



# **Desenvolvimento de um Desengraxante Biodegradável.**

**Bruno Miranda Nogueira**

**Projeto Final de Curso**

**Orientador:**

**Márcio Nele de Souza, D.Sc. DEQ/UFRJ**

**Julho de 2015**

# DESENVOLVIMENTO DE UM DESENGRAXANTE BIODEGRADÁVEL

*Bruno Miranda Nogueira*

Projeto de Final de Curso Submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado por:

---

Suely Pereira Freitas, D.Sc. DEQ/UFRJ

---

Carla Napoli Barbato, D.Sc. LMSCP/ COPPE-UFRJ

---

Jorge Guimarães França dos Santos Jr, D.Sc. Engepol/ COPPE-UFRJ

Orientado por:

---

Márcio Nele de Souza, D.Sc. DEQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2015

Nogueira, Bruno Miranda.

Desenvolvimento de um Desengraxante Biodegradável. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.  
xv, 107 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015

Orientadores: Márcio Nele de Souza.

1. Desengraxante. 2. Biodegradável. 3. d'limoneno. 4. Microemulsão. 5. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família por todo apoio e paciência nesta caminhada.

Ao meu orientador Marcio Nele de Souza pelos ensinamentos durante todos esses anos de trabalho.

A Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela sólida formação concedida.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

## **DESENVOLVIMENTO DE UM DESENGRAXANTE BIODEGRADÁVEL**

Bruno Miranda Nogueira  
Julho, 2015.

Orientador: Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Os desengraxantes mais utilizados, hoje em dia, são os alcalinos e os terpênicos, ambos aquosos. Os alcalinos, por ter um alto pH, podem causar graves problemas ao ecossistema; já os terpênicos provêm de solventes naturais e por isso são atóxicos, biodegradáveis e renováveis. Então, o objetivo deste trabalho é desenvolver um desengraxante biodegradável e terpênico, utilizando o solvente orgânico d'limoneno.

O princípio ativo do desengraxante é o tensoativo, que serve para diminuir a tensão superficial, facilitando a interação da água com as sujidades, além de muitas outras funções. Outros reagentes também são adicionados à formulação para auxiliar no processo de detergência, como coadjuvantes, solventes orgânicos, veículo, alcalinizantes e sequestrantes.

Através de pesquisa na literatura, foram encontradas várias fórmulas já prescritas. A partir da análise dessas fórmulas foram escolhidos os melhores reagentes, com base em vários critérios. Estipulou-se assim a composição inicial do desengraxante proposto. Com esta primeira formulação, foram feitos testes de desempenho e otimização na composição de vários reagentes até chegar ao produto de interesse. A função objetivo foi o poder desengraxante e a estabilidade da microemulsão formada.

A melhor fórmula desenvolvida apresentou poder desengraxante de 6,52% contra 4,17% de um desengraxante comercial (Reax). Essa fórmula também demonstrou extrema estabilidade termodinâmica com gotas médias da ordem 20nm, ou seja, houve a formação de microemulsão. O problema é que essa fórmula apresentou pH igual a 13, muito alto em relação aos requisitos impostos pelo projeto (pH entre 8 e 10). Testes com adição do acidulante ácido cítrico, elaborados com o objetivo de reduzir o pH, não foram bem sucedidos e houve a formação de precipitados ou formação de gel nas amostras testadas.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering.

## **DEVELOPMENT OF A BIODEGRADABLE DEGREASER**

Bruno Miranda Nogueira

July, 2015.

Orientador: Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

The degreasing most used today are the alkalines and terpenes, both aqueous. The alkalines have a high pH, so can cause serious problems to the ecosystem; then the terpenes comes from the natural solvents and therefore are nontoxic, biodegradable and renewable. So the aim of this work is to develop a biodegradable degreaser and terpenic, using the organic solvent d' limonene.

The active ingredient of the degreaser is used to reduce the surface tension, facilitating water interaction with dirt, and many other functions. Other reagents are also added to the formulation to aid the detergency process, as adjuvants, organic solvents, vehicle, alkalizing and sequestrants.

Through research in the literature, it was found several formulas already prescribed. From the analysis of these formulas the best reagents were chosen, based on several rules. It was stipulated thus the initial composition of the proposed degreaser. With this first formulation, performance testing and optimization were made in the composition of various reagents to reach the product of interest. The objective was the degreasing power and the stability of the microemulsion formed.

The best formula developed presented the degreasing power of 6.52% against 4.17% of a commercial degreaser (Reax). This formula also showed extreme thermodynamic stability with medium drops of the order 20nm, there was the formation of microemulsion. The problem is that this formula had pH of 13, very high in relation to the requirements imposed by the project (pH between 8 and 10). Tests with addition of citric acid, made with the aim of reducing the pH, were not successful and there was the formation of precipitates or formation of gel in the samples tested.

# ÍNDICE

<b>Capítulo I – Introdução</b> .....	1
I.1 – Tema .....	1
I.2 – Motivação .....	2
I.3 – Objetivo .....	3
I.4 – Desenvolvimento de produtos .....	3
I.5 – Estrutura do trabalho .....	7
<b>Capítulo II – Revisão bibliográfica</b> .....	9
II.1 – Tensão superficial (ou interfacial).....	9
II.2 – Tensoativos (surfactantes).....	12
II.2.1 – Definição .....	12
II.2.2 – Comportamento dos tensoativos nas superfícies e interfaces .....	13
II.2.3 – Concentração micelar crítica (CMC) .....	17
II.2.4 – Classificação de Tensoativos .....	19
II.2.4.1 – Tensoativos catiônicos .....	20
II.2.4.2 – Tensoativos aniônicos .....	20
II.2.4.3 – Tensoativos anfóteros .....	21
II.2.4.4 – Tensoativos não iônicos .....	21
II.3 – Emulsões e microemulsões .....	22
II.3.1 – Emulsões .....	22
II.3.2 – Microemulsões .....	28
II.3.3 – Produção de microemulsões.....	29
II.3.3.1 – CMC e temperatura Kraft .....	32
II.3.3.2 – HLB .....	32
II.3.3.3 – Razão de Winsor (RW) .....	33

II.3.3.4 – Diagrama das Fases .....	35
II.4 – Detergência .....	36
II.5 – Espumas .....	38
II.6 – Biodegradabilidade .....	39
<b>Capítulo III – Formulação .....</b>	<b>42</b>
III.1 – Introdução .....	42
III.2 – Fórmulas encontradas na literatura .....	43
III.3 – Funções ... ..	46
III.4 – Escolha dos Reagentes .....	50
III.4.1 – Veículo .....	50
III.4.2 – Tensoativos .....	51
III.4.3 – Solvente Orgânico .....	54
III.4.4 – Coadjuvantes .....	54
III.4.5 – Sequestrantes .....	55
III.4.6 – Controladores de pH .....	57
III.5 – Reagentes Selecionados .....	58
III.6 – Problemas de Formulação .....	59
<b>Capítulo IV – Parte experimental .....</b>	<b>61</b>
IV.1 – Poder desengraxante (teste de desempenho).....	61
IV.1.1 – Materiais.....	61
IV.1.2 – Metodologia .....	62
IV.1.3 – Resultados .....	64
IV.1.3.1 – Etapa de secagem 1 (retirada de voláteis da graxa).....	64
IV.1.3.2 – Etapa de secagem 2 (retirada de água residual).....	66
IV.1.3.3 – Poder desengraxante.....	67



IV.2 – Metodologia de produção do desengraxante.....	69
IV.2.1 – Materiais.....	70
IV.2.2 – Metodologia de preparo da emulsão / microemulsão .....	71
IV.2.3 – Resultados .....	71
IV.2.3.1 – Distribuição de Tamanho de Gota.....	72
IV.2.3.2 – Poder desengraxante.....	74
IV.3 – Razão de Tensoativos .....	76
IV.3.1 – Introdução .....	76
IV.3.2 – Resultados .....	78
IV.3.2.1 – pH .....	78
IV.3.2.2 – Análise Sensorial.....	78
IV.3.2.3 – Distribuição de Tamanho de Gota.....	80
IV.3.2.4 – Poder desengraxante.....	82
IV.4 – Aperfeiçoamento da composição de coadjuvantes (metassilicato de sódio e silicato de sódio) .....	86
IV.4.1 – Introdução .....	86
IV.4.2 – Resultados .....	87
IV.4.2.1 – pH .....	87
IV.4.2.2 – Distribuição de Tamanho de Gota.....	88
IV.4.2.3 – Poder desengraxante.....	90
IV.5 – Correção de pH .....	92
IV.5.1 – Introdução .....	92
IV.5.2 – Resultados .....	93
IV.5.2.1 – Variação de pH x Peso de solução de ácido cítrico.....	93
IV.5.2.2 – Distribuição de Tamanho de Partícula .....	94
IV.5.2.3 – Poder Desengraxante.....	95

<b>Capítulo V – Discussões e Conclusões</b> .....	96
V.1 – Discussão, Comparação e Conclusão .....	96
V.2 – Considerações Finais e Sugestões .....	98
<b>Capítulo VI – Referências</b> .....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Balanço de forças na superfície entre dois meios (ar e água) .....	9
Figura II.2 – Variação da tensão superficial da água com a temperatura.....	10
Figura II.3 – Balanço de forças mostrando a forma arredondada das gotas de água .....	11
Figura II.4 – Gráfico mostrando a influência de aditivos sobre a tensão superficial .....	11
Figura II.5 – Representação em barra de uma molécula de tensoativo .....	12
Figura II.6 – Orientação dos tensoativos na superfície água-ar .....	13
Figura II.7 – Orientação inicial dos tensoativos no sistema água, óleo e tensoativos....	15
Figura II.8 – Orientação dos tensoativos no sistema água, óleo e tensoativos.....	16
Figura II.9 – Micela formada em solução aquosa .....	16
Figura II.10 – Formação de micelas de tensoativos no sistema água e óleo .....	17
Figura II.11 – Gráficos elaborados para determinação da CMC .....	19
Figura II.12 – Representação em barra de um tensoativo catiônico em solução.....	20
Figura II.13 – Representação em barra de um tensoativo aniônico em solução .....	20
Figura II.14 – Representação de um tensoativo anfótero .....	21
Figura II.15 – Representação de um tensoativo não iônico.....	22
Figura II.16 – Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização de emulsão .....	24
Figura II.17 – Ilustração de uma emulsão O/A (esquerda) e A/O (direita).....	25
Figura II.18 – Representação da dupla camada elétrica formada por tensoativos aniônicos .....	26
Figura II.19 – Representação do impedimento estérico formado pelos tensoativos não iônicos .....	26

