para facilitar a associação à mesma. A descrição das principais matérias-primas foi baseada na documentação fornecida por cada fabricante/fornecedor.

#### Glycereth-6 Cocoate (Tensoativo A)

O Glycereth-6 Cocoate faz parte de uma nova gama de tensoativos não-iónicos de origem vegetal. Por se tratar de um tensoativo de média espuma a necessidade de adição de controladores de espuma é nula ou bastante reduzida. Para além disso, a utilização deste tensoativo reduz ou elimina na totalidade o uso de solventes (como etanol ou propilenoglicol) que afetam a viscosidade e a capacidade espumante da fórmula, o que torna esta matéria-prima mais eficaz. Devido à sua elevada biodegradabilidade e ao reduzido o impacto toxicológico, o Tensoativo A não requer pictogramas ou frases de perigo e de

segurança na rotulagem. Além do mais, é um produto não irritante para a pele, o que reduz os níveis de irritação na formulação final e o torna ideal para aplicar nos detergentes manuais.

Quando comparado com outros produtos do mercado, o Tensioativo A apresenta capacidade de limpeza semelhante ou melhor e supera os tensioativos comuns no que toca aos testes de resíduos e marcas.

Para além de ter certificação ECOLABEL, esta matéria-prima também contém certificado ECOCERT, o que a torna um excelente tensioativo para aplicar em formulações candidatas a este tipo de certificados ecológicos.

#### Mistura de Quaternary C12-14 alkyl methyl amine ethoxylate methyl chloride com C9-11 Álcool etoxilato (Tensioativo B)

Esta matéria-prima trata-se de uma mistura de tensioativos (não-iónico e catiónico), adequado tanto para fórmulas ácidas como alcalinas (pH 1–14). Este tensioativo é de origem sintética e vegetal (óleo de palma, óleo de sementes de palma e óleo de côco) e é facilmente biodegradável, o que o torna uma matéria-prima mais amiga do ambiente que pode ser aplicada em formulações ECOLABEL. Para além disso, apresenta uma excelente performance como desengordurante, dispensa a adição de solventes e é indicado para formulações destinada à limpeza de superfícies duras.

#### Mistura de C6 Alquilglicosídeo e 2-Etilexanol etoxilato (Tensioativo C)

Este tensioativo é uma mistura de tensioativos não-iónicos de origem sintética e vegetal (beterraba e cana-de-açúcar). Trata-se de um tensioativo de baixa espuma, ideal para formulações altamente alcalinas e muito concentradas. É um excelente desengordurante com boas propriedades molhantes e de limpeza. Tal como o Tensioativo B, este pode ser utilizado em formulações ECOLABEL e em produtos Vegan, uma vez que na sua constituição não tem componentes de origem animal. Para além disso, é uma matéria-prima facilmente biodegradável.

#### Dipalmitoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate (Tensioativo D)

O Tensioativo D é um tensioativo catiónico, da família dos esteres QUATS, de origem vegetal (extraído de palma), mais biodegradável, menos tóxico e menos irritante. Os seus efeitos anti-estático, condicionador e hidrofóbico tornam esta matéria-prima excelente para aplicar nas formulações de

amaciadores para a roupa. Este tensoativo é indicado para formulações ecológicas, pois contém certificado ECOLABEL e ECOCERT.

Glycereth-7 Caprylate/Caprato (Tensoativo E)

O Glycereth-7 Caprylate/Caprato é um tensoativo não-iônico de origem vegetal, que contém elevada propriedade espumante, quando comparado com outros tensoativos, e hidrotópicas, o que significa que não dispensa o uso de elevadas quantidades de solventes. É um tensoativo biodegradável que não apresenta toxicidade aquática. Apesar de não possuir certificado ECOLABEL, tem certificado ECOCERT.

Nota: Apesar das controvérsias relativas à extração e ao uso de palma, de forma a comprovar que os seus produtos estavam de acordo com as normas RSPO (do inglês, *Roundtable on Sustainable Palm Oil*), foi nos disponibilizado pelos fornecedores, qual o número de certificação RSPO de cada matéria-prima.

**Tabela 4** – Restantes matérias-primas utilizadas na preparação das formulações da nova linha mais amiga do ambiente e respetivas funções.

Função		Matéria-prima
Tensoativo	Não-iônico	Solução aquosa de Óxido de Amina Láurico
		Óxido de Cocamidopropilamina
	Aniónico	Cocoato de Potássio
		Ácido Dodecil Benzeno Sulfónico (C10-13)
		Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)
Solvente		Monopropilenoglicol
Ácidos		Ácido Cítrico
		Ácido Láctico
Bases		Soda Cáustica Líquida
		Potassa Cáustica
Branqueador		Branqueador ótico derivado de estilbeno
Enzima		Protease
Conservante		mistura de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazole-3-ona e 2-metil-2H-isotiazole-3-ona (3:1) (CIT/MIT (3:1))
Sal		Citrato de sódio Dihidratado
		Cloreto de sódio

	Sulfato de Magnésio
Sequestrante	Solução aquosa de sal trissódico de ácido metilglicinodiacético (MGDA)
Álcool	Álcool isopropílico
	Álcool etílico (etanol)
Humectante	Cumeno sulfonato de sódio
	Glicerina Vegetal
Aroma*	Cítrico
	Pinho
	Floral
	Fresco

\*os nomes comerciais dos aromas foram substituídos pelo nome atribuído à nota da respetiva fragrância.

### 3.2.2. Formulações

Como referido na secção 3.1., certas formulações foram definidas com base em fórmulas de detergentes já produzidos pela empresa. Para verificar se essas fórmulas, previamente seleccionadas, estavam em conformidade com os critérios ECOLABEL definidos, inseriu-se cada uma na Folha de Cálculo adequada (existe uma Folha de Cálculo para cada tipo de detergente), descarregada do site da Comissão Europeia, e preencheu-se todos os parâmetros necessários, como o tipo de produto, as matérias-primas utilizadas, a percentagem de cada uma, a sua função, entre outros. Em algumas formulações foi necessário ajustar a percentagem das matérias-primas ou substituir uma matéria-prima por outra mais verde de forma que os resultados finais no Excel aparecessem todos “OK”, e esta fórmula pudesse ser aceite.

No caso dos detergentes que não foram aprovados pelas Folhas de Cálculo, baseamo-nos em formulações-tipo de fornecedores de renome na área da detergência para definir as fórmulas dos restantes detergentes. Estes fornecedores suscitaram o nosso interesse devido à sua aposta em matérias-primas e formulações ecológicas (com certificado ECOLABEL e/ou ECOCERT), tais como os seus tensoativos vegetais que acabaram por ser utilizados em muitas das formulações desta linha (secção 3.2.1.).

Uma das principais preocupações que tivemos durante o desenvolvimento dos detergentes ecológicos foi na escolha entre, se deveríamos ou não, adicionar aroma e corante às formulações e se sim, em quais. Uma vez que ambas as matérias-primas não iriam acrescentar nenhuma ação de limpeza ao produto, apenas iriam contribuir para a sua estética/apresentação, isto é, apenas iriam ajudar a atrair a atenção do consumidor, decidiu-se o seguinte: visto que o corante apenas serviria para mascarar a verdadeira cor do detergente e isso poderia vir a confundir alguns consumidores sobre a sua natureza ecológica, resolveu-se não o aplicar em nenhum destes produtos; relativamente ao aroma, decidiu-se que o mais sensato seria aplicá-lo apenas nas formulações onde este fosse imprescindível, como é o caso, por exemplo, dos detergentes e amaciadores para a roupa. Isto porque, para grande parte dos consumidores o aroma é a principal característica num detergente da roupa sendo que a ação mais frequentemente realizada durante a compra é abrir a embalagem para sentir a fragrância que futuramente ficará nas roupas após a sua lavagem. Sentimos que o aroma nos detergentes lava-tudo para o chão também seria fundamental, visto que no mercado este é um dos tipos de detergente que mais variedade de aromas possui. Além disso, também achamos que num detergente desincrustante para a casa de banho seria indicado adicionar um aroma com notas cítricas que desse a esta divisão da casa um ar mais fresco, limpo e agradável. A escolha dos aromas foi feita tendo em conta a apresentação de uma declaração, por parte do fornecedor, que comprovasse que a matéria-prima cumpria com os critérios ECOLABEL. Assim sendo, todas as decisões tomadas resultaram numa linha de produto mais amigos do ambiente composta pelos seguintes detergentes:

- Detergente manual da loiça CONCENTRADO e SUPERCONCENTRADO
- Detergente concentrado para máquinas da loiça BÁSICO e NEUTRO
- Secante e abrillantador ÁCIDO e NEUTRO para máquinas da loiça concentrado
- Detergente desengordurante RTU e SUPERCONCENTRADO
- Detergente lava-tudo para o chão CONCENTRADO e SUPERCONCENTRADO
- Detergente para vidros e espelhos RTU e SUPERCONCENTRADO
- Detergente desincrustante para casas de banho CONCENTRADO e SUPERCONCENTRADO
- Detergente da roupa CONCENTRADO e SUPERCONCENTRADO
- Amaciador da roupa CONCENTRADO e SUPERCONCENTRADO

### 3.2.3. Ensaios

Os ensaios de desenvolvimento destas novas formulações foram realizados à temperatura ambiente, utilizando copos de vidro de 250 mL de capacidade, um agitador de vara *DJ-2 Motor Stirrer* da *Nahita* e uma balança de precisão *PWB 300-001* da *Barbal* com incerteza  $\pm 0,01$  g. Para além disso, foram ainda utilizadas pipetas de Pasteur, na pesagem das matérias-primas líquidas, e espátulas, para as matérias-primas sólidas, para uma maior precisão durante a medição.

Em cada ensaio foi preparado 100 g de detergente, de forma a minimizar o desperdício de matérias-primas caso a formulação não resultasse. As matérias-primas foram adicionadas uma a uma, pela ordem previamente estabelecida, e a solução foi homogeneizada ao longo de todo o processo com o auxílio do agitador de vara, durante um período mínimo de 15 min. De forma a garantir a total homogeneidade da fórmula, principalmente nas formulações contendo aroma, após a adição do último composto, em vez de 15 min, o produto foi agitado durante 30 min. A velocidade da agitação foi sendo ajustada à medida que a viscosidade da solução aumentava ou diminuía durante o ensaio.

Os ensaios realizados para cada detergente foram registados num documento apropriado, denominado por “Plano de Design e Desenvolvimento de Produtos” (Anexo 1). Este documento é constituído por duas páginas: na frente encontra-se os campos para preencher o nome do produto, o objetivo para o seu desenvolvimento, um local para registar as formulações testadas e as respetivas observações; no verso são anotadas as características do produto (pH, viscosidade, densidade, percentagem de cloro ativo, aspeto, cor e aroma), os resultados dos ensaios de eficácia (capacidade de limpeza, capacidade espumante, capacidade abrillantadora, persistência de odor, odor agradável e agradável ao toque), as tarefas cumpridas com respetivas datas e responsáveis, o nome comercial do produto, entre outros.

Durante o desenvolvimento dos produtos realizaram-se reuniões com a gerência onde foram comunicados os resultados obtidos e onde surgiram ideias sobre possíveis alterações a fazer às formulações que não tinham ficado conforme pretendido. Após validação dos produtos desenvolvidos por parte da gerência, seguiu-se a criação das fichas de dados de segurança, das fichas técnicas e das etiquetas. Entretanto, por meio de um módulo específico do *software* para a elaboração das fichas de dados de segurança foi criado, para cada formulação desenvolvida, um ficheiro PCN (do inglês, *Poison Centres Notification*) e o mesmo foi submetido na ECHA. Este é o procedimento para notificação harmonizada aos centros antivenenos a nível europeu.

### 3.2.4. Controlo de Qualidade

Para efeitos de controlo de qualidade foram determinados diversos parâmetros. De seguida serão descritos os equipamentos utilizados para determinar cada um dos parâmetros, bem como o respetivo modo de operação e calibração.

#### I. Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada utilizando-se um medidor de pH digital de bancada, o Medidor multiparâmetros edge® da *Hanna*, igual ao que se encontra na Figura 29.



**Figura 29** – Medidor de pH multiparâmetros edge® da marca *Hanna*.

Este medidor de pH permite escolher entre o funcionamento Básico ou Standard. As principais diferenças entre estes dois modos está no número de pontos de calibração e na resolução da medição. Enquanto o modo Básico permite uma calibração com apenas três pontos, o modo Standard são necessários cinco pontos, isto é, cinco soluções padrão. Contudo, a necessidade de um maior número de pontos de calibração proporciona uma maior resolução da medição, ou seja, enquanto a resolução no modo Básico é de apenas 0,01 pH, no modo Standard, com o uso de cinco pontos, a resolução passar para 0,001 pH. Deste modo, decidiu-se utilizar o medidor de pH no modo de funcionamento Standard.

Para a calibração deste equipamento são então usadas cinco soluções padrão adquiridas no mercado, pH 1,68, pH 4,00, pH 7,00, pH 10,01 e pH 12,45. Antes de se iniciar a calibração, o eletrodo é devidamente lavado com água desionizada e as soluções padrão são colocadas em copos de plástico, como recomendado pelo fabricante, para minimizar as interferências eletromagnéticas. De seguida, o eletrodo é mergulhado na primeira solução padrão (pH 7,00) e agitado cuidadosamente. Espera-se que o valor de pH estabilize e pressiona-se a tecla “CFM” para confirmar a calibração. Uma vez feita a confirmação, passa-se o eletrodo novamente por água desionizada e realiza-se o mesmo procedimento

com as restantes soluções padrão de pH, pela seguinte ordem: pH 4,00, pH 10,01, pH 12,45 e pH 1,68. Uma vez calibrado o medidor de pH fica pronto a usar. Sempre que é realizada a calibração deste equipamento a solução de armazenamento do eletrodo é substituída por uma nova.