Figura II.20 – Ilustração do problema de espaços existentes .....	27
Figura II.21 – Tipos de microemulsões mais conhecidas.....	30
Figura II.22 – Tipos de sistemas Winsor .....	34
Figura II.23 – Diagrama de fases pseudo ternária de um sistema composto por água, óleo, tensoativos e cotensoativos .....	35
Figura II.24 – Ilustração das fases do processo de detergência .....	37
Figura II.25 – Ilustração do processo de formação de espuma .....	38
Figura II.26 – Tensoativo biodegradável (cadeia carbônica linear) .....	41
Figura II.27 – Tensoativo não biodegradável (cadeia carbônica ramificada) .....	41
Figura IV.1 – Placas de vidro preparadas para teste de desempenho .....	62
Figura IV.2 – Média de queda de massa (em relação a $t=0$ ) em função do tempo na estufa .....	65
Figura IV.3 – Foto do desengraxante logo após sua produção (à esquerda) e depois de 3 dias de estabilização (à direita) .....	72
Figura IV.4 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 1 .....	72
Figura IV.5 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 2 .....	73
Figura IV.6 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 3 .....	73
Figura IV.7 – Análises de tamanho de gota de todas as três réplicas (seis curvas sobrepostas) .....	74
Figura IV.8 – Gráfico de poder desengraxante “versus” réplica.....	76
Figura IV.9 – Fotografia dos cinco desengraxantes no instante seguinte a suas produções .....	79
Figura IV.10 – Fotografia dos cinco desengraxantes após 3 dias de estabilização .....	79
Figura IV.11 – Fotografia dos cinco desengraxantes após 10 dias de estabilização .....	80

Figura IV.12 – Resultado de tamanho de gota para formulação 1, após 10 dias de estabilização .....	80
Figura IV.13 – Resultado de tamanho de gota para formulação 2, após 10 dias de estabilização .....	81
Figura IV.14 – Resultado de tamanho de gota para formulação 3, após 10 dias de estabilização .....	81
Figura IV.15 – Resultado de tamanho de gota para formulação 4, após 10 dias de estabilização .....	81
Figura IV.16 – Resultado de tamanho de gota para formulação 5, após 10 dias de estabilização .....	82
Figura IV.17 – Gráfico de poder desengraxante por teste .....	85
Figura IV.18 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 6 .....	88
Figura IV.19 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 7 .....	88
Figura IV.20 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 8 .....	89
Figura IV.21 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 1 .....	89
Figura IV.22 – Gráfico de poder desengraxante por teste .....	91
Figura IV.23 – Gráfico de redução de pH x Massa de solução de ácido cítrico, para formulação 8 e formulação 1 .....	93
Figura IV.24 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 8 com ácido cítrico .....	94

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Variação da tensão superficial com o aumento da concentração de tensoativos .....	14
Tabela II.2 – Tabela comparativa entre emulsões e microemulsões .....	29
Tabela II.3 – HLB requeridos em diversas aplicações .....	33
Tabela III.1 – Formulações alcalinas encontradas na literatura .....	44
Tabela III.2 – Formulações terpênicas encontradas na literatura .....	45
Tabela III.3 – Funções e faixa de composições .....	46
Tabela III.4 – Composição inicial do desengraxante que será produzido .....	59
Tabela IV.1 – Queda de massa em relação a $t=0$ (em porcentagem) por tempo de estufa .....	64
Tabela IV.2 – Média da queda de massa (em relação a $t=0$ ) em função do tempo na estufa .....	65
Tabela IV.3 – Queda de massa (g) (em relação a $t=0$ ) por tempo de estufa, para teste 1 .....	66
Tabela IV.4 – Queda de massa (g) (em relação a $t=0$ ) por tempo de estufa, para teste 2 .....	67
Tabela IV.5 – Poder desengraxante para as placas do teste 1 .....	68
Tabela IV.6 – Poder desengraxante para as placas do teste 2 .....	68
Tabela IV.7 – Média do poder desengraxante, desvio padrão e erro para os testes 1 e 2 .....	68
Tabela IV.8 – Composição dos testes feitos para validação da metodologia .....	70
Tabela IV.9 – Valores de poder desengraxante para a réplica 1 .....	74
Tabela IV.10 – Valores de poder desengraxante para a réplica 2 .....	75

Tabela IV.11 – Valores de poder desengraxante para a réplica 3 .....	75
Tabela IV.12 – Média, desvio padrão e erro para as três réplicas .....	75
Tabela IV.13 – Composição dos testes realizados para determinação da melhor razão de tensoativos .....	78
Tabela IV.14 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 1 .....	83
Tabela IV.15 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 2 .....	83
Tabela IV.16 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 3 .....	83
Tabela IV.17 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 4 .....	84
Tabela IV.18 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 5 .....	84
Tabela IV.19 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante dos testes com formulação 1 a 5 .....	84
Tabela IV.20 – Composições dos testes elaborados .....	87
Tabela IV.21 – Poder desengraxante para as placas da formulação 6 .....	90
Tabela IV.22 – Poder desengraxante para as placas da formulação 7 .....	90
Tabela IV.23 – Poder desengraxante para as placas da formulação 8 .....	91
Tabela IV.24 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante para as formulações 6, 7, 8 e 1 .....	91
Tabela IV.25 – Composições dos testes elaborados .....	92
Tabela IV.26 – Poder desengraxante para formulação 8 com ácido cítrico .....	95
Tabela IV.27 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante para formulação 8 + Ácido Cítrico .....	95
Tabela V.1 – Custo para 1 Kg do produto desenvolvido, utilizando d’limoneno PA .....	97
Tabela V.2 – Custo para 1 Kg do produto desenvolvido, utilizando d’limoneno grau técnico .....	97

# Capítulo I – Introdução

## I.1 – Tema

O desengraxante (ou desengordurante) é uma emulsão ou microemulsão que possui propriedades de limpeza e é utilizado para retirar sujidades tais como óleos, graxas, ceras e gorduras. Os desengraxantes têm como princípio ativo os tensoativos que servem para diminuir a tensão superficial entre dois líquidos. Dessa forma, o tensoativo facilita a remoção de partículas de gordura e ainda auxilia na formação de espumas. O desengraxante, ainda, possui outras matérias-primas que vão auxiliar na limpeza e na proteção da superfície como, por exemplo, solventes orgânicos, veículo (água), alcalinizantes, sequestrantes e inibidores de corrosão.

Comparando o desengraxante com outro produto de limpeza, um detergente, por exemplo, pode-se observar que a diferença entre eles é que a ação do detergente é mais branda e possui aplicações mais generalizadas, enquanto o desengraxante tem ação mais agressiva e é utilizado em aplicações mais específicas (Site Amisa Química). Este último pode ser utilizado para limpeza de peças antes da galvanoplastia, antes de pinturas e em vários outros processos industriais (Ponte, 2011).

Os desengraxantes comerciais, hoje em dia, são produzidos a partir de diversas fontes de matérias-primas como biomateriais, materiais sintéticos, biodegradáveis, renováveis, etc. Os solventes mais usados são os solventes clorados, solventes aromáticos e querosene (Site Homy Indústria); porém, esses solventes são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

Alguns solventes clorados podem causar danos à camada de ozônio e ainda podem ser cancerígenos; por isso, alguns órgãos já começaram a impor restrições ao uso, comércio e descarte dessas substâncias (Bergamaschi, 2010). Alguns tensoativos também não podem ser descartados em corpos hídricos sem nenhum tratamento, pois são tóxicos para os animais, ecossistemas, seres humanos e podem ainda aumentar a difusão de outros contaminantes ambientais.

Como solução para os problemas encontrados, esses tipos de solventes e tensoativos estão sendo substituídos. A maioria dos desengraxantes agora é aquoso, destacando-se o desengraxante alcalino e o desengraxante terpênico. O primeiro provém de compostos



alcalinos, possui pH bastante alto e ainda emite um vapor tóxico quando aquecido, podendo causar queimaduras graves nos operadores (Yamanaka, 2013); logo, se esse efluente não for corretamente tratado, o ecossistema também sofrerá consequências.

Já o desengraxante terpênico, provém de solventes terpênicos, ou seja, derivam de óleos naturais extraídos de frutas cítricas como, por exemplo, o limão, a lima e a laranja. Além disso, são menos nocivos, pois não existem indícios ou relatos no qual os terpênicos apresentem toxicidade ou ação carcinogênica em humanos (Bergamaschi, 2010). Esses desengraxantes também trabalham muito bem a temperatura ambiente, acabando com a possibilidade de queimaduras pelos operadores (Whirpoll, 2009).

Em suma, os desengraxantes terpênicos também são conhecidos como desengraxantes verdes já que esses solventes são biodegradáveis, renováveis, pouco tóxico em baixas concentrações e ainda possuem um odor agradável e suave.

## **I.2 – Motivação**

Tendo em vista essa busca por produtos cada vez menos nocivos ao meio ambiente, é clara a necessidade de se desenvolver um desengraxante que utilize compostos mais naturais, que se decomponha mais facilmente na natureza e minimizem os riscos de poluição ambiental. Desse modo, como primeira ideia, procurou-se empregar o solvente terpênico na produção de um desengordurante biodegradável. A escolha do d'limoneno foi providencial, tendo em vista que o Brasil é um dos maiores produtores de laranja do mundo.

Desse modo, é notória a produção de d'limoneno no país. A extração de suco de laranja gera um grande volume de resíduos sólidos (cascas, sementes e bagaços). Antigamente, esses insumos eram descartados, usados como fonte de energia térmica ou como ração animal, por ser rico em açúcares, celulose, pectina e outros. Porém, com a descoberta do óleo essencial d'limoneno, que possui um valor comercial muito mais alto, houve uma valorização dos subprodutos produzidos por essas indústrias. (REZZADORI, 2009).