A medição do valor de pH dos produtos preparados é feita após o eletrodo ter sido lavado com água da torneira. Neste caso não é utilizada água desionizada uma vez que os produtos são produzidos com água da torneira. Depois de devidamente lavado, o eletrodo é mergulhado na solução e espera-se 3 min (período estabelecido pela empresa) e regista-se o valor de pH obtido num documento adequado. Após a medição, os resíduos da formulação são removidos do eletrodo com água da torneira. Por fim, o eletrodo de pH é guardado numa solução de armazenamento.

## II. Determinação da Densidade

A densidade de um líquido pode ser medida por diferentes métodos. Na empresa temos ao nosso dispor dois métodos diferentes, o do picnómetro e o da proveta, no entanto, o mais frequentemente utilizado é o método do picnómetro por necessitar de uma menor quantidade de amostra.

Para se determinar a densidade de líquidos a partir do método do picnómetro em primeiro lugar é necessário calibrá-lo, determinando-se o seu volume. Para isso, pesa-se o picnómetro vazio, perfeitamente limpo e seco, com tampa, e regista-se a massa obtida. Uma vez que a densidade da água (considera-se a densidade da água  $1,000 \text{ g/cm}^3$  à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é utilizada como valor de referência na determinação da densidade dos líquidos, enche-se o picnómetro com água desionizada até completar todo o seu volume. O enchimento deve ser feito lentamente para evitar a formação de bolhas de ar. Como a densidade depende da temperatura, a temperatura da água desionizada deve ser medida e registada para cálculos futuros. Assim que o picnómetro estiver completamente cheio, introduz-se a tampa num movimento vertical e rápido de forma a obrigar o líquido a entrar pelo capilar que se encontra na tampa. De seguida, utiliza-se papel absorvente para secar devidamente o exterior do picnómetro. Por fim, verifica-se se não há bolhas de ar no seu interior e se o picnómetro está completamente cheio até ao topo do orifício. Pesa-se o picnómetro com água desionizada e regista-se novamente a massa obtida. Utilizando a equação 4, os valores de massa obtidos e o valor tabelado da densidade da água à temperatura aquando da pesagem é possível determinar o volume do picnómetro em mL. Este ensaio é repetido mais 2 vezes e por fim é determina a média dos resultados obtidos.

Após saber qual o real volume do picnômetro (média dos resultados obtidos), torna-se então possível determinar a densidade de qualquer produto líquido. Para isso, repete-se o mesmo procedimento que foi efetuado com a água, mas substituindo-a pelo detergente a analisar. Por último, recorre-se novamente à equação 4 e calcula-se assim a densidade do detergente.

Neste trabalho foram utilizados dois picnômetros para a determinação da densidade dos detergentes desenvolvidos, um de 50 mL e outro de 25 mL.

### III. Determinação da Percentagem de Matéria Ativa

Apesar do método mais utilizada para determinar a percentagem de matéria ativa de um produto ser a titulação de Karl Fisher, nesta empresa, a determinação é feita a partir da análise da percentagem de humidade do produto recorrendo a um analisador de humidade, o Analisador de Humidade MX-50, da *AND Company* (Figura 30).



**Figura 30** – O Analisador de Humidade MX-50, da *AND Company* utilizado para determinar o teor de humidade das amostras.

O Analisador de Humidade MX-50 é um instrumento que compara o peso antes e após o aquecimento e secagem da amostra com uma resolução de 0,01%. Uma vez que este equipamento apresenta 5 modos de análise (padrão, automático, rápido, temporizador e manual) foi preciso definir qual dos modos utilizar. Para além disso, foi ainda necessário determinar qual a temperatura e precisão a seleccionar para se obter resultados fiáveis. Na altura em que este equipamento foi adquirido para o laboratório e após terem sido realizados testes pela empresa, utilizando matérias-primas com percentagem de matéria ativa conhecida, ficou definido que a melhor opção a seleccionar em cada parâmetro do equipamento seria de acordo com os que estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Parâmetros do Analisador de Humidade MX-50 e respetiva opção a selecionar para determinar a percentagem de humidade da amostra.

<b>PARÂMETROS DO ANALISADOR DE HUMIDADE MX-50</b>	
<b>Modo de análise</b>	Standard (Std)
<b>Temperatura</b>	120 °C
<b>Precisão</b>	Baixa (LO, do inglês <i>Low</i> )

Para este conjunto de parâmetros, apesar da precisão dos resultados ser menor, a medição é mais rápida visto que a massa de amostra necessária para fazer a análise é apenas de 1 g.

Para se determinar o teor de humidade do produto e por sua vez a percentagem de matéria ativa do mesmo, abre-se a tampa do equipamento e coloca-se, sobre o suporte da bandeja, a bandeja de alumínio com uma folha de fibra de vidro com o auxílio de uma pega. Fecha-se a tampa e tara-se. De seguida, volta-se a abrir novamente a tampa e com uma pipeta de Pasteur coloca-se a amostra sobre a folha uniformemente. Por fim, fecha-se a tampa e pressiona-se a tecla “START”. Quando o valor da taxa do teor de humidade por minuto (taxa de secagem) atingir o valor final predefinido (para os parâmetros selecionados, este valor será 0,10%), a medição é concluída e um sinal sonoro é emitido. Neste momento é apresentado no monitor a percentagem do teor de humidade presente na amostra e o tempo que foi necessário para a secagem. Sabendo-se o teor de humidade basta aplicar a Equação 5 para calcular a percentagem de matéria ativa presente no produto.

$$\% \text{ matéria ativa} = 100 - \% \text{ teor de humidade} \quad \text{Equação 5}$$

Recorrer a esta técnica para determinar a percentagem de matéria ativa de um material tem uma desvantagem. Quando o material contém na sua constituição um produto inflamável, como é o caso dos álcoois, ou um produto que quando aquecido emita vapores, esse material não pode ser testado por este método. Esta limitação faz com que este método não permita medir a matéria ativa de determinados produtos como se verá, posteriormente, no Capítulo 4.

#### IV. Determinação da Viscosidade

A determinação da viscosidade dos produtos desenvolvidos e fabricados pela empresa é feita utilizando o viscosímetro ROTAVISC lo-vi Complete, da IKA (Figura 31). Este equipamento permite medir a viscosidade na faixa 1 – 6.000.000 mPa.s, oferece resultados rápidos e precisos (nível de precisão é de +/- 1% da faixa de medição) e com uma reprodutibilidade de +/- 0,2%.



**Figura 31** – Viscosímetro ROTAVISC lo-vi Complete, da IKA.

Para se realizar a mediação deste parâmetro é necessário acoplar uma grade de proteção, um sensor de temperatura e um dos quatro *spindles* do conjunto de *spindles* (SP) ao equipamento. Cada *spindle* deste conjunto apresenta um formato e uma faixa de medição diferente, tal como se pode ver na Tabela 6. Neste trabalho, o *spindle* utilizado para a determinação da viscosidade foi o SP2, uma vez que a sua faixa de medição é a mais indicada para a determinação da viscosidade dos detergentes produzidos.

O restante material imprescindível para este processo é o seguinte: um copo de vidro de parede dupla, que é ligado a uma fonte externa de refrigeração ou aquecimento que o torna adequado para termostatar a amostra; um banho termostático (fonte externa de refrigeração ou aquecimento) e um termómetro.

**Tabela 6** – Conjunto de *spindles* (SP1, SP2, SP3, SP4) particularmente adequados para a determinação da viscosidade em combinação com o viscosímetro ROTAVISC lo-vi Complete e respetivas faixas de mediação de viscosidade, em mPa.s.

				
<b>Spindles</b>	SP1	SP2	SP3	SP4
<b>Faixa de medição de viscosidade (mPa.s)</b>	30 – 5999	150 – 29994	599.9 – 119974	2999.4 – 599872

Para iniciar esta medição liga-se, previamente, o banho termostático à temperatura desejada para ir arrefecendo/aquecendo o copo. A temperatura à qual se pretende realizar as medições é 20,0 °C pelo que a temperatura a programar para o banho vai depender da temperatura ambiente do laboratório (ou seja, quanto mais acima dos 20,0 °C a temperatura ambiente estiver, mais baixo será o valor de temperatura a programar no banho). De seguida, coloca-se a amostra do detergente no copo de parede dupla até que o líquido esteja a uma distância de um dedo da superfície deste. Com o auxílio de um termómetro, que é mergulhado na amostra, vai-se vigiando a temperatura e, à medida que esta diminui, vai-se homogeneizando a mesma por agitação com o auxílio de uma vareta de vidro, visto que junto às paredes do copo a temperatura aproxima-se mais rapidamente da temperatura pretendida do que no interior da amostra. Assim, que o termómetro indica uma temperatura próxima dos 20,0 °C, isto é, quando estiver aproximadamente entre 19,9 °C e 20,1 °C ( $20,0 \pm 0,1$  °C), retira-se o termómetro da amostra e liga-se, por fim, o viscosímetro.

Assim que o viscosímetro é ligado aparecem no monitor as instruções para nivelar o equipamento. Para esta ação basta assegurar que a linha branca horizontal, que aparece no ecrã, dentro do círculo esteja alinhada com a linha branca que aparece fora do círculo. Para fazer o ajuste apenas é necessário mover os três niveladores, para cima ou para baixo, consoante as indicações que se encontram no monitor, até que a linha do círculo fique alinhada e mude de cor para verde. Uma vez

nivelado, o aparelho segue para a fase de autoteste. Nesta fase, o *spindle* e a grade de proteção são removidos. Após a confirmação da remoção destes acessórios é necessário aguardar alguns segundos enquanto o equipamento executa o autoteste.

Terminado o autoteste, a grade de proteção, o sensor de temperatura e o *spindle* são mergulhados no detergente a analisar e instalados nos respetivos locais. A imersão destes acessórios deve ser feita lentamente e na diagonal de forma a evitar o aparecimento de bolhas de ar. Com o equipamento devidamente instalado, no monitor, seleciona-se o *spindle* que está a ser utilizado, ajusta-se a velocidade do ensaio e verifica-se se a solução está à temperatura definida para análise ( $20,0 \pm 0,1$  °C). Assim que tudo esteja conforme definido, inicia-se a medição. Após ter passado exatamente 1 min, para-se a medição e regista-se o valor de viscosidade apresentado no monitor do equipamento, em mPa.s.

Os valores de viscosidade obtidos são registados numa tabela, numa folha de Excel, juntamente com os seguintes parâmetros: *spindle*, velocidade (RPM), temperatura (°C), torque (%) e tempo de ensaio (min). A partir destes dados é calculado o erro associado (mPa.s) e a percentagem de erro (%).

No decorrer do estágio e durante a criação da nova linha, decidiu-se que este parâmetro apenas seria determinado naqueles produtos que apresentassem uma viscosidade notória a olho nu, como foi o caso dos detergentes da roupa (concentrado e superconcentrado) e dos detergentes para lavagem manual da loiça (concentrado e superconcentrado).

### **3.3. Desenvolvimento de FDS e FT**

Após terem sido realizados todos os testes para fins de controlo de qualidade e depois da formulação ser aprovada, para cada novo produto desenvolvido foram criadas uma Ficha Técnica (FT) e uma Ficha de Segurança (FDS).

Para a realização da FDS recorreu-se a um software denominado por CHEMETER. As FT foram criadas utilizando o modelo já estabelecido pela empresa.

Sempre que um novo produto é desenvolvido, é necessário criar um rótulo (com a informação que se encontra na FDS) e registá-lo no site da ECHA,. Para a elaboração dos rótulos foi criado um documento para cada produto com as informações exigidas na legislação CLP (Regulamento (CE) N.º

1272/2008) para cada uma delas. Posteriormente, contactou-se o Departamento de Marketing da empresa para elaborar o *design* dos mesmos e por fim procedeu-se à sua impressão. Por último, realizou-se a notificação dos novos detergentes à ECHA.

### 3.4. Rótulo e Embalagem

De forma a garantir um nível elevado de qualidade e segurança de um determinado produto acabado, foram criadas normas nacionais e/ou internacionais relativas à classificação, rotulagem e embalagem dos mesmos. Essas normas encontram-se descritas no Regulamento (CE) N.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Diretivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006.<sup>29</sup>

O Regulamento (CE) N.º 1272/2008 estabelece as regras gerais e específicas para o conteúdo a colocar no rótulo. Encontra-se estipulado que o rótulo deve ser solidamente fixado numa ou mais faces da embalagem que contém diretamente o produto e deve ser legível na horizontal quando a embalagem é colocada na posição normal. Os elementos do rótulo, em particular os pictogramas de perigo, devem destacar-se claramente do fundo utilizado no rótulo. Para além disso, todos os elementos do rótulo devem ter uma dimensão e espaçamento que possibilite uma leitura fácil ao consumidor. Relativamente à língua na qual é redigido o rótulo, esta deve ser a língua oficial do Estado-Membro em que o produto é colocado no mercado. Contudo, podem ser usadas mais línguas desde que as informações apresentadas sejam exatamente as mesmas em todas.<sup>29</sup>

As misturas classificadas como perigosas devem ter no rótulo os seguintes elementos:<sup>29</sup>

- 1) Identidade do fornecedor (nome, endereço e número de telefone)
- 2) Quantidade nominal do produto (a não ser que essa quantidade se encontre especificada noutra sítio da embalagem)
- 3) Identificadores do produto (nome comercial e/ou designação da mistura)
- 4) Pictogramas de perigo, se aplicável
- 5) Palavra-sinal de acordo com a classificação do produto, se aplicável
- 6) Advertências de perigo, se aplicável
- 7) Recomendações de prudência adequadas, se aplicável

8) Uma secção de informações suplementares (obrigatórias e/ou não obrigatórias), se aplicável

9) Código UFI

Para se conceber rótulos em conformidade com o Regulamento (CE) N.º 1272/2008, para além dos elementos a incluir, é necessário cumprir alguns aspetos adicionais. Entre eles encontram-se as limitações nas dimensões do rótulo e dos seus elementos de acordo com a dimensão da embalagem.<sup>29</sup>

Quanto aos critérios exigidos pela Comissão Europeia relativamente às informações que devem constar no REUE, esta apenas exige que o logótipo seja visível e legível, que o número de registo/licença do REUE esteja no produto e que seja visível e legível e que no rótulo estejam descritas as instruções para o consumidor para uma utilização adequada do produto, de forma a maximizar o desempenho do mesmo e a “reduzir ao mínimo os resíduos, a poluição da água e a utilização de recursos” – transcrito do Regulamento (CE) N.º 1272/2008.<sup>29</sup>

Tendo em conta todas regras estabelecidas no Regulamento (CE) N.º 1272/2008 relativo à classificação, rotulagem e embalamento de substâncias e misturas e considerando as normas exigidas pela Comissão Europeia, o design dos rótulos da nova linha de detergentes ecológicos foi desenvolvido pelo Departamento de Marketing e impressos no Departamento de Produção.