Segundo os dados do *United States Department of Agriculture* (USDA, 2012), o Brasil é responsável por 38% da produção mundial de laranja (19,1 milhões de toneladas), sendo

61% da produção mundial de suco de laranja (1,33 milhão de toneladas), exportando 98% da sua produção, com participação de 86% do mercado mundial.

Escolhido o solvente, pensa-se em outros reagentes que, além de biodegradáveis, também possam juntos mostrar um efeito sinérgico agregando poder de limpeza ao desengraxante.

Por último, tem-se a questão do preço. A biodegradabilidade e a funcionalidade devem estar aliadas ao baixo custo do produto final.

### **I.3 – Objetivo**

O objetivo é desenvolver um desengraxante capaz de retirar graxas, ceras e gorduras, que seja biodegradável, se possível renovável, que tenha odor suave e que não apresente nenhum efeito adverso à saúde humana e nem ao meio ambiente. Além disso, que tenha poder desengraxante e preço competitivo com os produtos concorrentes já existentes no mercado.

### **I.4 – Desenvolvimento de Produtos**

A atual competição entre as empresas por mais espaço no mercado acaba exigindo um constante processo de inovação e aperfeiçoamento dos produtos oferecidos. Diante desse fato, as empresas precisam criar metodologias para que a gestão e o desenvolvimento de produtos ocorram de forma estruturada visando à diminuição do tempo de elaboração de um novo processo ou melhoramento de um antigo.

Dessa maneira, a gestão do desenvolvimento de produto (inovação) é muito mais do que ter boas ideias, ela é um conjunto de atividades que exige um processo bem estruturado e que envolve quase todos os departamentos da empresa. O objetivo dessa gestão é identificar a transformação e as necessidades do mercado, e elaborar produtos ou serviços economicamente viáveis (Costa, 2011).

As inovações nos produtos podem ocorrer em vários ramos como moda ou design, tecnologia inovadora e/ou matérias-primas diferentes. A concepção da ideia do que deve ser

produzido é elaborada através de percepções nas ações de marketing e pesquisas de opinião pública feitas com os clientes em potencial da empresa. Após essa percepção, faz-se um estudo crítico sobre a tecnologia de produção, tempo de desenvolvimento do produto, custo total da implantação, lucro e tempo de retorno do investimento para saber se há viabilidade econômica. Caso seja viável, o projeto é autorizado. Caso não seja viável, o projeto é abortado. (Costa, 2010).

Para que o desenvolvimento do produto ocorra de forma organizada, dividimos sua elaboração em várias etapas descritas abaixo:

### **Etapa 1:** identificação do novo produto

Setor de marketing, pesquisas e vendas interceptam as deficiências do mercado e as novas exigências dos clientes em potencial e solicitam ao comitê técnico da empresa a produção de um produto que atenda essas concepções.

### **Etapa 2:** avaliação do comitê técnico

Nessa etapa a solicitação é avaliada pelo comitê técnico (presidente da empresa, diretor de P&D, área de vendas, financeiro e marketing). Essa avaliação procura verificar se o produto segue a política de produtos da empresa e faz uma análise sobre o potencial de vendas e potencial financeiro do produto para a empresa. Se o comitê decidir que o produto é inviável, o projeto é abortado. Caso o produto seja aprovado pelo comitê técnico, esse irá para a etapa 3;

### **Etapa 3:** estudo prévio de viabilização técnica do projeto

Nessa etapa é feito um estudo superficial de quais equipamentos, tecnologias, processos e reagentes serão usados na produção com o objetivo de estimar o valor do investimento para implantação do projeto. É feito também um cronograma financeiro do projeto.

#### **Etapa 4:** criação da fórmula do produto

Trata-se de uma etapa de pesquisa científica que é normalmente elaborada pelos engenheiros, químicos e técnicos da empresa. Primeiramente é feita uma revisão bibliográfica de matérias relacionadas ao tema, para saber minuciosamente o que pode afetar a formulação e os processos do produto. Em seguida é analisada a formulação, identificando qual a função de cada reagente, quais aditivos serão necessários e quais as influências dos ingredientes sobre as características físico-químicas e sensoriais do produto. Nessa etapa já temos uma prévia da composição da fórmula.

#### **Etapa 5:** processos de produção

Essa é uma das etapas mais críticas na concepção do produto. Essa etapa começa com a elaboração de metodologias para todos os testes de desempenho necessários, esses testes precisam ser validados e seus erros precisam ser conhecidos, para garantir que análises futuras possam ser comparadas.

É também nessa etapa que é criada a metodologia de preparo do produto. Por fim são feitos alguns ensaios de laboratório adicionais e um planejamento experimental para otimização da composição final do produto.

#### **Etapa 6:** caracterização do produto

São feitas análises para identificar as propriedades físico-químicas do produto. Essas propriedades são importantes tanto para elaboração do projeto industrial, quanto para saber se o produto está dentro das especificações estipuladas pela Anvisa e pelos órgãos de fiscalização ambiental.

#### **Etapa 7:** comparação do produto

São feitas comparações de desempenho (utilizando o teste de desempenho elaborado na etapa 5) entre o produto gerado e os produtos comerciais líderes do seguimento, com o objetivo de saber se o produto apresenta competitividade no mercado.

### **Etapa 8:** produção em escala piloto

O produto começa a ser produzido em escala piloto. A partir dessa planta, podemos estimar os custos de produção, estimar o preço e a porcentagem de lucro com base no preço de mercado.

### **Etapa 9:** avaliação econômica detalhada

É feito um estudo identificando todo o balanço financeiro da empresa com a implantação desse produto. É feita uma estimativa de todos os custos como, por exemplo, custos de investimento na planta industrial, contratação de pessoal especializado, custos operacionais, custos com matéria-prima, custos com marketing e outros. É feito também estimativas de venda, margem de lucro com o produto principal, margem de lucro com os subprodutos, etc. Com todas essas informações, analisa-se o tempo de retorno do capital empregado e avalia-se se esse projeto possui viabilidade econômica para implantação em escala industrial. Caso o produto seja aprovado, ele passará para a etapa 10.

### **Etapa 10:** registros e autorizações

Nessa etapa, busca-se regularizar o produto e obter os registros nos órgãos competentes, como Anvisa, Inmetro e órgãos ambientais.

### **Etapa 11:** identificação de fornecedores

Realiza-se a seleção e quantificação dos fornecedores de matérias-primas. Essa seleção é feita com base no preço mais competitivo, idoneidade, reputação do fornecedor no mercado e disponibilidade da matéria-prima por parte desse fornecedor em âmbito regional, nacional e internacional.

### **Etapa 12:** embalagem

Efetua-se o projeto da embalagem e rótulo do produto, aliando as funções básicas das embalagens ao design, layout e marketing do produto. Essa etapa normalmente é realizada

pela equipe de marketing, seguindo padrões pré-estabelecidos pela equipe de apoio técnico da empresa.

### **Etapa 13:** produção industrial

São feitas padronizações na produção industrial. Em alguns casos é necessário fazer adaptações de processos industriais ao novo produto.

### **Etapa 14:** controle de qualidade

Cria-se uma equipe para efetuar o monitoramento e controle da qualidade. Essa equipe realiza ensaios periódicos para avaliar se o padrão do produto gerado está sendo mantido ao longo do ciclo contínuo.

### **Etapa 15:** lançamento do produto no mercado

Em suma, a concepção de um novo produto no mercado é composta por essas 15 etapas; porém, como neste trabalho estamos tratando de um projeto final de engenharia química, só serão efetuadas as etapas 4 a 7.

## **I.5 – Estrutura do Trabalho**

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos. Neste primeiro foi feita a introdução. No capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica, mostrando detalhadamente como cada matéria discutida será importante para o andamento do trabalho.

No capítulo 3 será discutida a escolha dos reagentes, serão enumeradas todas as funções importantes para o desengraxante e também todas as possibilidades de formulação com as discussões na escolha de cada reagente.

No capítulo 4 será mostrado o passo a passo de toda a parte experimental elaborada com uma discussão minuciosa dos resultados parciais.

O capítulo 5 mostrará a discussão dos resultados finais, uma breve análise econômica para se chegar ao preço do produto, identificando se o poder desengraxante e o preço final do produto são competitivos ou não. Também será feita a conclusão, considerações finais e será enumerado as próximas etapas para o futuro do projeto. O capítulo 6 enumera todas as referências utilizadas ao longo do texto.

## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

### II.1 – Tensão superficial (ou interfacial)

A tensão superficial (ou tensão interfacial) é um fenômeno que ocorre na interface entre dois meios. Ela é causada pelo balanço de forças na superfície e faz com que a camada superficial de um líquido se molde e comece a se comportar como uma membrana elástica, sendo mais resistente a perturbações moleculares.

Este fenômeno é proveniente da diferença entre as forças de interação (intermoleculares) entre dois meios. A Figura II.1 mostra que, quando uma molécula que está no interior do líquido (água) é analisada, ela sofre atração de outras moléculas de água por todos os seus lados (por ligações de hidrogênio) e, então, essas forças se anulam. Já quando se analisam as moléculas de água que estão na superfície, estas sofrem atração das moléculas de água que estão dos lados e no interior do líquido; porém, como as moléculas de ar estão tão separadas umas das outras, seu efeito sobre as moléculas de água na superfície podem ser desprezados. Com isso, a resultante de força é para baixo.

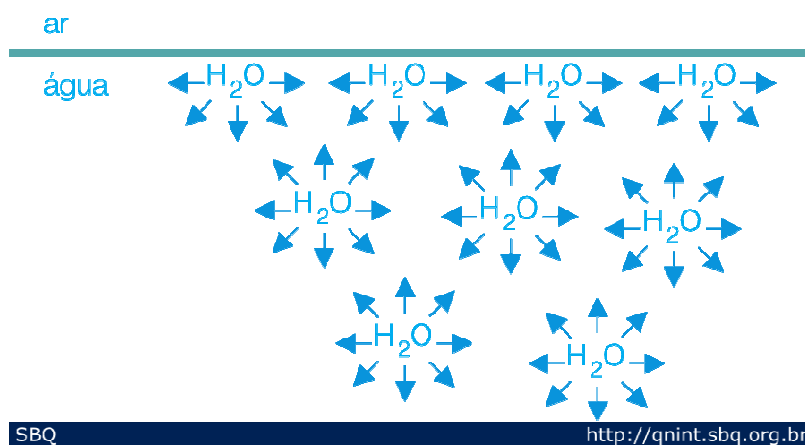


Figura II.1 – Balanço de forças na superfície entre dois meios (ar e água).