Relativamente ao material escolhido para as embalagens, tampas e rótulos destes produtos, foi necessário ter-se em conta as regras estabelecidas pela Comissão Europeia para cada tipo de detergente. Para o tipo de material das embalagens não foi apresentada nenhuma restrição por parte desta instituição, no entanto era exigido que as embalagens de plástico fossem “concebidas de modo a facilitar uma reciclagem efetiva, evitando potenciais contaminantes e materiais incompatíveis que, reconhecidamente, impedissem a separação ou o reprocessamento ou reduzissem a qualidade dos produtos reciclados” – retirado de Decisão (UE) 2017/1217 da Comissão, de 23 de junho de 2017, que estabelece os critérios do rótulo ecológico da UE relativos a produtos para limpeza de superfícies duras.<sup>44</sup> Para os elementos da embalagem (rótulo ou manga, tampa e revestimentos) já foram impostas algumas limitações quanto ao material a utilizar. As limitações são comuns a todos os grupos de detergentes e podem ser consultadas na Tabela 7.

**Tabela 7** – Materiais e componentes que, por si sós ou em combinação, não podem fazer parte da composição do rótulo ou manga, da tampa e, quando aplicável, dos revestimentos, descritos nas respetivas Decisões da Comissão Europeia onde são estabelecidos os critérios do rótulo ecológico da EU. <sup>44</sup>

**Materiais e componentes excluídos dos elementos de embalagem**

Elemento de embalagem	Materiais e componentes excluídos (*)
Rótulo ou manga	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Rótulo ou manga de PS em combinação com um frasco de PET, PP ou HDPE</li> <li>— Rótulo ou manga de PVC em combinação com um frasco de PET, PP ou HDPE</li> <li>— Rótulo ou manga de PETG em combinação com um frasco de PET</li> <li>— Todos os outros materiais plásticos para mangas/rótulos com uma densidade &gt; 1 g/cm<sup>3</sup> utilizados com um frasco de PET</li> <li>— Todos os outros materiais plásticos para mangas/rótulos com uma densidade &lt; 1 g/cm<sup>3</sup> utilizados com um frasco de PP ou de HDPE</li> <li>— Rótulos ou mangas metalizados ou soldados a um corpo de embalagem (rotulagem moldada)</li> </ul>
Tampa	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Tampa de PS em combinação com um frasco de PET, HDPE ou PP</li> <li>— Tampa de PVC em combinação com um frasco de PET, PP ou HDPE</li> <li>— Tampas ou material de fecho de PETG com uma densidade &gt; 1 g/cm<sup>3</sup> em combinação com um frasco de PET</li> <li>— Tampas de metal, vidro ou EVA não facilmente separáveis do frasco</li> <li>— Tampas de silicone. Estão isentas as tampas de silicone com uma densidade &lt; 1 g/cm<sup>3</sup> em combinação com frascos de PET e tampas de silicone com uma densidade &gt; 1 g/cm<sup>3</sup> em combinação com frascos de PEHD ou de PP.</li> <li>— Folhas ou selos metálicos que permanecem fixos ao frasco ou à tampa depois de o produto ser aberto</li> </ul>
Revestimentos	Revestimentos de poliamida, de poliolefinas funcionalizadas, metalizados e que impedem a passagem da luz

(\*) EVA — etileno-acetato de vinilo, HDPE — polietileno de alta densidade, PET — poli(tereftalato de etileno), PETG — poli(tereftalato de etileno) modificado com glicol, PP — polipropileno, PS — poliestireno, PVC — (poli)cloreto de vinilo.

Considerando as exigências estabelecidas em todas as Decisões da Comissão Europeia para estes materiais, optou-se, para as embalagens de 5 L, o HDPE (Polietileno de alta densidade) com 50% de plástico reciclado e, para as embalagens de 750 mL, o HDPE sem material reciclado. Quanto aos rótulos, o material definido foi o PP (Polipropileno).

No capítulo 5, serão apresentadas imagens ilustrativas das embalagens e rótulos escolhidos para representar esta linha ecológica.

## CAPÍTULO 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão discutidos todos os resultados obtidos durante esta dissertação de mestrado. Uma vez que foram desenvolvidas vinte formulações diferentes, este capítulo será dividido por partes, onde em cada uma delas se falará de cada tipo detergente. Também será relatado todo o processo de criação das formulações, desde as adversidades, às soluções aplicadas, até à seleção da fórmula final. E ainda, serão apresentados os dados obtidos para os parâmetros determinados para fins de controlo de qualidade, recorrendo-se às técnicas indicadas no Capítulo 3.

Para a determinação de cada parâmetro apenas foi realizado um ensaio após um período de estágio de 15 dias a 1 mês. Apesar de o mais indicado é serem realizados três ensaios e determinar-se a média dos valores obtidos, no caso da indústria de detergentes, não há necessidade de haver tanto rigor e esse procedimento adicional é visto como uma “perda de tempo”. Na Higiguima, o pH e a densidade são apenas controlados a nível de lote, isto significa que estes parâmetros só são determinados para verificar se os valores do produto acabado estão dentro dos intervalos estabelecidos. Relativamente à percentagem de matéria ativa, este parâmetro não é controlado e apenas é determinado para comparar a atividade entre produtos. Para além do mais, uma vez que o tempo para desenvolver toda a nova linha era limitado, não nos foi permitido realizar mais ensaios. Assim, os dados para cada parâmetro de caracterização do produto foram definidos tendo em conta, unicamente, um ensaio e os intervalos foram estabelecidos segundo o método interno da empresa.

Ao longo deste capítulo, sempre que não tiver sido avaliado um parâmetro num dos detergentes mencionados será apresentado a seguinte sigla “n.a.” que significa não aplicável acompanhada de uma justificação.

### 4.1. Processo de Criação das Fórmulas

#### 4.1.1 Detergente Desincrustante para Casas de Banho

##### I. Concentrado

A escolha da fórmula para o detergente desincrustante concentrado passou por várias fases. Em primeiro lugar foram testadas duas fórmulas que tiveram por base formulações-tipo encontradas num

documento enviado por um dos fornecedores de tensoativos mais amigos do ambiente. O que despertou o nosso interesse nestas formulações foi a utilização do ácido cítrico (remove o calcário e estabiliza e regula o pH) e o ácido láctico (função anticalcário e regula o pH), duas matérias-primas de origem natural bastante comuns nos detergentes mais verdes, e o uso de um tensoativo descrito como sendo de fácil e elevada aplicação (pode ser introduzido em produtos com aplicações distintas, como será possível confirmar no decorrer desta dissertação) e, o mais importante, amigo do ambiente. A única diferença entre estas duas fórmulas encontrava-se numa única matéria-prima, o ácido láctico.

Para se perceber qual das duas formulações seria a mais indicada foram preparados ensaios e realizados testes internos de eficácia e poder de ação. As formulações não foram testadas tal como nos foram fornecidas. Uma vez que se achou que a percentagem de matéria ativa ia ser demasiado baixa se realizássemos o ensaio com as concentrações indicadas, decidiu-se aumentar a percentagem das matérias-primas para se obter um detergente mais concentrado e com uma atividade mais elevada.

Sendo este um dos detergentes no qual se decidiu adicionar aroma foram selecionados três aromas diferentes para se preparar amostras e realizarem-se testes: dois aromas cítricos e um pinho. As matérias-primas utilizadas em ambas as fórmulas testadas para este detergente estão apresentadas na Tabela 8.

Após se ter testado as fórmulas e se ter observado a estabilidade da fórmula, a eficácia do detergente e a persistência do aroma, optou-se por escolher a Fórmula 2 por conter, para além do tensoativo inovador, duas matérias-primas de origem natural comuns nos detergentes ecológicos (o ácido cítrico e o ácido láctico). O aroma que foi escolhido para fazer parte da formulação final, por se achar ser o mais indicado para casas de banho, foi o pinho.

Mais tarde, com a descoberta de um outro tensoativo, utilizado na formulação de outros detergentes desenvolvidos para esta linha, com certificação ECOLABEL, pensou-se em adicioná-lo à formulação. A ideia de juntar o Tensoativo A surgiu devido à versatilidade, poder de ação e certificação desta matéria-prima. Para além disso, por si só, este tensoativo não tem qualquer classificação de perigo e, após a incorporação desta matéria-prima na fórmula do detergente no programa do CHEMETER, também se verificou que não alteraria a classificação do produto, pelo que se seguiu para as fases de ensaios e testes. As matérias-primas utilizadas na formulação dos detergente desincrustante passaram então a ser as indicadas na Fórmula 3 da Tabela 8.

**Tabela 8** – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento da fórmula do detergente desincrustante concentrado para casas de banho.

<b>DETERGENTE DESINCRUSTANTE CONCENTRADO PARA CASAS DE BANHO</b>		
<b>Fórmula 1</b>	<b>Fórmula 2</b>	<b>Fórmula 3</b>
Água	Água	Água
—	—	Tensioativo A
Tensioativo B	Tensioativo B	Tensioativo B
Ácido cítrico	Ácido cítrico	Ácido cítrico
—	Ácido láctico	Ácido láctico
Aroma	Aroma	Aroma a pinho

## II. Superconcentrado

Para o desenvolvimento da formulação do detergente desincrustante superconcentrado, visto que ele não tinha de cumprir com os requisitos ECOLABEL, não nos preocupamos com a percentagem de matéria-prima utilizada na mesma. Como o objetivo era preparar um detergente superconcentrado com uma percentagem de matéria ativa quatro vezes superior, mas que ao mesmo tempo fosse constituído por matérias-primas mais verdes e menos prejudiciais para o ambiente, decidiu-se testar a Fórmula 2 da Tabela 8 do detergente desincrustante concentrado, apenas alterando a percentagem de cada matéria ativa.

Relativamente aos aromas, testou-se os mesmos três aromas que tinham sido testados no desincrustante concentrado, porém também em maior concentração. Estes testes foram realizados porque, uma vez que foram aumentadas as concentrações dos componentes do produto, o aroma podia não se dar tão bem com esta fórmula base e o detergente podia turvar ou separar-se em duas fases. Felizmente, o produto ficou conforme após a adição dos aromas e a fórmula foi aprovada.

Tal como aconteceu com o desincrustante concentrado, mais tarde realizaram-se testes para incorporar o Tensioativo A na formulação deste detergente e assim obter-se um produto com a formulação indicada na Fórmula 3 da Tabela 8. Mais uma vez, os ensaios correram como esperado e a fórmula foi aprovada, passando esta a ser a fórmula final do detergente desincrustante superconcentrado

para casas de banho. Para além disso, uma vez que para o produto concentrado o aroma aprovado foi o aroma a pinho, esta matéria-prima também foi a selecionada para fazer parte da formulação final.

Assim que as fórmulas foram aprovadas foram postos em prática os testes descritos na secção 3.2.3. para caracterização organolética e físico-química do produto. Os parâmetros analisados, bem como os respetivos dados obtidos para futuro controlo de qualidade do detergente desincrustante concentrado e superconcentrado para casa de banho, encontram-se descritos na Tabela 9.

**Tabela 9** – Propriedades físico-químicas dos detergentes desincrustantes concentrado e superconcentrado para casas de banho determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

	<b>DESINCRUSTANTE PARA CASAS DE BANHO</b>	
	<b>CONCENTRADO</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Incolor
<b>Odor</b>	A pinho	A pinho
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	1,0 – 2,0	1,0 – 2,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,03 – 1,05	1,13 – 1,15
<b>Matéria ativa (%)</b>	10,1	45,8
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

Analisando os resultados obtidos, apresentados na Tabela 9, pudemos verificar que, tal como era pretendido, o pH dos dois detergentes desenvolvidos era bastante ácido. Esta característica é própria deste tipo de detergente pelo que foi a primeira a ser determinada. Relativamente à percentagem de matéria-ativa, o detergente superconcentrado exibiu maior atividade do que o concentrado, alcançando

um valor quatro vezes superior, tal como era pretendido. Em ambos os produtos não foi determinada a viscosidade, uma vez que, a olho nu, estes detergentes apresentavam uma fluidez semelhante à da água.

### **4.1.2. Detergente Multiusos para Vidros e Espelhos**

#### I. RTU

Inicialmente, pensou-se utilizar a fórmula do detergente multiusos limpa vidros que já era produzida pela Higiguima. Por se tratar duma fórmula bastante simples, constituída à base de água, álcool, uma pequena quantidade de tensioativo para auxiliar na limpeza, aroma e corante, esta fórmula foi introduzida na Folha de Cálculo adequada, fornecida pela Comissão Europeia, para percebermos se cumpria com os critérios exigidos para obtenção do rótulo ECOLABEL.

Para que a fórmula obedecesse aos critérios definidos foi necessário ajustar a percentagem de álcool. Para além disso, também foi retirado da formulação original o corante e o aroma, uma vez que já tinha sido definido que essas matérias-primas não fariam parte deste produto. Após a realização dos ajustes, todos os parâmetros avaliados na Folha de Cálculo foram dados como “OK” e por isso passou-se para a produção de uma amostra para posteriormente se realizar testes internos.

As funções que se procura num detergente limpa-vidros são uma boa capacidade de limpeza, mas também um bom poder de secagem para não deixar resíduos ou marcas nas superfícies, por isso um dos testes internos realizados à amostra preparada consistiu em aplicá-la em diferentes superfícies, como monitores de computadores, vidros e espelhos e observar como se comporta. Após ter sido aplicado nas superfícies mencionadas, o produto mostrou-se capaz de cumprir a sua função. Decidiu-se então que a Fórmula 1, apresentada na Tabela 10, seria a do detergente multiusos RTU para vidros e espelhos.

Posteriormente, deparamo-nos com uma fórmula-tipo para este tipo de detergente, de um fornecedor de tensioativos ECOLABEL, que juntava o tensioativo A com um bio-álcool. Apesar de ser composto por produtos mais verdes e do tensioativo ter certificado ECOLABEL, foi necessário mesmo assim inserir a fórmula na Folha de Cálculo e conferir se todos os parâmetros estavam “OK”, visto que não havia qualquer indicação por parte do fornecedor que a fórmula-tipo era adequada para o rótulo ecológico europeu.

**Tabela 10** – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento das fórmulas do detergente multiusos RTU para vidros e espelhos.

<b>DETERGENTE MULTIUSOS RTU PARA VIDROS E ESPELHOS</b>	
<b>Fórmula 1</b>	<b>Fórmula 2</b>
Água	Água
Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)	Tensioativo A
Álcool isopropílico	Álcool etílico
—	Monopropilenoglicol
—	CIT/MIT (3:1)

Os ensaios foram realizados e a amostra da Fórmula 2 foi testada, tal como se fez com a primeira fórmula. Após se ter aplicado a nova amostra nas diferentes superfícies percebeu-se que a eficácia de limpeza e a capacidade de secagem entre as duas fórmulas era muito semelhante. No entanto, visto que a Fórmula 2 era composta por matérias-primas mais verdes escolheu-se esta para fazer parte da linha ecológica.

## II. Superconcentrado

A fórmula do detergente multiusos superconcentrado para vidros e espelhos (Tabela 11) foi baseada numa outra fórmula-tipo disponibilizada pelo mesmo fornecedor da fórmula do produto anterior. Contrariamente ao que aconteceu com o limpa-vidro RTU e com os restantes detergentes superconcentrados, esta fórmula estava indicada por parte do fornecedor como adequada para certificação ECOLABEL. Apesar de ser um detergente que não seria registado como ECOLABEL por ser um superconcentrado, esta característica da fórmula suscitou o nosso interesse e por isso decidimos seguir com os ensaios e testes.

**Tabela 11** – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento das fórmulas do detergente multiusos superconcentrado para vidros e espelhos.

<b>DETERGENTE MULTIUSOS SUPERCONCENTRADO PARA VIDROS E ESPELHOS</b>
Água
Tensioativo A
Glicerina Vegetal
Álcool isopropílico
Microcare CM

Por se tratar de um detergente superconcentrado, foi necessário realizar uma diluição para se testar a estabilidade do produto no formato pronto a usar (RTU). A dose de diluição recomendada foi de 1/50, por isso preparou-se 300 mL de amostra para se proceder com o teste. Logo após 15 dias de estágio, verificou-se que a amostra diluída se mantinha estável, pelo que se pôde concluir que a diluição não alterava a estabilidade da fórmula.

Para além disso, foram ainda realizados ensaios internos para se perceber qual seria a eficácia deste produto. Após os ensaios, chegou-se à conclusão de que o detergente superconcentrado apresentava boa capacidade de limpeza, capacidade espumante adequada (neste tipo de detergentes pretende-se que não seja produzida muita espuma) e boa capacidade abrilhantadora.

Também foram realizados os testes necessários para obtenção dos dados para os parâmetros de controlo de qualidade. Os dados obtidos, tanto para o detergente multiusos RTU como para o superconcentrado, encontram-se na Tabela 12.

**Tabela 12** – Propriedades físico-químicas dos detergentes desincrustantes concentrado e superconcentrado para casas de banho determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE MULTIUSOS PARA VIDROS E ESPELHOS</b>		
	<b>RTU</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Incolor
<b>Odor</b>	n.a.	n.a.
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	6,5 – 7,5	6,0 – 7,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,98 – 1,00	0,94 – 0,96
<b>Matéria ativa (%)</b>	0,0	n.a.
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

Observando a Tabela 12 podemos verificar que não foi possível determinar a percentagem de matéria ativa do detergente multiusos superconcentrado. Isto deveu-se ao facto de o método de análise aplicado apresentar uma limitação. Tal como já tinha sido referido na secção 3.2.3., quando o produto a analisar é classificado como sendo inflamável não se pode recorrer a este método. Uma vez que os detergentes multiusos para vidros e espelhos são constituídos, maioritariamente, por álcool e sendo este o único método utilizado pela empresa para realizar esta análise nas matérias-primas e produtos acabados, este parâmetro não foi determinado neste produto.

Por outro lado, visto que o detergente multiusos RTU é um produto bastante diluído, não classificado como inflamável, a medição foi possível de se realizar e, deste modo, conseguimos provar a base da sua composição, a água. O facto de a percentagem de matéria ativa deste produto ter dado 0,0%, não significa que não haja tensoativo na sua formulação. Este resultado nulo pode ser explicado pela presença de tensoativo a uma percentagem inferior àquela a partir da qual o equipamento consegue medir.

### 4.1.3. Detergente Líquido Concentrado para Máquinas de Loiça

A fórmula do detergente líquido para a máquina da loiça ecológico foi das mais fáceis de definir. Tendo por base um detergente para máquinas da loiça já produzida pela empresa, inseriu-se a sua fórmula na Folha de Cálculo adequada. Uma vez que o objetivo era desenvolver um detergente para uso profissional, a Folha de Cálculo utilizada foi a designada para detergentes indústrias e institucionais para máquinas da loiça automáticas. Assim que se observou os resultados obtidos na Folha de Cálculo, verificou-se que havia duas matérias-primas que teriam de ser eliminadas da fórmula por não serem aceites pelos critérios definidos. Desta forma, decidiu-se substituí-las por uma base mais amiga do ambiente, menos agressiva, comumente utilizada na formulação de detergente, a potassa cáustica (ou hidróxido de potássio). Quanto às matérias-primas que permaneceram na fórmula apenas se aumentou a sua percentagem com o intuito de aumentar a atividade da formulação.

Assim que ficou aprovada pela Folha de Cálculo, preparou-se uma amostra da fórmula estabelecida e realizaram-se testes de estabilidade e de eficácia. A fórmula do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça testada encontra-se na Tabela 13.

**Tabela 13** – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados para o desenvolvimento do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça.

<b>DETERGENTE LÍQUIDO CONCENTRADO PARA MÁQUINAS DE LOIÇA</b>
Água
MGDA
Soda Cáustica Líquida
Potassa Cáustica

Uma vez concluídos os ensaios, passou-se à determinação das propriedades físico-químicas do detergente, apresentadas na Tabela 14 – Detergente Alcalino.

Mais tarde, foi-nos apresentado por um fornecedor um detergente neutro concentrado para máquinas de loiça promissor e que ia de encontro ao conceito desta nova linha. Foi nos indicado que este detergente não continha soda, o que era vantajoso visto que assim se reduzia a manutenção das

máquinas; que funcionava tanto para ciclos curtos como prolongados; e que tinha uma protéase incorporada na sua formulação que facilitava a remoção da sujidade alimentar, apresentando assim melhor desempenho. Uma vez que já tínhamos desenvolvido um detergente para máquinas da loiça de carácter básico, pareceu-nos benéfico acrescentar a esta linha um detergente neutro. Como não sabíamos a composição deste detergente, dado que a sua fórmula não foi desenvolvida pela empresa nem facultada pelo fornecedor, não foi possível verificarmos se ele era legível para concorrer ao certificado ECOLABEL, pelo que se juntou este detergente à gama de produtos que apesar de não poderem obter o certificado fazem parte da linha, como é o caso dos superconcentrados.

Contudo, apesar de não sabermos a sua composição, recorrendo às técnicas de caracterização mencionadas e à FDS fornecida foi possível recolher informação relativamente às propriedades físico-químicas do produto (Tabela 14).

**Tabela 14** – Propriedades físico-químicas do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE LÍQUIDO CONCENTRADO PARA MÁQUINAS DE LOIÇA</b>		
	<b>ALCALINO</b>	<b>NEUTRO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Amarelo
<b>Odor</b>	n.a.	Frutado
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	13,0 – 14,0	8,0 – 9,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,20 – 1,22	0,99 – 1,01
<b>Matéria ativa (%)</b>	30,9	13,4
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

Analisando a Tabela 14, onde se encontram as características do detergente líquido concentrado de carácter alcalino podemos verificar que ele apresenta as condições perfeitas para proporcionar uma lavagem eficaz, uma vez que contém um pH alcalino que, tal como já tinha sido referido na secção 2.2.1., é uma característica imprescindível num detergente para lavagem automática da loiça para que a remoção da sujidade seja mais eficaz. A eficácia da lavagem foi confirmada por teste internos realizados pela empresa.

Quando comparamos a percentagem de matéria ativa do detergente neutro com a do alcalino, é evidente que a percentagem do neutro é muito mais baixa. Contudo, o detergente neutro já apresenta a vantagem de possuir uma enzima na sua composição pelo que é justificável que este valor não precise de ser tão alto para que a sua capacidade de limpeza seja a esperada.

#### **4.1.4. Secante e Abrilhantador Concentrado para Máquinas de Loiça**

Apesar da fórmula deste produto ter sido baseada num produto já existente e produzido pela empresa, foi necessário fazer-se tantas alterações que acabou por se transformar numa fórmula completamente nova e muito mais simples.

A fórmula na qual foi baseada continha um tensioativo, um agente quelante, um ácido, corante e um agente anti-espuma. Depois de se ter verificado na Folha de Cálculo que esta fórmula não poderia ser utilizada devido às matérias-primas que incorporava, decidiu-se arranjar uma alternativa. Uma vez que nos detergentes para aplicação em máquinas automáticas é necessário ter cuidado com a formação de espuma durante a lavagem, visto que pode danificar o equipamento, a principal preocupação foi encontrar um tensioativo de baixa espuma tendo sempre em mente que também teria de ser amigo do ambiente. Assim, descobriu-se o Tensioativo C.

Por se tratar dum tensioativo biodegradável recomendado para processos de lavagem cíclicos, como acontece nas máquinas de lavar a loiça, o Tensioativo C foi imediatamente escolhido para substituir o tensioativo utilizado na fórmula base. Dado à sua propriedade de baixa espuma, deixou também de ser necessário adicionar o agente anti-espuma à formulação. Quanto ao corante, este foi igualmente excluído, visto que já tinha sido definido que não seria incluído neste produto. Resumindo, foi desenvolvida e testada uma fórmula para o secante e abrilhantador que apenas continha água, tensioativo e ácido (Tabela 15 – Detergente Ácido).

Posteriormente, surgiu a ideia de se juntar a esta linha não só um secante e abrillantador ácido como também um neutro. A proposta apareceu após nos ter sido apresentado o detergente neutro concentrado para máquinas de loiça. Uma vez que este detergente não podia ser utilizado em combinação com um secante e abrillantador ácido, devido à presença da protéase na sua composição, foi necessário neutralizar a fórmula. Sendo o Tensioativo C uma matéria-prima com um valor de pH compreendido entre 7,0 – 9,5, bastou retirar o ácido cítrico da formulação inicial para se obter um detergente com pH neutro. Assim, as matérias-primas utilizadas para o secante e abrillantador neutro foram as que se encontram na Tabela 15 – Detergente Neutro.

**Tabela 15** – Matérias-primas utilizadas na formulação do secante e abrillantador concentrado para máquinas de loiça.

<b>SECANTE E ABRILHANTADOR CONCENTRADO PARA MÁQUINAS DE LOIÇA</b>	
<b>ÁCIDO</b>	<b>NEUTRO</b>
Água	Água
Tensioativo C	Tensioativo C
Ácido cítrico	—

Os dois secantes desenvolvidos foram sujeitos a testes internos de estabilidade e eficácia, no qual este último consistiu em analisar a sua capacidade abrillantadora. Como os resultados obtidos para ambos os produtos foram satisfatórios, procedeu-se com a caracterização físico-química dos mesmos recorrendo novamente às técnicas de caracterização estabelecidas pela empresa. As características dos secantes e abrillantadores concentrados para máquinas de loiça ácido e neutro estão na Tabela 16.

**Tabela 16** – Propriedades físico-químicas dos secantes e abrillantadores concentrados ácido e neutro para máquinas de loiça determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>SECANTE E ABRILHANTADOR CONCENTRADO PARA MÁQUINAS DE LOIÇA</b>		
	<b>ÁCIDO</b>	<b>NEUTRO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Incolor
<b>Odor</b>	n.a.	n.a.
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	1,0 – 2,0	6,5 – 7,5
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,00 – 1,02	1,00 – 1,02
<b>Matéria ativa (%)</b>	5,9	4,6
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

Comparando as características dos dois secantes podemos verificar que apesar de serem semelhantes esteticamente, a remoção/adição do ácido cítrico não só levou à alteração do pH dos produtos, como também da percentagem de matéria ativa. Isto significa que o ácido cítrico não só contribui para ajustar o pH do produto, mas também afeta a sua atividade, o que só comprova o que tinha sido referido na secção 2.2.2. a respeito desta matéria-prima. Contudo, apesar do secante/abrillantador neutro apresentar uma menor percentagem de matéria ativa, esta diferença não é significativa e, para além disso, ele ainda tem a vantagem de poder ser aplicado em conjunto com o detergente neutro concentrado para máquinas de loiça, por não desativar a enzima protéase.

### 4.1.5. Detergente para Lavagem Manual de Loiça

#### I. Concentrado

A fórmula do detergente concentrado para lavagem manual da loiça foi inspirada na fórmula-tipo do mesmo fornecedor da fórmula-tipo do detergente multiusos RTU para vidros e espelhos. Esta nova formulação prometia dar origem a um detergente com alto desempenho, biodegradável e ecológico. Estas características juntamente com o facto de a matéria-prima principal ser um tensoativo já utilizado pela empresa, o Tensioativo A, culminaram na seleção desta fórmula para realização de testes para, possivelmente, incorporá-la na linha ecológica.