Fonte: Gugliotti, 2002.

Dessa forma, essa resultante faz com que as moléculas da superfície da água possuam energia potencial maior que as moléculas do interior do fluido. Isso causa uma contração do líquido que tende a se estabilizar com a menor energia possível. A configuração mais estável



é aquela na qual a superfície externa tenha a menor área; então, existe uma força que faz com que a superfície livre de um líquido reduza sua área. Essa força é chamada de tensão superficial: ela é característica de cada fluido e de cada temperatura. Normalmente a tensão decresce com o aumento da temperatura, como é mostrado na Figura II.2.

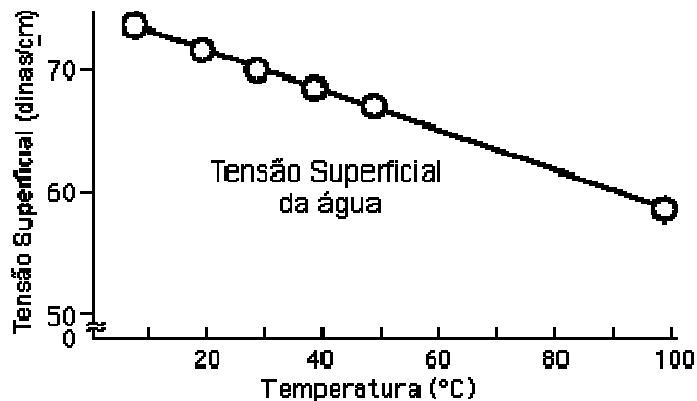


Figura II.2 – Variação da tensão superficial da água com a temperatura.

Fonte: <http://www.bertolo.pro.br/Biofísica/Fluidos/surten.htm>

A superfície é reduzida à menor área possível, elas formam uma espécie de concavidade. Essa concavidade é normalmente chamada de menisco e é comparada a uma membrana elástica, pois possui certa resistência a perturbações.

Essa resistência é responsável pela explicação de várias questões comportamentais que ocorrem na natureza como, por exemplo, o fato de pequenos objetos, cliques e até mesmo insetos permanecerem sobre a superfície da água (quando colocados de forma delicada), sem afundar, mesmo possuindo uma densidade muito superior do que a mesma.

A tensão superficial também explica a formação de duas fases em uma solução de duas substâncias que não se misturam. Até mesmo a forma das gotas pode ser explicada por esse fenômeno, pois a superfície tende a diminuir a sua área, e a forma espacial que tem a menor área é a esfera. Logo, as gotas de água tendem a formar esferas, como mostra a Figura II.3.

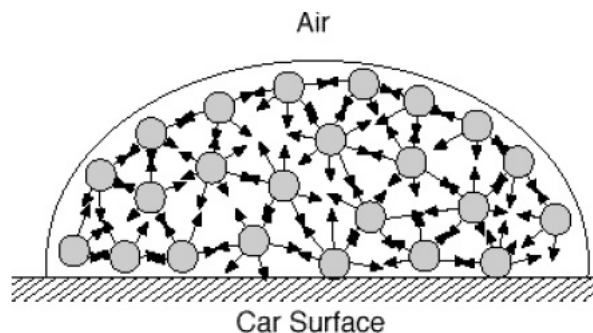


Figura II.3 – Balanço de forças mostrando a forma arredondada das gotas de água.

Fonte: <http://www.tri-iso.com/>

A tensão superficial é normalmente representada pela letra grega  $\gamma$  e expressa em força por unidade de comprimento (ou energia por unidade de área). Entre todos os fluídos, o de maior tensão superficial é a água e seu valor é  $72,8 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  na temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Esses valores de tensão podem ser medidos de várias formas. A forma mais comum e mais precisa é utilizando equipamentos chamados de tensiômetros.

Alguns aditivos modificam fortemente a tensão superficial dos líquidos, pode-se observar que a Figura II.4 ilustra a influência de diferentes aditivos na tensão superficial da água.

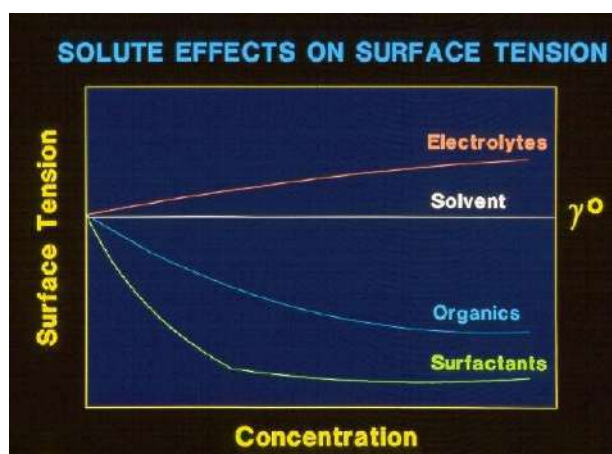


Figura II.4 – Gráfico mostrando a influência de aditivos sobre a tensão superficial.

Fonte: <http://www.seara.ufc.br/>

No processo de limpeza, a água é utilizada como veículo, porém como ela tem um alto valor de tensão superficial, acaba não interagindo bem com as sujidades. Como a água não apresenta boa molhabilidade, então há necessidade de alguns aditivos que diminuam a tensão da superfície da água para facilitar o seu espalhamento, promovendo, assim, um contato mais íntimo com a superfície a ser limpa. Os aditivos mais indicados são os surfactantes (ou tensoativos) que diminuem drasticamente a tensão, por reduzirem as forças de coesão entre as moléculas do líquido.

## II.2 – Tensoativos (surfactantes)

### II.2.1 – Definição

Os tensoativos (ou surfactantes) podem ser moléculas orgânicas ou organometálicas, sintéticas ou naturais. Essas substâncias são anfifílicas, ou seja, apresentam regiões distintas: de um lado está o grupo hidrofílico (possui afinidade com a água) e de outro está o grupo hidrofóbico (não possui afinidade com água, mas sim afinidade com moléculas apolares). O grupo hidrofílico é normalmente chamado de *cabeça polar* enquanto o grupo hidrofóbico é chamado de *cauda apolar*; dessa forma, essa molécula possui ao mesmo tempo afinidade com água (polar) e afinidade com substâncias orgânicas, como, por exemplo, solventes orgânicos, graxas, ceras, gorduras e óleos (apolares).

Os tensoativos normalmente são representados por uma barra, com uma cabeça polar (hidrofílica) e uma calda apolar (hidrofóbica), assim como a da Figura II.5:

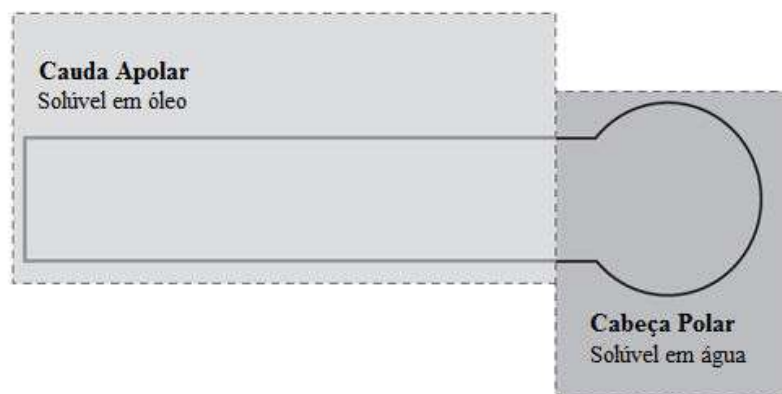


Figura II.5 – Representação em barra de uma molécula de tensoativo  
Fonte: adaptado de Daltin, 2011.

A palavra surfactante deriva da expressão em inglês *surface active agent*, que significa agente de atividade superficial. Os surfactantes apresentam capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. O termo *interface* indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo *superfície* indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar.

## II.2.2 – Comportamento dos tensoativos nas superfícies e interfaces

Para analisar completamente o comportamento dos tensoativos em cada interface e/ou superfície nos quais eles atuam, serão explorados dois exemplos. No primeiro exemplo, será analisado o comportamento dos tensoativos em uma solução de água e tensoativos. No segundo exemplo, será analisado o comportamento do tensoativo em um sistema formado por duas fases, em que se encontram água, óleo e tensoativos.

No primeiro exemplo, quando é adicionado um pouco de surfactante na água, esse surfactante tem como melhor opção de estabilidade a superfície água-ar ou a interface líquido-sólido. Isso ocorre porque o grupo que tem afinidade pela água (cabeça polar) tende a ficar na solução aquosa, porém o grupo que tem afinidade com apolares (cauda apolar) tende a repelir a água, buscando as paredes do béquer e/ou o ar que são menos polares. Assim, essas duas interfaces são preenchidas quase que ao mesmo tempo.

Então, analisando a superfície água-ar para esse sistema, no equilíbrio, a orientação do tensoativo que apresenta a menor energia possível é a mostrada na Figura II.6, com a cabeça polar ligada à água e com a cauda apolar ligada ao ar.

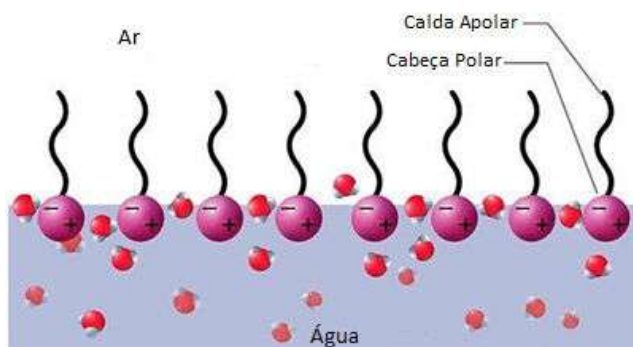


Figura II.6 – Orientação dos tensoativos na superfície água-ar  
Fonte: Site SBQ (adaptado)

Isso mostra que um tensoativo está sempre mais estabilizado quando se encontra em uma superfície ou interface, pois eles possuem grupos que interagem com dois meios diferentes. É nessas interfaces que o tensoativo age.