Para além do Tensioativo A, a fórmula escolhida para o novo detergente concentrado para lavagem manual da loiça é representada por outras matérias-primas que estão descritas na Tabela 17.

**Tabela 17** – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente concentrado para lavagem manual de loiça.

<b>DETERGENTE CONCENTRADO PARA LAVAGEM MANUAL DE LOIÇA</b>
Água
Óxido de Cocamidopropilamina
Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)
Tensioativo A
Álcool etílico
Ácido cítrico
CIT/MIT (3:1)

Apesar do CIT/MIT (3:1) ser apenas uma matéria-prima recomendada pela fórmula-tipo, uma vez que não apresentava uma percentagem pré-definida, achamos que seria imprescindível a sua presença nesta formulação uma vez que contribui para a estabilidade da mesma. Além disso, ponderou-se e chegaram a ser realizados testes para incorporar um aroma neste produto. O aroma testado foi o aroma com notas cítricas, contudo, no final chegou-se à conclusão de que o melhor seria deixá-lo de

parte porque, como o detergente sem aroma não apresentava um “odor a químicos” desagradável, não sentimos que havia necessidade de utilizar um aroma para mascarar possíveis odores desagradáveis.

Assim como todos os detergentes concorrentes ao registo para certificação ECOLABEL, a fórmula deste produto também foi inserida na Folha de Cálculo adequada para percebermos se cumpria com os critérios definidos. Após confirmarmos que a fórmula tinha sido aprovada, foram preparadas amostras para realizarmos testes de estabilidade e eficácia e, seguidamente, efetuarmos a caracterização da fórmula escolhida. Os resultados obtidos nos testes encontram-se representados na Tabela 19.

## II. Superconcentrado

Para a fórmula do detergente superconcentrado baseamo-nos novamente numa fórmula-tipo do mesmo fornecedor. Esta fórmula era composta por um tensoativo, o tensoativo principal, que a empresa nunca tinha adquirido. Foi então necessário pedir uma amostra ao fornecedor para se realizar testes. No entanto, enquanto aguardávamos pela amostra, surgiu-nos a ideia de substituir essa matéria-prima pelo Tensoativo A, uma vez que ambos se tratavam de tensoativos não-iónicos de origem vegetal, e testou-se a fórmula apresentada na Tabela 18 – Fórmula 1. Visto que o objetivo era preparar um superconcentrado, não tivemos cuidado em perceber se ele cumpria com os critérios para a obtenção do REUE, contudo continuamos a preocuparmo-nos em garantir o desenvolvimento de um produto amigo do ambiente constituído por matérias-primas mais verdes.

Apesar de se esperar que um detergente manual para a lavagem de loiça tenha uma certa viscosidade, no superconcentrado, esta propriedade é renunciada porque este detergente é normalmente aplicado em sistemas de doseamento, nos quais um produto viscoso pode provocar danos (geralmente, entupimento).

A primeira advertência com a qual nos deparamos ao preparar-se a Fórmula 1, da Tabela 18, foi a dificuldade para dissolver o Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14) na água e, por isso, foi necessário substituir 10% desta matéria-prima por outro tensoativo, senão iríamos obter um produto com uma percentagem de matéria ativa mais baixa que a esperada. Desta forma, decidiu-se compensar os 10% de Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14) retirados da fórmula original com Tensoativo A.

**Tabela 18** – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente superconcentrado para lavagem manual de loiça.

<b>DETERGENTE SUPERCONCENTRADO PARA LAVAGEM MANUAL DE LOIÇA</b>	
<b>Fórmula 1</b>	<b>Fórmula 2</b>
Água	Água
Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)	Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)
Solução aquosa de Óxido de Amina Láurico	Solução aquosa de Óxido de Amina Láurico
Tensioativo A	Tensioativo E
Ácido cítrico	Ácido cítrico
Monopropilenoglicol	Monopropilenoglicol
Álcool etílico	Álcool etílico
—	Cloreto de sódio
CIT/MIT (3:1)	CIT/MIT (3:1)

Outro ajuste que teve de ser feito à fórmula-tipo foi no cloreto de sódio. Apesar de estar indicado na fórmula-tipo para adicionar esta matéria-prima, como o Tensioativo E foi substituído pelo Tensioativo A (um tensioativo com uma capacidade espumante mais baixa), não foi preciso adicionar cloreto de sódio para reduzir a formação de espuma. Após estas pequenas adaptações, a amostra preparada foi colocada em estágio para estudarmos a sua estabilidade.

Assim que o Tensioativo E chegou à empresa passamos à realização dos ensaios (Fórmula 2 – Tabela 18). No primeiro ensaio, a percentagem de Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14) foi igualmente reduzida e compensada, desta vez, com Tensioativo E. Como o Tensioativo E é um tensioativo com elevadas propriedades espumantes foi necessário adicionar uma pequena quantidade de cloreto de sódio para aumentar ligeiramente a viscosidade do produto (sem comprometer a sua aplicação) e, por sua vez, diminuir a capacidade de formação de espuma.

Por causa das dificuldades enfrentadas para dissolver o Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14), no segundo ensaio, decidiu-se inverter a ordem de adição das matérias-primas começando por se juntar à água, em primeiro lugar, o álcool etílico e só depois o Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14). Esta reordenação permitiu que o álcool etílico auxiliasse na diluição do tensoativo, o que tornou o processo mais rápido e prático para ser aplicado, posteriormente, no Departamento de Produção. A amostra obtida neste ensaio foi a amostra aprovada e sujeita a testes de estabilidade, eficácia e caracterização. Na Tabela 19 podem ser consultados os resultados obtidos.

**Tabela 19** – Propriedades físico-químicas dos detergentes para lavagem manual da loiça concentrado e superconcentrado determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE PARA LAVAGEM MANUAL DE LOIÇA</b>		
	<b>CONCENTRADO</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido viscoso	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Incolor
<b>Odor</b>	n.a.	n.a.
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	6,0 – 7,0	6,0 – 7,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,02 – 1,04	1,04 – 1,06
<b>Matéria ativa (%)</b>	25,6	42,7
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	5319,0	240,8

Observando as características destes dois produtos, podemos verificar que ambos apresentam pH neutro. Durante o desenvolvimento destas fórmulas tivemos de ter atenção ao valor do pH, uma vez que os produtos que entram em contacto com a pele devem ser neutros para não provocarem irritações cutâneas.

Outros parâmetros que também foram ao encontro dos resultados pretendidos foram a percentagem de matéria ativa do produto e a sua viscosidade. O detergente concentrado mostrou ser composto por 25,6% de matéria ativa, o que o coloca ao lado dos melhores detergentes manuais para a loiça vendidos no mercado. Quanto ao superconcentrado a sua percentagem foi duas vezes superior à do concentrado, o que lhe confere uma excelente atividade mesmo após ter sido realizada a diluição recomenda para uso. Relativamente à viscosidade, como já tinha sido mencionado, num detergente para a loiça manual o consumidor associa esta propriedade à sua eficácia na remoção da sujidade, pelo que procuram sempre um produto que contenha uma viscosidade apreciável. Analisando o valor de viscosidade obtido para o detergente concentrado da loiça manual, podemos concluir que este cumpre com os requisitos. No que diz respeito ao detergente superconcentrado, uma vez que este será inserido num sistema de doseamento, a sua viscosidade não pode ser elevada pelos motivos já referido, pelo que o valor deste parâmetro é mais baixo neste produto.

#### **4.1.6. Detergente Perfumado**

##### I. Concentrado

A fórmula do detergente concentrado perfumado, foi outra das fórmulas fundamentadas numa fórmula-tipo. Essa fórmula-tipo prometia um produto neutro, indicado para todo o tipo de superfícies, com maior eficácia na remoção de resíduos das superfícies do que os produtos padrão, não irritante para os olhos e para a pele e não inflamável. Todas estas características nos pareceram vantajosas pelo que decidimos inserir a fórmula inspirada na fórmula-tipo, composta pelas matérias-primas apresentadas na Tabela 20, na Folha de Cálculo para sabermos se esta era indicada para concorrer à obtenção do REUE. O tensioativo utilizado nesta formulação foi, novamente, o Tensioativo A, o que comprova a sua versatilidade.

Apesar de inicialmente não se ter incorporado na fórmula nenhum aroma, decidiu-se adicionar e testar posteriormente três aromas diferentes que fossem adequados e específicos para produtos ECOLABEL. A ideia de se introduzir na gama ecológica não um, mas sim três detergentes lava-tudo com aromas diferentes, surgiu da vontade de se agradar a uma maior diversidade de clientes. Por este motivo, os aromas escolhidos foram o citrico, o floral e o pinho. A quantidade de aroma adicionado dependeu

unicamente da percentagem indicada pelo fornecedor até à qual a matéria-prima se mantinha em conformidade com os critérios para obtenção do rótulo ecológico.

**Tabela 20** – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente concentrado perfumado.

<b>DETERGENTE CONCENTRADO PERFUMADO</b>
Água
Tensioativo A
Monopropilenoglicol
Álcool etílico
CIT/MIT (3:1)

Depois de terem sido realizados os testes de estabilidade para percebermos se a adição dos aromas à fórmula não turvava a amostra, as matérias-primas foram incluídas nas Folhas de Cálculo para confirmarmos que elas cumpriam com o indicado pelo fornecedor. As três amostras preparadas apresentaram uma boa estabilidade e as três folhas de Excel nas quais foram inseridas as fórmulas deram sinal “OK” em todos os parâmetros. Assim, por fim, foram realizados os testes para caracterização das amostras onde obtivemos todos os dados indicados na Tabela 21.

## II. Superconcentrado

Comparando a fórmula do detergente concentrado perfumando com a do superconcentrado, estas apenas diferem na percentagem de algumas matérias-primas. Isto porque decidimos pegar na fórmula desenvolvida para o detergente concentrado e apenas aumentar a concentração de alguns dos seus componentes de forma a se obter um produto com uma percentagem de matéria ativa superior. Como o objetivo era produzir um detergente que ao diluir, utilizando uma menor quantidade de produto, tivesse o mesmo poder de ação e a mesma intensidade de aroma que o detergente concentrado, as matérias-primas que sofreram alteração foram o Tensioativo A, o álcool etílico e o aroma. A justificação para se ter modificado a percentagem de apenas três matérias-primas encontra-se descrita a seguir.

Sendo o Tensioativo A, o único tensioativo presente nesta formulação e o principal componente que contribui para a percentagem de matéria ativa e para a capacidade de limpeza do detergente, a sua

concentração foi aumentada cerca de oito vezes. O álcool etílico, que tem como função diminuir a viscosidade do produto e permitir uma secagem mais rápida após a lavagem, foi ligeiramente aumentado para que quando o produto fosse diluído o detergente não perdesse a sua propriedade de secagem. Por último, sendo o aroma a principal característica notada pelo consumidor, logo a seguir ao poder de ação do produto, este teve de ser intensificado para garantir a sua persistência.

Enquanto para representar o detergente concentrado foram escolhidos três aromas, para o superconcentrado selecionaram-se apenas dois: o cítrico e o pinho.

Apesar de serem os mesmos aromas utilizados na fórmula menos concentrada, por serem adicionados no superconcentrado numa percentagem superior, foi necessário realizar-se ensaios e testes para estudar a sua estabilidade e determinar as capacidades e características do produto final (Tabela 21).

**Tabela 21** – Propriedades físico-químicas dos detergentes perfumados concentrado (cítrico, pinho e floral) e superconcentrado (cítrico e pinho) determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE PERFUMADO</b>					
<b>CONCENTRADO</b>			<b>SUPERCONCENTRADO</b>		
<b>Cítrico</b>	<b>Pinho</b>	<b>Floral</b>	<b>Cítrico</b>	<b>Pinho</b>	
<b>Aspetos Físicos</b>					
<b>Estado</b>	Líquido			Líquido	
<b>Aspeto</b>	Translúcido			Translúcido	
<b>Cor</b>	Incolor			Incolor	
<b>Odor</b>	Cítrico	Pinho	Floral	Cítrico	Pinho
<b>Características do produto</b>					
<b>pH</b>	7,0 – 8,0			7,0 – 8,0	
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,01 – 1,03			1,04 – 1,06	
<b>Matéria ativa (%)</b>	4,3			28,2	
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.			n.a.	

Após terem sido realizados os testes, verificou-se que tanto o detergente concentrado como o superconcentrado apresentaram boa capacidade de limpeza, uma capacidade espumante adequada, uma superfície brilhante e o odor era agradável e persistente, independentemente do aroma. Relativamente aos aspetos físicos do produto, ambos apresentaram as características previstas, iguais às descritas na fórmula-tipo. Quanto ao pH este também ficou conforme o esperado, não foi necessário adicionar nenhuma matéria-prima extra para o ajustar e dá jus à discricção que nos foi facultada pelo fornecedor, uma vez que se encontra entre 7,0 e 8,0 (pH neutro). Comparando os valores de percentagem de matéria ativa obtidos para os dois tipos de detergente podemos concluir que o detergente superconcentrado contém mais matéria ativa do que o concentrado, o que já era de esperar, visto se ter aumentado a quantidade de tensioativo na formulação.

#### **4.1.7. Detergente Desengordurante**

As fórmulas para o detergente desengordurante RTU e superconcentrado multiusos, tal como as fórmulas dos detergente desincrustantes, foram baseadas em fórmulas-tipo do mesmo fornecedor do Tensioativo B. Apesar de serem duas fórmulas diferentes, a base destes produtos é a mesma, o Tensioativo B.

##### I. RTU

Entre ambas as formulações, a mais simples e fácil de desenvolver foi a do detergente desengordurante RTU. Constituída por apenas cinco matérias-primas, bastou apenas um ensaio para preparar uma amostra estável e pronta a utilizar. Inicialmente, tendo em conta a fórmula-tipo original, a fórmula do detergente RTU apenas continha quatro componentes (Tabela 22 – Fórmula 1). Destes quatro, estava-nos a faltar o citrato de sódio que, como não o tínhamos dentro de portas e enquanto a amostra não chegava, substituímos por outra matéria-prima, a soda cáustica. Contudo, apesar do ensaio ter corrido como esperado, a fórmula não foi aceite pela Folha de Excel disponibilizada para verificar se o produto cumpria com os critérios. Deste modo, assim que o citrato de sódio chegou às instalações da empresa introduziu-se a nova matéria-prima na Folha de Cálculo.

**Tabela 22** – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente desengordurante RTU.

<b>DETERGENTE DESENGORDURANTE RTU</b>	
<b>Fórmula 1</b>	<b>Fórmula 2</b>
Água	Água
Tensioativo B	Tensioativo B
—	Tensioativo A
MGDA	MGDA
Citrato de sódio	Citrato de sódio

Uma vez verificado o cumprimento dos critérios para obtenção do REUE, por parte do detergente desengordurante RTU, tentou-se aumentar 0,5% cada matéria-prima, de forma a elevar um pouco a atividade da fórmula. O teste feito na Folha de Cálculo, permitiu seguirmos com os ensaios de preparação da amostra e observar a sua estabilidade.

Posteriormente, ainda insatisfeitos com a percentagem de matéria ativa do desengordurante RTU (o valor obtido foi 2,9%), resolveu-se adicionar uma pequena percentagem de Tensioativo A para compensar a baixa atividade, como se pode ver na Tabela 22 – Fórmula 2. A amostra mostrou-se conforme previsto após o período de estabilidade, pelo que esta passou a ser a fórmula final do detergente desengordurante RTU.

## II. Superconcentrado

A fórmula do detergente desengordurante superconcentrado multiusos era igualmente simples, no entanto, as altas percentagens das matérias-primas presentes e a ausência de uso do citrato de sódio, pois nesta altura, mais uma vez, ainda não tínhamos esta matéria-prima, levou a que a solução acabasse sempre por ficar saturada e instável.

Após várias tentativas de alteração da formulação, como mudança de ordem de adição das matérias-primas, adição de hidrótopo cumeno sulfonato de sódio e diminuição da percentagem de soda cáustica, descobriu-se que a única solução seria diminuir ainda mais a quantidade de soda cáustica e adicionar um pouco de citrato de sódio. As matérias-primas que compuseram a fórmula final aprovada para o detergente desengordurante superconcentrado multiusos encontram-se a Tabela 23.

**Tabela 23** – Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da fórmula do detergente desengordurante superconcentrado multiusos.

<b>DETERGENTE DESENGORDURANTE SUPERCONCENTRADO MULTIUSOS</b>
Água
Tensioativo B
MGDA
Soda cáustica líquida
Citrato de sódio

Tal como o detergente desengordurante RTU, o superconcentrado também foi sujeito a ensaios de eficácia, onde ambos demonstraram boa capacidade de limpeza e uma capacidade espumante adequada. Quantos aos testes para caracterização físico-química dos produtos, os dados obtidos estão apresentados na Tabela 24.

Uma das principais característica dos detergentes desengordurantes é o seu pH. Assim como foi dito na secção 2.2.3., a capacidade de limpeza destes detergentes depende da sua alcalinidade, por isso pretendia-se que o valor do pH seja superior a 10. Observando a Tabela 24, podemos verificar que ambas as fórmulas preparadas e testadas cumprem com este critério, uma vez que o intervalo de pH do RTU é 11,0 – 12,0 e o do superconcentrado é 13,0 – 14,0. A explicação para o facto do pH do superconcentrado ser superior, encontra-se na presença de soda cáustica na sua fórmula.

Quanto à matéria ativa, uma vez que o superconcentrado contém mais tensioativo era de prever que a percentagem fosse maior neste detergente quando comparado com o RTU. Mais uma vez, olhando para a tabela, é possível concluir que ambos os detergentes cumprem com as expectativas.

Relativamente aos ensaios de eficácia, tanto o detergente desengordurante RTU como o superconcentrado multiusos apresentaram boa capacidade de limpeza e uma capacidade espumante adequada.

**Tabela 24** – Propriedades físico-químicas do detergente desengordurante multiusos, RTU e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE DESENGORDURANTE MULTIUSOS</b>		
	<b>RTU</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Incolor	Castanho
<b>Odor</b>	n.a.	n.a.
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	11,0 – 12,0	13,0 – 14,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,00 – 1,02	1,06 – 1,08
<b>Matéria ativa (%)</b>	3,6	10,2
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

#### 4.1.8. Detergente Líquido Enzimático para Todo o Tipo de Tecidos

##### I. Concentrado

A fórmula do detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos, tal como as formulações de outros detergentes que contêm o Tensioativo A, foi inspirada numa fórmula-tipo dada pelo mesmo fornecedor da matéria-prima. A fórmula-tipo do detergente concentrado para a roupa era bastante complexa e, uma vez que estávamos à procura de fórmulas simples e que utilizassem o menor número de matérias-primas possível, na fórmula inicialmente testada apenas foram utilizadas as matérias-primas indicadas nesta como imprescindíveis, isto é, apenas se usou os componentes que apresentavam uma quantidade definida (Tabela 25 – Fórmula Inicial).

Apesar de na fórmula inicial nos ter sido indicada a utilização do citrato de sódio, mais uma vez tivemos de aguardar que o composto chegasse e, por isso, os primeiros ensaios foram feitos sem esta matéria-prima, com o intuito também de perceber se a fórmula resultava sem ela. Outra recomendação feita foi relativamente ao Tensioativo A. A fórmula vinha acompanhada de um texto onde estava descrita a ordem pela qual as matérias-primas deveriam ser adicionadas e outras indicações. Uma dessas indicações era referente ao Tensioativo A e apontava que este só poderia ser adicionado depois do pH ser ajustado para valores entre 7,0 e 8,0, por isso essa sempre foi uma das nossas preocupações.

No primeiro ensaio, não seguimos a ordem de adição indicada nem utilizamos o citrato de sódio. Preferimos adotar a ordem de adição que achamos mais correta. Esta abordagem não resultou, pois tornou-se impossível acertar o pH da solução para se poder adicionar o Tensioativo A, no entanto, levou-se o ensaio até ao fim, o que nos permitiu perceber que o Cacoato de Potássio era a matéria-prima chave para conseguirmos estabilizar o pH e que, por isso, devia ser adicionado antes de se ajustar o seu valor.

No novo ensaio realizado, decidiu-se então seguir a ordem descrita no documento da fórmula-tipo. Assim, o Cacoato de Potássio foi adicionado antes de se acertar o pH e, uma vez que a amostra de citrato de sódio já tinha chegado, esta também foi incluída. Depois de se ter verificado que este procedimento resultava e que a amostra ficou conforme pretendido, apesar de não serem das matérias-primas apresentadas como imprescindíveis na fórmula-tipo, decidiu-se incorporar neste detergente o Cumeno Sulfonato de Sódio, a Protéase e o aroma Fresco. O aroma foi adicionado pois já se tinha definido que este seria um dos produtos onde seria fundamental um odor agradável que permanecesse na roupa após a lavagem. A ideia de se adicionar uma enzima na fórmula do detergente para a roupa concentrado surgiu de outros detergentes. Inicialmente pensou-se em adicionar uma mistura de enzimas bastante utilizada noutros produtos fabricados pela empresa, contudo essa mistura continha uma lipase, uma enzima que não é compatível com o Tensioativo A. Deste modo, tivemos de escolher a enzima protéase para incorporar nesta formulação. Quanto ao Cumeno Sulfonato de Sódio, a necessidade de o introduzir na fórmula adveio da cor leitosa e do aspeto opaco que a amostra apresentava. Sendo esta matéria-prima um hidrótopo (agente solubilizante) com capacidade para prevenir a separação de fases, potencializar a ação dos tensioativos na formulação, aumentar a sua solubilidade na água e diminuir o ponto de turvação, a introdução da mesma resultou na “limpeza” da solução, que passou a apresentar um aspeto translúcido e uma cor amarelada.

Após se ter testado a formulação com as três últimas matérias-primas mencionadas e se ter verificado que a amostra resultante do ensaio ficou aparentemente conforme esperado, a fórmula final,

apresentada na Tabela 25, foi introduzida na Folha de Cálculo para averiguarmos se esta cumpria com os critérios para aquisição do REUE. Todos os parâmetros obtiveram o resultado pretendido, e por isso, passou-se para os testes de estabilidade, eficácia e caracterização. Os dados obtidos nesses testes encontram-se na Tabela 27 e mencionados no texto a seguir.

**Tabela 25** – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos.

<b>DETERGENTE LÍQUIDO CONCENTRADO ENZIMÁTICO PARA TODO O TIPO DE TECIDOS</b>	
<b>Fórmula Inicial</b>	<b>Fórmula Final</b>
Água	Água
Soda Cáustica Líquida	Soda Cáustica Líquida
Ácido Dodecil Benzeno Sulfónico (C10-13)	Ácido Dodecil Benzeno Sulfónico (C10-13)
Cocoato de Potássio	Cocoato de Potássio
—	Citrato de sódio Dihidratado
—	Ácido cítrico
Tensioativo A	Tensioativo A
Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)	Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)
—	Cumeno Sulfonato de sódio
—	Protéase
—	Aroma Fresco

## II. Superconcentrado

A fórmula do detergente superconcentrado para lavagem da roupa foi das formulações mais difíceis de desenvolver. Novamente, baseamo-nos em fórmulas-tipo fornecidas pelo fornecedor do Tensioativo A para criar este produto, no entanto, contrariamente ao que aconteceu com os outros detergentes desenvolvidos, a primeira fórmula-tipo testada não foi bem-sucedida. Esta tratava-se de uma fórmula bastante complexa, composta por mais de 12 matérias-primas. Durante os ensaios realizados,

não houve uma única vez que se conseguisse preparar uma amostra que ficasse conforme esperado. Inverteu-se a ordem de adição das matérias-primas, alterou-se as suas percentagens e adicionou-se outras matérias-primas, contudo os resultados eram sempre os mesmos: a solução turvava, separava-se em duas fases ou formavam-se coágulos. Por mais que fossem feitas alterações, nunca se obtinha um bom resultado e por isso decidiu-se descartar esta fórmula e procurar uma alternativa.

O mesmo fornecedor tinha uma segunda fórmula-tipo que, além de ser uma fórmula mais simples, prometia um produto com uma percentagem de matéria ativa superior, pelo que se decidiu testá-la. À segunda fórmula-tipo foram acrescentadas outras matérias-primas destacadas como essenciais neste tipo de detergentes, como foi o caso da enzima, do agente quelante, do branqueador ótico, do conservante e do aroma. Assim, as matérias-primas que passaram a fazer parte da composição desta fórmula são as que se encontram apresentadas na Tabela 26.

**Tabela 26** – Matérias-primas utilizadas na formulação do detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos.

<b>DETERGENTE LÍQUIDO SUPERCONCENTRADO ENZIMÁTICO PARA TODO O TIPO DE TECIDOS</b>
Água
Soda Cáustica Líquida
Cocoato de Potássio
Ácido Cítrico
Tensioativo A
Lauril-éter Sulfato de Sódio (C12-14)
Protéase
MGDA
CIT/MIT (3:1)
Branqueador ótico derivado de estilbeno
Aroma Fresco

Bastou apenas realizar-se um ensaio para que esta fórmula passasse a fazer parte da nova linha ecológica. A verdade é que apenas foi necessário acertar o pH da solução, no final do ensaio, com um pouco de ácido cítrico para que esta ficasse tal como pretendido. Como não era uma fórmula candidata ao rótulo ecológico, seguiu-se para os testes de caracterização do produto. Os resultados obtidos para este detergente superconcentrado e para a fórmula concentrada estão na Tabela 27.

**Tabela 27** – Propriedades físico-químicas do detergente líquido enzimático para todo o tipo de tecidos, concentrado e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE LÍQUIDO ENZIMÁTICO PARA TODO O TIPO DE TECIDOS</b>		
	<b>CONCENTRADO</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Translúcido	Translúcido
<b>Cor</b>	Amarelado	Amarelado
<b>Odor</b>	Fresco	Fresco
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	8,0 – 8,5	8,0 – 8,5
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,05 – 1,07	1,09 – 1,11
<b>Matéria ativa (%)</b>	29,7	45,8
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	38,3	106,8

Analisando os dados da Tabela 27 e comparando-os com as características previstas e descritas pelo fornecedor para ambas as fórmulas, pudemos verificar que, no geral, estas se encontravam conforme os dados disponibilizados, à exceção da percentagem de matéria ativa e da viscosidade. No detergente concentrado a matéria ativa apresentou um valor ligeiramente superior enquanto no superconcentrado observou-se o inverso, não excedendo uma diferença de 5% em ambos. Quanto à viscosidade, apesar dos valores apresentados na Tabela 27 serem ligeiramente inferiores aos

estabelecidos pelo fornecedor, por se tratar de detergentes para aplicar em sistemas de doseamento, escolheu-se não adicionar um espessante às fórmulas.

Relativamente aos ensaios internos de eficácia realizados, os dois detergentes mostraram uma boa capacidade de limpeza e o aroma demonstrou-se persistente e agradável. Após terem sido aprovados, todos os parâmetros os detergentes para a roupa foram registados.

#### **4.1.9. Amaciador Perfumado**

Para o amaciador perfumado concentrado, a princípio, optou-se pela fórmula mais simples dentro das fórmulas já desenvolvidas e fabricadas pela empresa e testou-se a sua capacidade para cumprir os critérios exigidos para obtenção do REUE. Para isso, utilizou-se a Folha de Cálculo apropriada para o confirmar. Ainda que a fórmula tenha sido aceite e mesmo tendo sido realizados ensaios para se perceber se a base do detergente suportava o aroma selecionado, uma vez que nunca se tinha aplicado o aroma nesta base, esta acabou por não ser a fórmula final definida para representar o amaciador perfumado.