No primeiro exemplo, essa orientação do tensoativo na superfície água-ar modifica as propriedades de superfície da água. A tensão superficial da água é alta em virtude das forças de atração entre as moléculas, contudo, quando o tensoativo está presente nessa superfície, ele provoca uma separação nas moléculas de água. Assim, as moléculas de água têm novos vizinhos pelos quais não têm tanta atração, isso reduz as forças de atração e conseqüentemente diminui a tensão superficial da água. Quanto mais moléculas de tensoativo estiverem na superfície, mais a tensão superficial irá diminuir. No entanto, essa redução é limitada pelo limite máximo de moléculas de tensoativos que podem ocupar essa superfície. Esse limite máximo é função da estrutura do tensoativo e de suas cargas. A magnitude da redução de tensão superficial também é característica de cada tensoativo.

Na Tabela II.1 é mostrado como a tensão superficial varia com a concentração de tensoativo utilizado. Nesse exemplo foi utilizado o tensoativo ácido sulfônico (mais conhecido como LAS). Percebe-se que a tensão superficial é muito afetada pelo tensoativo, uma porcentagem de apenas 0,001% já é capaz de diminuir a tensão superficial para menos da metade do valor inicial.

Tabela II.1 – Variação da tensão superficial com o aumento da concentração de tensoativos.

<b>Concentração de Tensoativos (%)</b>	<b>Tensão Superficial (dinas/cm)</b>
0,000%	72,80
0,001%	31,10
0,010%	28,90
0,100%	28,70
1,000%	28,80

Fonte: <http://www.dequi.eel.usp.br>

No exemplo, no qual há um sistema de duas fases, contendo água, óleo e tensoativos. Nesse segundo exemplo, o comportamento dos tensoativos se altera um pouco. Os tensoativos têm como sua primeira opção de estabilidade a interface água-óleo, ou seja, primeiramente irão ocupar toda esta área antes de começar a ir para sua segunda opção de estabilidade. Essa segunda opção poderá ser tanto a superfície líquido-ar, quanto a interface líquido-sólido.

Portanto, quando se coloca um pouco de tensoativos neste sistema água e óleo, os tensoativos inicialmente irão ocupar a interface água-óleo, e quando essa estiver completamente sem espaços, as outras moléculas de tensoativos irão procurar sua segunda opção de estabilidade. A Figura II.7 ilustra um sistema água e óleo com baixa concentração de tensoativos, no qual é mostrado o início de orientação dos mesmos.

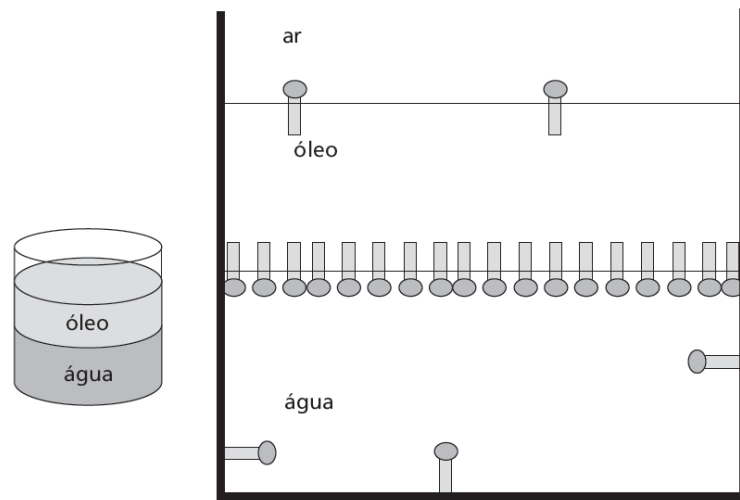


Figura II.7 – Orientação inicial dos tensoativos no sistema água, óleo e tensoativos.  
Fonte: Daltin, 2011.

Se a adição de tensoativos é continuada, os tensoativos adicionados só possuirão a superfície líquido-ar e as interfaces líquido-sólido para se estabilizarem. Essas regiões serão logo preenchidas devido à pequena área disponível em relação ao número de moléculas de tensoativo. Alguns surfactantes não terão mais lugar para se estabilizarem e ficarão livres na solução. Neste momento, o sistema se encontra saturado: a partir desse ponto a tensão superficial não diminui, mesmo aumentando a quantidade de tensoativos. Uma ilustração desse momento é mostrada na Figura II.8.

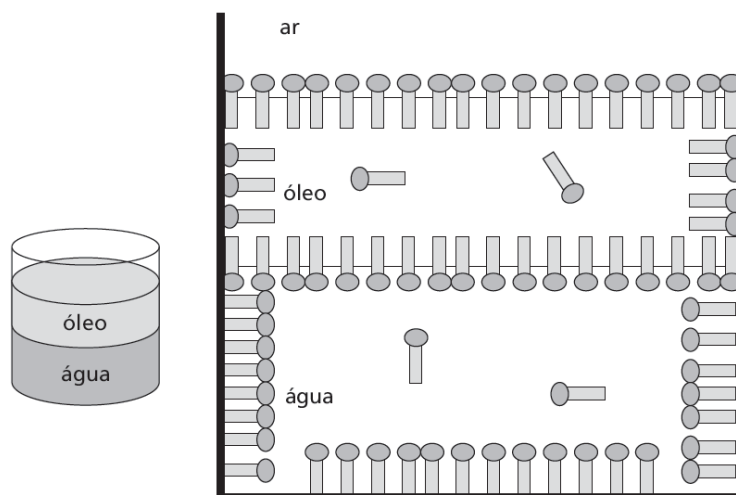


Figura II.8 – Orientação dos tensoativos no sistema água, óleo e tensoativos.  
 Fonte: Daltin, 2011.

Se houver continuação na adição de tensoativos, a concentração de tensoativos livres, tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa, irá aumentar. Esses tensoativos livres apresentam uma estabilidade parcial. Desse modo, quando eles se encontram dentro da solução, os grupos que não têm afinidade pelo meio, mas apresentam afinidade entre si, tendem a se agruparem gerando uma estrutura organizada tridimensional. Essa estrutura organizada é chamada de micelas e pode reunir entre 60 e 100 moléculas de tensoativo. Na Figura II.9 pode ser vista uma micela tridimensional formada em uma solução aquosa. (Daltin, 2011).

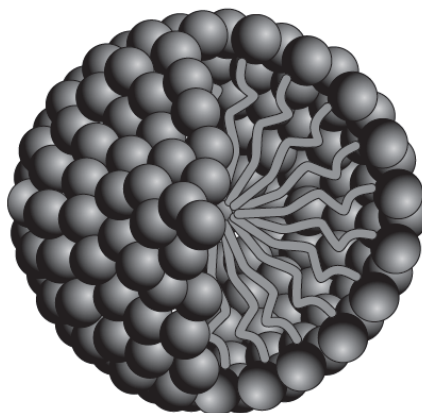


Figura II.9 – Micela formada em solução aquosa  
 Fonte: Daltin, 2011.

As micelas expõem os grupos que têm afinidade pelo meio e protegem os grupos que não têm afinidade pelo meio. Dessa forma, as micelas apresentam uma estabilidade muito maior que os tensoativos livres em solução. Nesse segundo exemplo (sistema água e óleo), as micelas são formadas tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa, como pode ser ilustrado na Figura II.10.

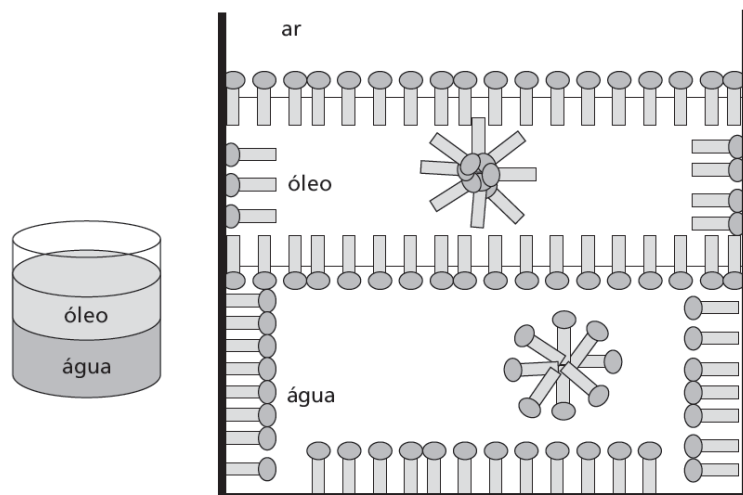


Figura II.10 – Formação de micelas de tensoativos no sistema água e óleo.

Fonte: Daltin, 2011.

A figura II.10 mostra a diferença entre as micelas formadas nas diferentes soluções. As micelas formadas na solução aquosa apresentam o grupo hidrofílico (cabeças polares), formando a parte externa (polar), enquanto seu núcleo é formado pelos grupos hidrofóbicos (apolares). Na solução orgânica ocorre o inverso: os grupos hidrofílicos polares formam o núcleo da micela e a superfície externa é formada pelos grupos hidrofóbicos apolares.

### II.2.3 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

As micelas são mais estáveis do que tensoativos livres em solução, porém menos estáveis do que as outras três opções de interfaces (líquido-líquido, líquido-ar e líquido-sólido). Sendo assim as micelas só são formadas após todas as áreas das interfaces serem cobertas. A formação de micelas é a 3ª opção de estabilidade para os tensoativos. Essa concentração mínima de tensoativos, capaz de iniciar a formação de micelas, é chamada de concentração micelar crítica – CMC (Daltin, 2011).



A CMC varia de um tensoativo para outro, pois ela é uma propriedade intrínseca e característica físico-química do tensoativo. Ela depende fortemente da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia, iônico ou não iônico, etc.) e das condições do meio (temperatura e concentração eletrolítica) (Daltin, 2011).

Eletrólitos são todas as substâncias que se dissociam ou se ionizam, gerando íons positivos e negativos na solução, e assim tornando esta solução uma condutora de eletricidade. Em geral, quanto mais eletrólitos a solução possuir, menor será a CMC desta solução.