A substituição da fórmula foi decidida após se ter tido acesso a uma fórmula-tipo ecológica, biodegradável e de origem vegetal, isto é, com todas as características que estávamos à procura para um amaciador para a roupa mais amigo do ambiente. Esta fórmula-tipo foi desenvolvida pelo mesmo fornecedor do Tensioativo A (matéria-prima utilizada na grande maioria dos detergentes que compõem a linha ecológica), contudo desta vez o protagonista foi o Tensioativo D, um tensioativo catiónico indicado para amaciadores da roupa. Outra particularidade desta fórmula que fez despertar o nosso interesse foi a sua simplicidade. Composta apenas por água, um tensioativo catiónico, um conservante e um aroma, esta fórmula mostrava-se cada vez mais promissora para ser enquadrada na nova linha. Com tantas características favoráveis, resolveu-se então utilizá-la não só na fórmula do amaciador concentrado perfumado, como também na do superconcentrado.

Uma vez que se decidiu utilizar a mesma fórmula-tipo para ambos os amaciadores, preparou-se um produto intermediário, com uma percentagem de matéria ativa superior, tendo por base esta fórmula. O objetivo era preparar uma base a partir da qual bastaria realizar-se uma diluição para preparar o amaciador perfumado desejado (o concentrado ou o superconcentrado), por isso o produto intermediário foi desenvolvido de forma a se obter o amaciador concentrado com a mesma percentagem de matéria

ativa que a fórmula-tipo. À base preparada deu-se o nome de Base Amaciadora. Para a formulação da Base Amaciadora foram utilizadas as matérias-primas referidas anteriormente com exceção do aroma, com se pode ver na Tabela 28.

**Tabela 28** – Matérias-primas utilizadas na formulação da Base Amaciadora.

<b>BASE AMACIADORA</b>
Água
Tensioativo D
Sulfato de Magnésio
CIT/MIT (3:1)

O aroma foi acrescentado à fórmula somente após a diluição da base amaciadora, porque desejava-se que o superconcentrado tivesse uma percentagem de aroma ligeiramente maior (três vezes superior à do concentrado) do que aquela que a diluição lhe iria proporcionar (apenas duas vezes superior). Assim, para a preparação dos produtos finais apenas foram necessárias as matérias-primas apresentadas na Tabela 29.

O aroma escolhido para representar os amaciadores perfumados foi o mesmo que se adicionou nos detergentes para a roupa, pois achou-se que faria mais sentido estes dois produtos terem a mesma fragrância, uma vez que a sua aplicação também seria a mesma.

**Tabela 29** – Matérias-primas utilizadas na formulação do amaciador perfumado concentrado e superconcentrado, respetivamente.

<b>AMACIADOR PERFUMADO</b>	
<b>CONCENTRADO</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
Água	Água
Base Amaciadora	Base Amaciadora
Aroma Fresco	Aroma Fresco

Depois de se ter confirmado que a fórmula era estável e que os ensaios de eficácia deram origem aos resultados esperados, introduziu-se a fórmula do amaciador concentrado perfumado na Folha de Cálculo para ver se esta cumpria com os critérios ECOLABEL. A fórmula foi aceite e, por isso, passou-se aos testes de caracterização para se conseguir os dados necessários, de ambos os produtos, para efeitos de controlo de qualidade (Tabela 30).

**Tabela 30** – Propriedades físico-químicas dos amaciadores perfumados, concentrado e superconcentrado, determinadas recorrendo aos órgãos sensoriais (aspetos físicos) e a técnicas laboratoriais (características do produto).

<b>DETERGENTE LÍQUIDO ENZIMÁTICO PARA TODO O TIPO DE TECIDOS</b>		
	<b>CONCENTRADO</b>	<b>SUPERCONCENTRADO</b>
<b>Aspetos Físicos</b>		
<b>Estado</b>	Líquido	Líquido
<b>Aspeto</b>	Opaco	Opaco
<b>Cor</b>	Branco	Branco
<b>Odor</b>	Fresco	Fresco
<b>Características do produto</b>		
<b>pH</b>	3,0 – 4,0	3,0 – 4,0
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,99 – 1,01	0,99 – 1,01
<b>Matéria ativa (%)</b>	4,7	10,2
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>	n.a.	n.a.

Para percebermos se os novos produtos tinham ficado conforme esperado, comparamos a percentagem de matéria ativa do amaciador concentrado preparado com o valor providenciado pelo fornecedor na fórmula-tipo. Visto que a percentagem de matéria ativa prevista era de aproximadamente 5%, pudemos concluir que ficou de acordo com o esperado. Relativamente à matéria ativa do amaciador superconcentrado, uma vez que este foi desenvolvido de forma a ter uma atividade duas vezes superior à do concentrado, também conseguimos confirmar que este produto ficou como pretendido.

Quanto ao valor do pH, este ficou ligeiramente superior nos dois casos quando comparado com o valor previsto, no entanto, achou-se melhor manter-se assim, uma vez que ficaram com um pH mais elevado, aproximando-se de um pH mais neutro.

A viscosidade dos amaciadores não foi determinada, pois, tal como aconteceu com outros detergentes que apresentavam uma fluidez semelhante à da água, não se achou que fosse necessário, para já, determinar este parâmetro.

No que se refere ao aspeto destes produtos, a cor branca opaca comum resultou da presença do Tensioativo D na fórmula. Apesar de estarmos habituados a ver este tipo de produto, por exemplo, com uma cor azulada ou amarelada, a cor branca opaca atribui a este amaciador uma sensação de pureza que é muitas vezes procurada em produtos ecológicos.

Os ensaios de eficácia demonstraram que, após ter sido aplicado, tanto o amaciador concentrado como o superconcentrado, a roupa ficou agradável ao toque e o aroma, para além de agradável, também se mostrou persistente na roupa.

#### **4.2. Candidatura ao Certificado Ecológico da União Europeia**

Por se tratar de um projeto novo, no qual ainda poucas empresas em Portugal e no resto do mundo tinham decidido apostar, a informação disponível, sobre o que era necessário e que passos seguir para que um produto pudesse obter o certificado ECOLABEL, era escassa. Apesar dos elementos presentes no site da Comissão Europeia e da DGAE, há medida que nos aprofundávamos na matéria surgiam cada vez mais questões. Deste modo, sentiu-se a necessidade de entrar em contacto com empresas familiarizadas com o processo e que oferecessem serviços de testes e de consultoria para auxiliar no registo.

Um dos fatores decisivos na seleção das empresas a contactar foi a sua localização. Não era de todo interesse da Higiguima, abordar uma empresa fora de Portugal, uma vez que era previsível que teriam de ser enviadas amostra de produtos, e isso implicaria custos adicionais. Por isso depois de uma breve pesquisa, foram escolhidas três empresas em território nacional. Das trocas de e-mails resultaram três orçamentos que foram analisados e apresentados à gerência.

Por se tratar de uma pequena empresa, com recursos limitados, pensou-se em concorrer a um apoio para se proceder com a candidatura dos produtos desenvolvidos. Este empasse tornou a conclusão do processo de candidatura difícil de ser executada no decorrer do estágio.

## CAPÍTULO 5. A Linha Sunflower

Todo o trabalho desenvolvido, tanto pelo Departamento de Controlo de Qualidade como pelo Departamento de Marketing, resultou na nova linha ecológica à qual foi atribuído o nome Sunflower (que, em português, significa girassol). O nome foi inspirado na importância e utilidade desta flor na natureza. Apesar do girassol ser bastante admirado pelas suas cores quentes e pela capacidade de, durante o seu amadurecimento, girar o caule de forma a posicionar-se na direção do sol, a sua contribuição para a preservação do meio ambiente foi um dos fatores que levaram a atribuir o seu nome a esta linha.

Para representar a nova linha, o Departamento de Marketing teve o cuidado de criar um logotipo simples, distinto, apelativo e “limpo”, que representasse bem o seu nome e que passasse claramente a mensagem ao cliente. Assim, nasceu o logótipo apresentado na Figura 32.



**Figura 32** – Logótipo da linha ecológica Sunflower.

Sendo a Sunflower uma linha composta por um grande número de detergentes, achou-se que seria vantajoso agrupá-los tendo em conta a sua área de aplicação (Cozinhas, HouseKeeping e Lavandarias) e a cada uma desta atribuir uma cor específica, para facilitar a identificação dos mesmos. A atribuição estabelecida pela gerência é apresentada de seguida, juntamente com os nomes comerciais escolhidos para os detergentes, a capacidade da embalagem para cada produto, bem como uma imagem ilustrativa das embalagens de 5 L e 750 mL.

## COZINHAS

Detergente concentrado para lavagem manual da loiça	5 L
Detergente superconcentrado para lavagem manual da loiça	5 L
Detergente desengordurante superconcentrado multiusos	5 L
Detergente desengordurante RTU	750 mL
Detergente líquido concentrado para máquinas de loiça	5 L
Detergente neutro concentrado para máquinas de loiça	5 L
Secante e abrillantador ácido concentrado para máquinas de loiça	5 L
Secante e abrillantador neutro concentrado para máquinas de loiça	5 L



**Figura 33** – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L e 750 mL utilizadas para os detergentes da área COZINHAS da linha Sunflower.

## HOUSEKEEPING

Detergente concentrado perfumado Floral	5 L
Detergente concentrado perfumado Pinho	5 L
Detergente concentrado perfumado Citrus	5 L
Detergente superconcentrado perfumado Pinho	5 L
Detergente superconcentrado perfumado Citrus	5 L
Detergente multiusos superconcentrado para vidros e espelhos	5 L
Detergente multiusos RTU para vidros e espelhos	750 mL
Detergente desincrustante concentrado para casas de banho	5L
Detergente desincrustante superconcentrado para casas de banho	5L



**Figura 34** – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L e 750 mL utilizadas para os detergentes da área HOUSEKEEPING da linha Sunflower.

## LAVANDARIA

Detergente líquido concentrado enzimático para todo o tipo de tecidos Nature force

5 L

Detergente líquido superconcentrado enzimático para todo o tipo de tecidos Nature force

5 L

Amaciador concentrado perfumado Nature force

5 L

Amaciador superconcentrado perfumado Nature force

5 L



**Figura 35** – Imagem ilustrativa das embalagens de 5 L utilizadas para os detergentes da área LAVANDARIA da linha Sunflower.

Apesar de, no início do estágio, ter sido previsto que a linha Sunflower iria demorar cerca de nove meses para ser desenvolvida, como é possível ver no cronograma apresentado na Figura 28, no Capítulo 3, a verdade é que todo o trabalho, à exceção do registo ECOLABEL, foi concluído ao fim de seis meses. Esta antecipação deveu-se ao interesse em participar e apresentar, pela primeira vez, a nova linha ecológica na 2ª edição do “Cleantek Show – Salão de limpeza profissional e lavandaria” que teve lugar nos dias 10 e 11 de Março, no Centro de Congressos da Alfândega do Porto. Na Figura 36, é demonstrado como ficou disponibilizado o *stand* para a apresentação da linha ecológica no evento.



**Figura 36** – Foto do *stand* da Higiuguima na 2ª edição do “Cleantek Show – Salão de limpeza profissional e lavandaria”.

## **CAPÍTULO 6. Conclusão**

O grande objetivo desta dissertação era desenvolver uma linha de produtos de higiene, neste caso detergentes, mais amigos do ambiente e aptos para obter a certificação ecológica ECOLABEL.

Para tal, foi necessário estudar os componentes fundamentais para desenvolver uma fórmula para cada tipo de detergente pretendido, perceber os critérios e regras a cumprir para que um produto pudesse obter o certificado ECOLABEL e, por sua vez, identificar as matérias-primas e formulações de detergentes consideradas ecológicas que a empresa já dispunha, bem como as disponíveis no mercado.

Após serem reunidas todas as informações necessárias para a realização do trabalho, decidiu-se que a linha SUNFLOWER seria composta tanto por detergentes concentrados/RTU como por superconcentrados para as diferentes áreas de aplicação. Ficou ainda definido que a verdadeira cor dos detergentes não seria mascarada, isto é, que não seria adicionado qualquer corante a estes produtos, e que apenas nos que fosse considerado imprescindível seria incorporado um aroma. Como tal, nestes detergentes somente foram testados e utilizados aromas que fossem apresentados pelos respetivos fornecedores como em conformidade com os critérios ECOLABEL.

Apesar da maioria das fórmulas terem sido baseadas em fórmulas-tipo (com exceção do detergente líquido concentrado para máquinas de loiça e dos secantes e abrillantadores concentrados para máquinas de loiça ácido e neutro), nem todos os ensaios correram conforme previsto. Foi preciso, em alguns casos, efetuar ajustes nas quantidades das matérias-primas, substituir matérias-primas por outras e até mesmo retirar algumas destas das formulações originais.

Para se perceber se as fórmulas desenvolvidas cumpriam com os requisitos exigidos para obtenção do rótulo, foram utilizadas as Folhas de Cálculo fornecidas pela Comissão Europeia. De imediato, verificou-se que os detergentes superconcentrados dificilmente poderiam tornar-se concorrentes ao REUE devido à concentração das matérias-primas. Por outro lado, os detergentes concentrados/RTU foram formulados de forma a respeitarem as regras e, por isso, quando introduzidos nas respetivas Folhas de Cálculo apenas se confirmou que todos obedeciam aos parâmetros avaliados.

Com os testes físico-químicos e organoléticos, realizados por meio de técnicas de caracterização e análises químicas internas, foi possível perceber se as características do produto como o pH, a viscosidade, a percentagem de matéria ativa, o aspeto e o aroma do detergente estavam de acordo com

o esperado e se a fórmula estava pronta para passar para a próxima fase. Para isso, os resultados obtidos foram comparados com os registos nas fórmulas-tipo e com as características de detergentes semelhantes. Os testes mencionados permitiram ainda recolher todos os dados necessários para controlo de qualidade e para preenchimento das fichas técnicas e de segurança. Após ter sido reunida toda a documentação, as fórmulas finais dos novos detergentes foram registadas e notificadas aos organismos competentes.