A forma das micelas também é outro fator que é alterado pelo tipo de tensoativo usado. Em sua maioria, as micelas possuem formato esférico; porém, elas também podem possuir formatos elipsoidais, cilíndricos, discoidais, etc.

Quando ocorre a formação de micelas, há variação em diversas propriedades físicas da solução, tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. Esta última com certeza é a propriedade mais importante dessas estruturas. As micelas possuem capacidade de solubilização de solutos de diferentes características como íons, graxas, ceras, gorduras, etc. A quantidade solubilizada é diretamente proporcional à concentração de tensoativos, desde que esta concentração esteja acima da CMC, para garantir que terão micelas na solução.

A CMC é um importante parâmetro para caracterização do comportamento de um tensoativo em solução. Logo, sua determinação é um fator importante na análise de quaisquer processos envolvendo tensoativos. Como a formação de micelas causam variações bruscas em diversas propriedades físico-químicas da solução, os métodos de determinação de CMC mais conhecidos se utilizam deste fato. A maioria dos métodos é elaborada medindo-se uma propriedade da solução para várias concentrações de tensoativos, e com esses valores cria-se um gráfico. A CMC é a concentração de tensoativos em que ocorre mudança do coeficiente angular na reta do gráfico elaborado.

As propriedades mais utilizadas para o cálculo da CMC são: espalhamento de luz, condutividade elétrica, tensão superficial, calorimetria e turbidez. Esse cálculo também pode ser feito por espectroscopia de absorção de UV visível. Na Figura II.11, são mostrados os gráficos de condutividade, turbidez e tensão superficial, elaborados para determinação da CMC.

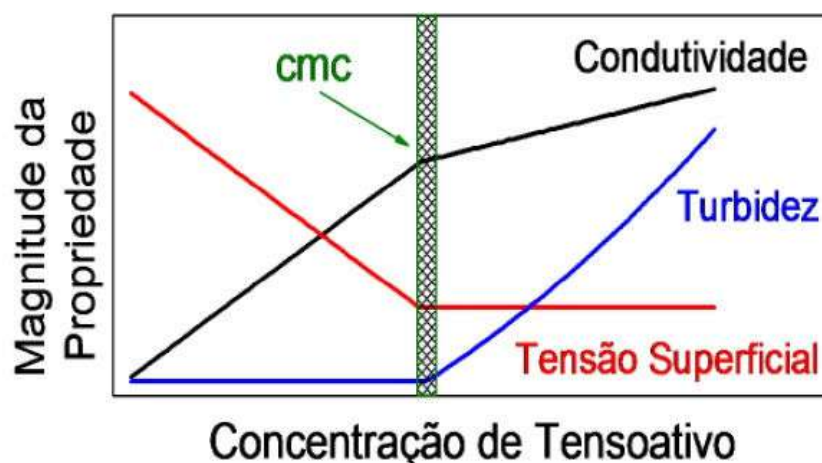


Figura II.11 – Gráficos elaborados para determinação da CMC.  
Fonte: USP, 2013.

No caso específico da tensão superficial mostrada no gráfico acima, é importante perceber também que essa propriedade não diminui mais após a CMC, pois as micelas formadas ficam dispersas, não afetando mais a estabilidade da superfície. Entretanto, se houver continuação na adição de tensoativos, mais micelas serão formadas. A adição de mais tensoativos na solução será limitada pela solubilidade dos mesmos em água.

#### II.2.4 – Classificação de Tensativos

Os tensoativos são moléculas orgânicas ou organometálicas que possuem uma estrutura do tipo R-X, em que R é o grupo hidrofóbico (cauda apolar) e o X representa o grupo hidrofílico (cabeça polar).

O grupo R normalmente é formado por uma cadeia de hidrocarbonetos (linear ou ligeiramente ramificada), contendo, na grande maioria das vezes, entre 8 e 18 átomos de carbono. A formação do grupo X pode variar bastante, dependendo de como será sua estrutura, os tensoativos podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, anfóteros ou não iônicos. Normalmente esta classificação ocorre de acordo com o comportamento do tensoativo após dissolução em água (Daltin, 2011).

#### II.2.4.1 – Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles que liberam um íon positivo (cátion) quando são diluídos na água, ou seja, seu grupo hidrofílico fica carregado positivamente quando é colocado em solução aquosa. A Figura II.12 ilustra um tensoativo catiônico com suas cargas em solução. O íon Cl é diluído na água e a cabeça polar apresenta, na solução, uma carga total positiva.

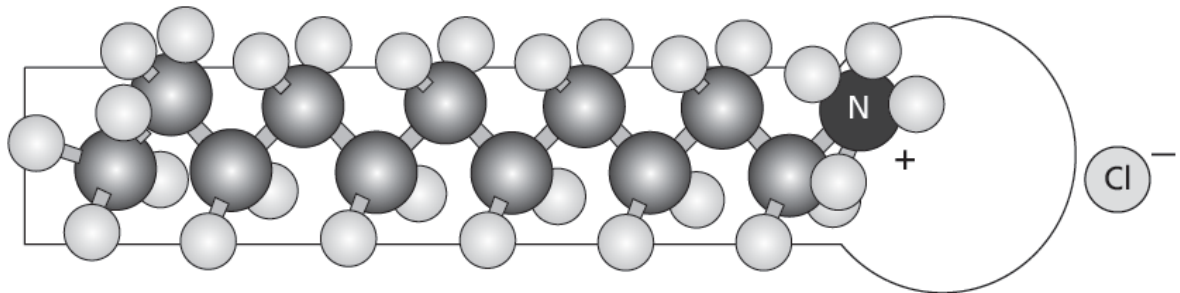


Figura II.12 – Representação em barra de um tensoativo catiônico em solução.

Fonte: Daltin, 2011.

#### II.2.4.2 – Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos são aqueles que liberam um íon negativo orgânico (ânion) quando são diluídos na água, ou seja, seu grupo hidrofílico fica carregado negativamente quando é colocado em solução aquosa. A Figura II.13 ilustra um tensoativo aniônico com suas cargas em solução. O íon Na é diluído na água e a cabeça polar apresenta carga negativa.

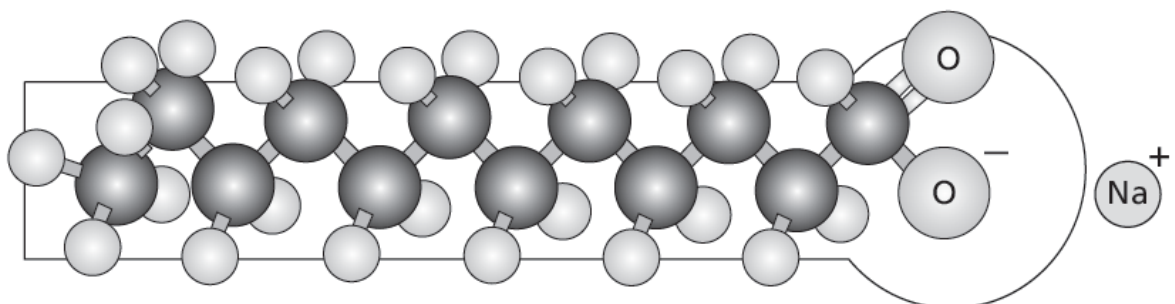


Figura II.13 – Representação em barra de um tensoativo aniônico em solução.

Fonte: Daltin, 2011.

### II.2.4.3 – Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros apresentam carga negativa e carga positiva em sua parcela hidrofílica. Dessa forma, quando diluídos em solução aquosa, podem apresentar íon negativo (assim como os tensoativos aniônicos) ou íon positivo (assim como os tensoativos catiônicos).

A carga que o tensoativo irá apresentar depende do pH da solução. No caso do pH ser alto, as altas concentrações de hidroxilas neutralizam a carga positiva, assim os tensoativos anfóteros apresentarão um íon negativo e se comportarão como tensoativo aniônico. Já no caso do pH ser baixo, o excesso do íon  $H^+$  anulará o íon negativo, então o tensoativo anfótero irá apresentar um íon positivo e irá se comportar como tensoativo catiônico. A Figura II.14 ilustra uma molécula de tensoativo anfótero.

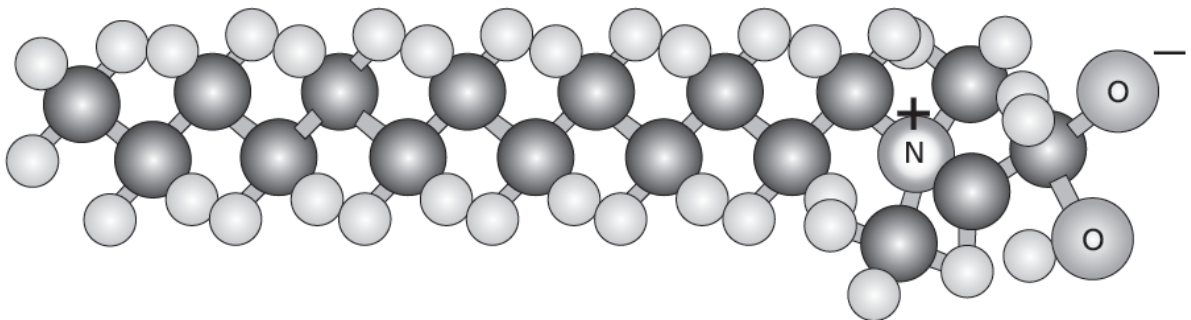


Figura II.14 – Representação de um tensoativo anfótero.

Fonte: Daltin, 2011.

### II.2.4.4 – Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos são assim chamados porque não sofrem ionização, e por isso não apresentam cargas quando estão em solução aquosa. Contudo, para a molécula ser chamada de tensoativo, ela precisa apresentar uma região apolar e uma região polar. Essa polaridade é conseguida normalmente pela carga parcial negativa dos átomos de oxigênio anexados na cabeça polar do tensoativo. Como a carga parcial do átomo de oxigênio é muito menor que a de um íon negativo, é necessário que sejam anexados vários átomos de oxigênio para que a região hidrófila apresente boa polaridade. A Figura II.15 ilustra uma molécula de tensoativo não iônico.

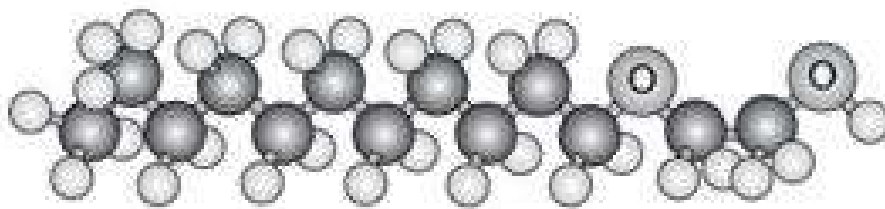


Figura II.15 – Representação de um tensoativo não iônico.

Fonte: Daltin, 2011.

Em suma, os tensoativos possuem muitas características e propriedades importantes na formulação de um desengraxante. Entre elas podemos citar: auxiliar na formação de emulsões e microemulsões, agente umectante, agente espumante e detergência. Cada tensoativo, dependendo de sua classificação, irá exercer melhor uma dessas características.

A partir de agora, será feita uma revisão bibliográfica sobre emulsões e microemulsões, explicando claramente como os tensoativos auxiliam nessa formação e como essas dispersões são importantes na formulação do desengraxante. Mais adiante será feita uma revisão bibliográfica dos processos de detergência e formação de espuma, mostrando também como os tensoativos agem nesse processo.

## **II.3 – Emulsões e microemulsões**

### **II.3.1 – Emulsões**

A emulsão é uma dispersão coloidal formada por dois líquidos imiscíveis (duas fases), em que um deles se encontra disperso, na forma de gotículas, dentro do outro líquido. A fase que se encontra na forma de gotículas dispersas é chamada de fase dispersa, enquanto a outra fase é chamada de fase contínua. No caso da emulsão, essas gotículas possuem diâmetro superior a 1,0  $\mu\text{m}$ . Dentre as emulsões mais conhecidas, podem ser citadas a manteiga, a margarina, a maionese e uma grande variedade de cosméticos. Com base nos exemplos citados, pode-se perceber que quase toda emulsão é opaca.

Essa dispersão não é estável termodinamicamente; logo, a emulsão não se forma espontaneamente. Para sua produção, é necessário forçar um líquido a se dispersar no outro. Isso pode ser feito através da utilização de uma força mecânica externa, seja com o uso de misturadores, mixers e, até mesmo, ultrassom.

Após um determinado tempo, a emulsão tende a desestabilizar, ocorrendo a separação dos líquidos. Essa separação pode ocorrer em alguns segundos ou pode levar até alguns anos; tudo irá depender da formulação da emulsão, da viscosidade das fases, do tamanho médio de partículas, das condições de temperatura e pressão do meio externo, etc (Tavares, 2011).

A separação de fases pode ocorrer através de três mecanismos: o primeiro deles é a sedimentação, na qual a diferença de densidade faz com que o líquido disperso e o líquido dispersante se separem pela ação da gravidade. Quanto maior as gotículas dispersas, mais rápido ocorrerá a separação. Quanto maior for a viscosidade do meio, mais devagar será a separação de fases (Santos, 2008).

O segundo mecanismo é a floculação das gotas. Nesse processo, a colisão entre as gotas dispersas não é forte o suficiente para causar a ruptura da película interfacial. Assim, as gotículas ficam grudadas umas às outras como se fossem flocos. Essas gotas se movem como um conjunto e não há alteração no tamanho de partículas dispersas. O tamanho aparente das gotas é que aumenta, contribuindo para a elevação da velocidade de sedimentação (Santos, 2008).

O terceiro e último mecanismo é a coalescência, em que as colisões entre as gotas dispersas causam a ruptura da película interfacial. Assim, o tamanho médio das gotas dispersas aumenta. Desse modo, a sedimentação se torna mais favorável e a separação ocorre de forma mais rápida (Santos, 2008).

A Figura II.16 ilustra os três mecanismos apresentados para a separação das fases de uma emulsão.

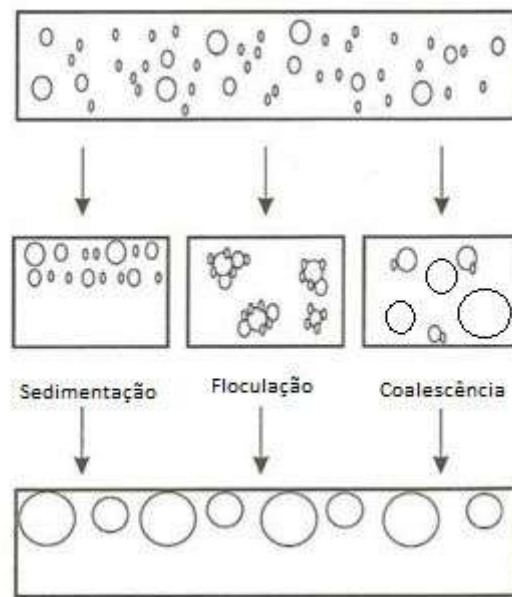


Figura II.16 – Representação esquemática dos mecanismos de desestabilização de emulsão.

Fonte: Ordóñez, 2005 (Adaptado)

Percebe-se, então, que uma das formas de melhorar a estabilidade da emulsão está relacionada diretamente com o tamanho das gotículas dispersas. Quanto menor for esse tamanho, mais lentamente essas partículas irão sedimentar, devido a sua grande razão área/volume, podendo até violar as leis de Stokes. Porém, para formar emulsões com gotas muito pequenas é necessário doar muito trabalho ao sistema, e isso com certeza aumentará substancialmente os gastos de produção dessa emulsão.

Outra forma de melhorar essa estabilidade é dissolvendo moléculas grandes na fase contínua. Com isso, aumenta-se a viscosidade dessa fase, dificultando as colisões entre as fases dispersas, pois terão menos mobilidade no meio contínuo.

Contudo, a forma mais eficaz e mais lucrativa de estabilizar uma emulsão é com a utilização de agentes emulsificantes (tensoativos). Os tensoativos agem na emulsão reduzindo a tensão interfacial e favorecendo, por consequência, a mistura entre as duas fases. Os tensoativos também se agregam ao redor das gotas dispersas, agindo como uma barreira eletrostática. Isso evita as colisões entre as gotas dispersas, prevenindo a floculação e a coalescência. Assim essa emulsão se tornará estável e homogênea por muito mais tempo.

Utilizando uma concentração de tensoativos acima da CMC, se tem a garantia de que a tensão superficial e interfacial já está a mais baixa possível. Acima da CMC também se garante que há diversas micelas formadas no interior da solução.

À vista disso, quando se agita um sistema formado por duas fases nas quais há tensoativos em concentração superior a CMC (como água e óleo, por exemplo), formam-se muitas gotas pequenas de uma fase (fase dispersa) no interior da outra fase (fase contínua). Os tensoativos que estavam organizados em forma de micelas tendem a ir para a interface água-óleo dessas gotículas, pois essa é a sua primeira opção de estabilidade. Isso faz com que o número de micelas em solução diminua e ocorra a formação de uma camada de tensoativos em volta de cada uma das gotículas formadas.

Quanto à classificação das emulsões, quando se tem gotículas de óleo dispersas em um meio contínuo de água, essa emulsão será chamada de óleo em água (O/A). Os tensoativos estabilizam essa emulsão, ficando com sua parte hidrofóbica apontada para dentro das gotículas e sua parte hidrofílica apontada para o meio contínuo, como mostrado na Figura II.17. Quando se tem gotículas de água dispersas em uma fase contínuo de óleo, essa emulsão é chamada de água em óleo (A/O). Os tensoativos estabilizam essa emulsão de forma contrária, com sua parte hidrofílica apontada para o interior das gotículas, como também pode ser visto na Figura II.17. Essas duas emulsões mencionadas são os tipos mais comumente encontrados na literatura (Araújo, 1995).

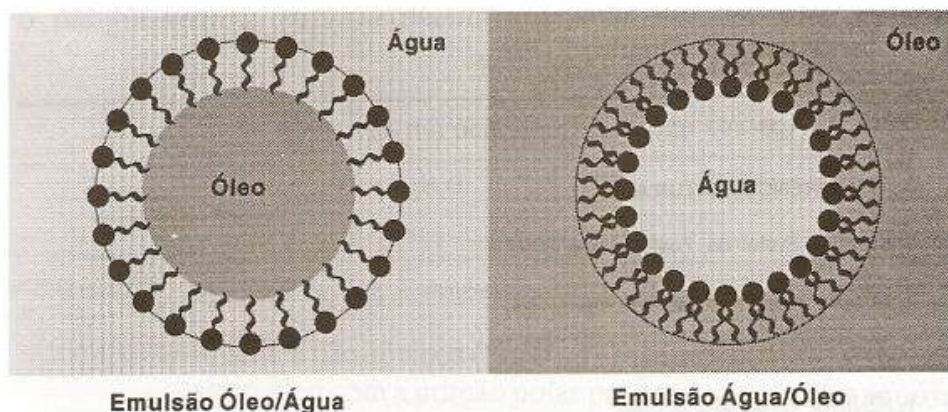


Figura II.17 – Ilustração de uma emulsão O/A (esquerda) e A/O (direita).

Fonte: Araújo, 1995.



A camada de tensoativos em volta das gotículas ajuda a estabilizar a emulsão. Esse equilíbrio pode ocorrer por vários efeitos, que dependem do tipo de tensoativo utilizado. Quando se usa, por exemplo, um tensoativo aniônico em uma emulsão do tipo óleo em água, as gotículas de óleo adquirem superfícies com carga negativa. Essas cargas atraem os íons de carga positiva da solução aquosa, gerando uma dupla camada elétrica em volta de cada micela, como mostrado na Figura II.18. Como todas as gotículas irão apresentar cargas de mesmo sinal, ocorrerá um efeito repulsivo, impedindo, assim, a colisão entre elas (Daltin, 2011).

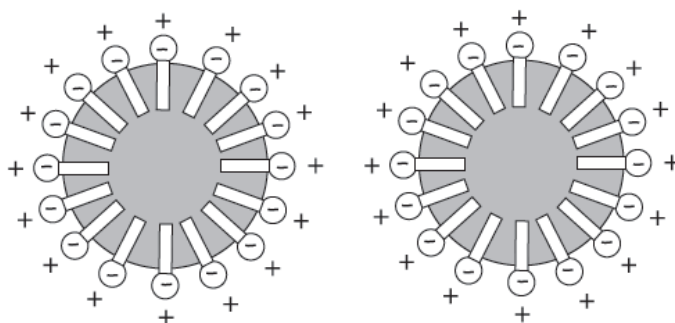


Figura II.18 – Representação da dupla camada elétrica formada por tensoativos aniônicos.