Resumindo, foram desenvolvidas quatro fórmulas para a área têxtil, sete fórmulas para a área das cozinhas, cinco fórmulas para pavimentos, duas fórmulas para casas de banho e duas fórmulas para vidros e espelhos. À linha Sunflower ainda foi adicionado um produto desenvolvido por outra empresa que, apesar de não cumprir com os requisitos exigidos para obtenção do rótulo ECOLABEL, mostrou ser um bom complemento à linha.

Ainda que o desenvolvimento da Sunflower tenha sido programado para ser realizado em nove meses, todo o processo foi concluído em apenas seis. O desejo de lançar a nova linha no evento da CLEANTEK SHOW, que iria realizar-se em março de 2022, fez com que todo o foco fosse colocado na criação desta linha. Com as tarefas bem definidas e com um trabalho organizado foi possível cumprir o prazo estipulado sem abdicar de nenhum produto.

O *design* da SUNFLOWER, desde os rótulos e embalagens até ao catálogo, foi criado pelo Departamento de Marketing após a informação para cada detergente lhes ter sido transmitida, bem como as regras estabelecidas relativas à classificação, rotulagem e embalamento de substâncias e misturas.

Por fim, ficou apenas por realizar o registo ECOLABEL dos detergentes concentrados e RTU. Uma vez que se tratava de uma grande quantidade de detergentes aptos para tal, isso implicaria um grande investimento inicial. Devido à limitação de tempo e de recursos, não foi possível então seguir com o processo de candidatura.

## **CAPÍTULO 7. Avaliação do Projeto: Limitações e Trabalho Futuro**

Como em qualquer trabalho, existem sempre limitações e possíveis trabalhos futuros a efetuar no sentido de obter melhores resultados e/ou desenvolver novos produtos. As limitações mais notórias e que tiveram um impacto direto na conclusão dos objetivos desta dissertação foram ao nível do tempo e dos recursos financeiros. Uma vez que o objetivo era candidatar ao rótulo ecológico europeu 10 dos 21 detergentes que fazem parte da linha Sunflower, e isso implicaria um grande investimento, para que a Higuima conseguisse fazê-lo tinha de, em primeiro lugar, conseguir um apoio financeiro. Contudo, todos estes processos levam o seu tempo, algo que neste trabalho era limitado.

Outra dificuldade estava na falta de conhecimento, experiência e informação no processo de registo para o rótulo ECOLABEL. Apesar de se ter entrado em contacto com uma empresa externa de consultoria e de nos terem fornecido um orçamento e prazo de conclusão da parte do processo que lhes competia (sem contar com o tempo de avaliação por parte do organismo competente), mais uma vez, este processo nunca seria concluído no tempo que nos restava nem poderia ser realizado sem o apoio financeiro.

A falta de capacidade para sentir cheiros, apesar de ser uma limitação pessoal, impediu que uma pequena parte do trabalho fosse realizada por mim. Uma vez que não tenho olfato, isso não me permitiu participar na seleção dos aromas que iriam ser incorporados nos detergentes da linha Sunflower. Essa tarefa teve de ser realizada, portanto, pela orientadora da empresa.

No contexto do trabalho realizado, como sugestões para trabalhos futuros propõe-se realizar a candidatura ao rótulo ECOLABEL dos produtos concentrados/RTU desenvolvidos para a linha Sunflower e aplicar o conhecimento adquirido para o desenvolvimento de uma linha de produtos cosméticos que também cumpram com os requisitos ECOLABEL.

**CAPÍTULO 8. Bibliografia**

- [1] Broze, G. (Ed.). (1999). *Handbook of Detergents, Part A: Properties* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780367803254>.
- [2] Levey, M. (1954). *The early history of detergent substances: A chapter in Babylonian chemistry*. Journal of chemical education, 31(10), 521–524. <https://doi.org/10.1021/ed031p521>.
- [3] American Cleaning Institute. *Soaps & Detergents History*. <https://www.cleaninginstitute.org/understanding-products/why-clean/soaps-detergents-history>.  
Acedido a 03 mar 2022.
- [4] Bajpai, D., & Tyagi, V. K. (2007). *Laundry detergents: an overview*. Journal of oleo science, 56(7), 327–340. <https://doi.org/10.5650/jos.56.327>.
- [5] Scheibel, J.J. (2004). *The evolution of anionic surfactant technology to meet the requirements of the laundry detergent industry*. Journal of Surfactants and Detergents, 7(4), 319–328. <https://doi.org/10.1007/s11743-004-0317-7>.
- [6] Yu, Y., Zhao, J., Bayly, A.E. (2008). *Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(4), 517–527, [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60115-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60115-9).
- [7] Showell, M. (Ed.). (2005). *Handbook of Detergents, Part D: Formulation*. (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028713>.
- [8] Regulamento (CE) N.º 648/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Março de 2004, relativo aos detergentes. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/a5ee5ba0-efb7-4340-a7c5-abf99d245f24>. Acedido a 09 mar 2022.
- [9] CP2 Digital. (2016). *2016 – 1ª Aplicação – Ciências da natureza e suas tecnologias*. <http://www.cp2.g12.br/blog/cp2digital/2016-ciencias-da-natureza-e-suas-tecnologias/>. Acedido a 16 mar 2022.
- [10] Tadros T.F. (2005). *Applied Surfactants: Principles and Applications* (pp. 1–12, 134–135). John Wiley & Sons, Ltd. <https://pt.pt1lib.org/book/561964/336f4c>
- [11] Salanger, J.L. (2002). *Surfactants: Types and Uses*. (2nd ed.). Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica. <https://nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf>
- [12] Smulders, E., Rähse, W., Rybinski, W., Steber, J., Sung, E., Wiebel, F. (2002). *Laundry detergents* (1st ed., pp. 39–98). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [13] Cripe, T.A., D.S. Connor, P.K. Vinson, J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, K.W. Willman, J.J. Scheibel, R.E. Stidham, and J.S. Dupont. (2000) *United States Patent 6,020,303*.
- [14] Cripe, T.A., D.S. Connor, P.K. Vinson, J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, K.W. Willman, and J.S. Dupont. (2000). *United States Patent 6,060,443*.

- [15] Cripe, T.A., D.S. Connor, P.K. Vinson, J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, and K.W. Willman. (2000). *United States Patent 6,008,181*.
- [16] LibreTexts Chemistry. (2022). *Quaternary Ammonium Ion*. [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Organic\\_Chemistry\\_Glossary/Quaternary\\_Ammonium\\_Ion](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Organic_Chemistry_Glossary/Quaternary_Ammonium_Ion). Acedido a 23 mar 2022.
- [17] Daltin, D. (2011). *Tensioativos: química, propriedades e aplicações* (1st ed.). Edgard Blücher Ltda.
- [18] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Ltd.
- [19] FCIências. (2013). *Aminoácidos: uma abordagem teórica – Laboratório Online*. <https://www.fciencias.com/2013/11/07/aminoacidos-uma-abordagem-teorica-laboratorio-online/>. Acedido a 5 abr 2022.
- [20] Zoller, U. (Ed.). (2008). *Handbook of Detergents, Part E: Applications* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420018165>.
- [21] Regulamento (UE) n.º 259/2012 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 14 de março de 2012, que altera o Regulamento (CE) n.º 648/2004 no que se refere à utilização de fosfatos e outros compostos fosforados em detergentes para a roupa e para máquinas de lavar louça destinados aos consumidores. <http://data.europa.eu/eli/reg/2012/259/oj>. Acedido a 15 dez 2022.
- [22] Wilzer, K.A., Johnson, A.K. (2008). "Chemistry, Production, and Application of Fluorescent Whitening Agents". In Zoller, U., & Sosis, P. (Eds.). *Handbook of Detergents, Part F: Production* (1st ed., pp. 548). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420014655>
- [23] Song, L., Lim, Y., Chang, P., Guo, Y., Zhang, M., Wang, X., Yu, X., Lehto, M.R., Cai, H. (2019). *Ecolabel's role in informing sustainable consumption: A naturalistic decision making study using eye tracking glasses*. *Journal of Cleaner Production*, 218, 685-695. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.283>.
- [24] Erwan Saouter, An De Schryver, Rana Pant, Serenella Sala. (2018). *Estimating chemical ecotoxicity in EU ecolabel and in EU product environmental footprint*. *Environment International*, 118, 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.05.022>.
- [25] International Organization for Standardization. (2019). *Environmental labels*. <https://www.iso.org/files/live/sites/isoorg/files/store/en/PUB100323.pdf>. Acedido a 04 fev 2022.
- [26] ISO 14024:2018. (2018). *Environmental labels and declarations – Type I environmental labelling – Principles and procedures*. <https://www.iso.org/standard/72458.html>.
- [27] European Commission. *Environment: EU Ecolabel – FAQ*. <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/faq.html#selling>. Acedido a 16 dez 2021.
- [28] Regulamento (CE) n.º 66/2010 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 25 de Novembro de 2009, relativo a um sistema de rótulo ecológico da EU. <http://data.europa.eu/eli/reg/2010/66/oj>.

- [29] Regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Directivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006. <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj>.
- [30] Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Dezembro de 2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH), que cria a Agência Europeia dos Produtos Químicos, que altera a Directiva 1999/45/CE e revoga o Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho e o Regulamento (CE) n.º 1488/94 da Comissão, bem como a Directiva 76/769/CEE do Conselho e as Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE da Comissão. <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2014-04-10>.
- [31] Direção-Geral das Atividades Económicas. *Elementos Fundamentais*. <https://www.dgae.gov.pt/licenciamentos-e-registos/rotulo-ecologico-da-ue/elementos-fundamentais.aspx>. Acedido a 16 dez 2021.
- [32] Despacho n.º 15 512/2006 dos Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação de 19 de Julho de 2006. *Diário da República n.º 138 – II série*. <https://files.dre.pt/2s/2006/07/138000000/1176411766.pdf>.
- [33] Comissão Europeia. (2001). *O rótulo ecológico europeu em síntese*. [https://ec.europa.eu/environment/archives/ecolabel/pdf/triptyque/versiona\\_pt.pdf](https://ec.europa.eu/environment/archives/ecolabel/pdf/triptyque/versiona_pt.pdf). Acedido a 09 jan 2022.
- [34] European Commission. *Environment: How to apply* <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/how-to-apply-for-eu-ecolabel.html>. Acedido a 06 mai 2022.
- [35] Direção-Geral das Atividades Económicas. *Como candidatar-se*. <https://www.dgae.gov.pt/licenciamentos-e-registos/rotulo-ecologico-da-ue/como-candidatar-se.aspx>. Acedido a 06 mai 2022.
- [36] European Commission. *Environment: Product groups and criteria* <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/products-groups-and-criteria.html>. Acedido a 27 set 2022.
- [37] European Commission. (2020). *EU Ecolabel Logo Guidelines*. [https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/Logo%20Guidelines\\_June%202020.pdf](https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/Logo%20Guidelines_June%202020.pdf). Acedido a 09 mai 2022.
- [38] European Commission. (2022). *Rótulo ecológico da UE* [https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/labels-markings/ecolabel/index\\_pt.htm#](https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/labels-markings/ecolabel/index_pt.htm#). Acedido a 09 mai 2022.
- [39] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2007). *Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos: Uma Abordagem sobre os Ensaio Físicos e Químicos* (2nd ed.). ANVISA. ISBN 978-85-88233-34-8
- [40] McNaught, A.D., Wilkinson, A. (1997). *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book* (2nd ed.). Wiley.
- [41] Webster, J.G. (1999). *Measurement, Instrumentation and Sensors*. CRC Press.

[42] ISO 10523:2012. (2012). *Water Quality – Determination of pH*. <https://www.iso.org/standard/51994.html>.

[43] CSA Educacional. (2020). *Matérias: Determinação de água pelo método de Karl Fischer*. <https://www.csaeducacional.com.br/materias/determinacao-de-agua-pelo-metodo-de-karl-fischer>.  
Acedido a 27 jun 2022.

[44] *Analisador de humidades: MS-70/MX-50/MF-50/ML-50*. A&D Company, Limited. [https://www.aandd.jp/products/weighing/multilingual\\_brochure/portuguese/msmxmfml\\_portuguese\\_867.pdf](https://www.aandd.jp/products/weighing/multilingual_brochure/portuguese/msmxmfml_portuguese_867.pdf) Acedido a 27 jun 2022.

[44] Decisão (UE) 2017/1217 da Comissão, de 23 de junho de 2017, que estabelece os critérios do rótulo ecológico da UE relativos a produtos para limpeza de superfícies duras. <http://data.europa.eu/eli/dec/2017/1217/oj>




**PLANO DE DESIGN E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS**
**Tempo Estabilidade do produto:**

Ensaio Físico-químicos	NA	Resultado	Critério aceitação	OK	NOK	Data	Rubrica	OBS
PH								
Viscosidade								
Densidade								
% Cloro ativo								
Aspeto								
Cor								
Aroma								

Ensaio de Eficácia	NA	Resultados/ Ensaio Internos	Resultados / Ensaio Externos
Capacidade de limpeza			
Capacidade espumante			
Capacidade abrillantadora			
Persistência do odor			
Odor agradável			
Agradável ao toque			
<b>Data / Rubrica:</b>	<b>OBS:</b>		

Tarefas	Resp.	Prazo	Realizado		
			Data	Rubrica	Evidências
Criação referência produto					
Definição das capacidades					
Pesquisa legislação					
Elaboração ficha técnica					
Elaboração ficha segurança					
Criação do código de barras					
Criação Rótulo					
Comunicação CIAV					
Elaboração Certificado Análise					

**Validação do Produto**

<b>Higiguima:</b>		<b>Rubrica:</b>		<b>Data:</b>	
<b>Ciente:</b>		<b>Nota encomenda:</b>		<b>Data:</b>	

**Documentos anexos, quando aplicável:**

Fichas Técnicas	Ed. 00	Ed. 01	Ed. 02	Ed. 03														
Fichas Dados Segurança	Ed. 00	Ed. 01	Ed. 02	Ed. 03														

Legislação:

Outros:

HG.062.06