Fonte: Daltin, 2011.

Caso sejam utilizados tensoativos não iônicos, não haverá a formação de uma dupla camada elétrica, pois eles não possuem carga verdadeira. Todavia, como esses tensoativos normalmente apresentam seus grupos hidrofóbicos muito longos, sua estabilização ocorre pelo efeito estérico, como pode ser mostrado na figura II.19 (Daltin, 2011).

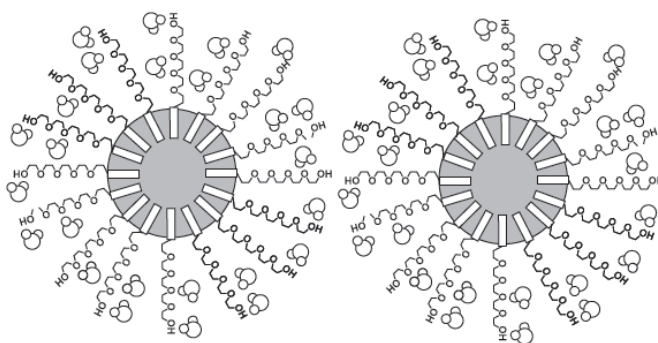


Figura II.19 – Representação do impedimento estérico formado pelos tensoativos não iônicos.

Fonte: Daltin, 2011.

Embora os tensoativos sejam muito eficazes nessa estabilização, ainda pode haver coalescência de gotículas envoltas por tensoativos. O problema ocorrerá por dois motivos: o primeiro é a mobilidade de tensoativo na superfície da gotícula de óleo e o segundo são os espaços existentes entre os tensoativos no recobrimento da superfície da gotícula.

Para evitar o primeiro problema utiliza-se tensoativos que tenham algum tipo de ramificação, tomando cuidado, pois os tensoativos com ramificações apresentam baixa ou nenhuma biodegradabilidade. O segundo problema pode ser resolvido utilizando diferentes tipos de tensoativos na emulsão. Quando se utiliza tensoativos aniônicos, esses apresentam uma repulsão eletrostática entre si, gerando espaços entre eles na superfície da gotícula. Para ocupar esses espaços, precisa-se colocar um tipo de tensoativo diferente, que não gere repulsão com os tensoativos aniônicos. Se for colocado um tensoativo catiônico, haverá a neutralização das cargas e poderá ocorrer a precipitação desses na solução. Dessa maneira, a melhor opção para o preenchimento dos espaços gerados pelo tensoativo aniônico é a utilização de tensoativos não iônicos. Como não apresentam carga verdadeira, não há impedimento entre as moléculas do tensoativo aniônico.

Em suma, a utilização de tensoativos aniônicos, juntamente com os tensoativos não iônicos, aumenta a densidade de tensoativos em volta das gotículas, como mostrado na Figura II.20. Isso corrige o problema da mobilidade do tensoativo e dos espaços entre tensoativos. Dessa forma, essa mistura de tensoativos é muito utilizada para melhorar a estabilização de emulsões e microemulsões, que agora ocorre pelo efeito eletrostático, juntamente com o efeito estérico.

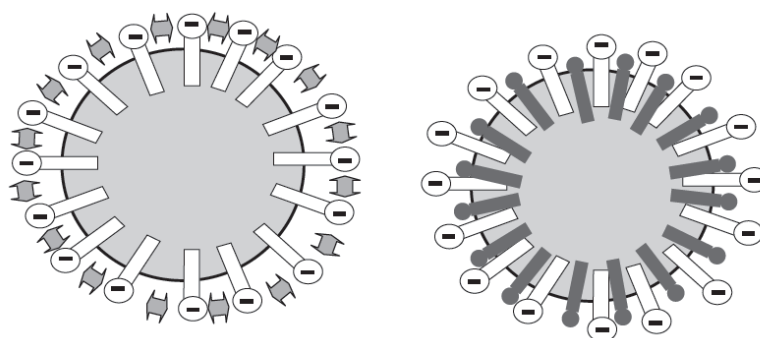


Figura II.20 – Ilustração do problema de espaços existentes.

Fonte: Daltin, 2011.

### II.3.2 – Microemulsões

Assim como as emulsões, as microemulsões também são dispersões coloidais, possuindo dois líquidos imiscíveis (normalmente água e óleo). Contudo, as microemulsões são estáveis termodinamicamente, são isotrópicas e apresentam um valor médio de tamanho de partícula muito menor. Em geral, são encontrados valores que ficam entre 10nm e 200nm. Como esses valores de tamanho de partícula são muito menores que os comprimentos de onda da radiação eletromagnética na região do visível, que ficam entre 400nm e 700nm, essas dispersões provavelmente não espalharão a luz e serão opticamente transparentes, apresentando aspecto visual homogêneo. (Oliveira, 2005)

Já que as microemulsões são estáveis termodinamicamente, a sua produção é facilitada, pois só é necessária uma suave homogeneização dos componentes da fórmula. As duas fases quando colocadas juntas tendem a se dispersar uma na outra, pois o estado disperso é mais estável do que o estado original, com as duas fases separadas. Quando se mantém a mesma concentração dos reagentes, temperatura e pressão, o sistema tende a formar sempre a mesma microemulsão; assim pode-se dizer que as microemulsões são extremamente reprodutíveis.

Dentre todas as propriedades das microemulsões, a mais importante é o poder dissolvente. Como ocorre uma mistura muito íntima entre a água e o óleo, as microemulsões apresentam uma tensão superficial muito baixa e por isso são capazes de dissolver um elevadíssimo número de substâncias, polares e apolares. Além disso, essas dispersões coloidais ainda apresentam boas propriedades condutoras, conferidas pelos surfactantes e pelos eletrólitos fortes (Mendonça, 2005).

Por conseguinte, na comparação com outras dispersões coloidais, assim como a emulsão, a microemulsão apresenta diversas vantagens: o tamanho menor de partículas faz com que a dispersão seja menos viscosa e apresente transparência, ou seja, além de facilitar a detecção de qualquer erro de processo, como a presença de precipitados ou falta de homogeneização, o produto final ainda tem uma apresentação mais bonita, possuindo, assim, um apelo visual muito maior junto ao cliente.

Ainda, a fácil reprodutibilidade e o baixo emprego de energia diminuem muito os custos de produção do produto. As microemulsões ainda possuem taxas de difusão muito

maiores que as emulsões, sendo muito mais eficientes na dissolução de diversos componentes. Por fim, por ser termodinamicamente favorável, a estabilidade do produto é muito maior e não ocorrerá separação de fases em um futuro próximo. A tabela II.2 mostra um resumo da comparação entre microemulsões e emulsões.

Tabela II.2 – Tabela comparativa entre emulsões e microemulsões

<b>Parâmetros</b>	<b>Emulsão</b>	<b>Microemulsão</b>
Tamanho das gotículas dispersas	1 a 10 $\mu\text{m}$	10 a 200 nm
Aparência	Turva e leitosa	Transparente e Translúcida
Estabilidade	Termodinamicamente Instável	Termodinamicamente Estável
Tensão interfacial	Alta	Muito baixa
Quantidade de Tensoativo	Baixa	Alta

Devido a essas excelentes propriedades, as microemulsões têm sido muito estudadas, pois há uma vasta gama de aplicações para esses sistemas. No desengraxante proposto neste trabalho, o objetivo é a formulação de uma microemulsão contendo água como veículo e solvente orgânico terpênico (d'limoneno) como fase apolar. Além de desengraxantes e detergentes, essas dispersões podem ser utilizadas em muitos outros produtos como, por exemplo, tintas, refrigerantes, refrescantes bucais, cosméticos, lubrificantes, combustíveis e, até mesmo, em carreadores fármacos (Damasceno, 2011).

### **II.3.3 – Produção de microemulsões**

Na formulação das microemulsões normalmente são utilizados entre três a cinco componentes, são eles: água, óleo, tensoativos, eletrólitos e ainda, se necessário, a adição de co-tensoativos (alcoóis e glicóis de cadeia pequena ou média, contendo entre dois e dez carbonos). Os co-tensoativos auxiliam na redução adicional de tensão interfacial e podem ainda influenciar na solubilidade entre as fases (Oliveira, 2005).

Na microemulsão, as gotículas também são estabilizadas pelos tensoativos da mesma forma que ocorre em uma emulsão, mas o filme interfacial formado ao redor das gotículas (entre as duas fases) pode também ser misto, ou seja, formado não só por tensoativos como também por co-tensoativos.

As microemulsões podem ser classificadas de acordo com os diversos tipos de estruturas internas apresentadas. Essa estrutura interna varia de acordo com as propriedades físico-químicas dos componentes utilizados e também com os volumes de cada fase utilizada.

Os tipos mais comuns de estruturas são: *óleo em água*, na qual a fase dispersa é formada pelo óleo e essas gotículas são estabilizadas por tensoativos e/ou co-tensoativos em um meio contínuo aquoso. Esse tipo de estrutura normalmente é formada quando se utiliza baixo volume de óleo em relação ao volume da fase aquosa. A outra estrutura será *água em óleo* – a fase dispersa é formada pela água, as gotículas também são estabilizadas por tensoativos e/ou co-tensoativos, porém agora o meio contínuo é orgânico (óleo). Ao contrário da estrutura óleo em água, essa última é formada quando se utiliza baixos volumes de água em relação ao volume da fase orgânica. (Damasceno, 2011).

Para os dois tipos de microemulsões acima, as gotículas formadas se apresentam na forma esférica. Dessa maneira, ainda existe um terceiro tipo bastante comum em que as partes estabilizadas apresentam uma estrutura disforme. Esse tipo é conhecido como estrutura *bicontínua* e normalmente ocorre quando os volumes de cada fase são similares. (Damasceno, 2011).

Na Figura II.21 estão ilustrados os três tipos de microemulsões discutidos. Nas figuras, a parte cinza representa a fase orgânica e a parte branca representa a fase aquosa.



Figura II.21 – Tipos de microemulsões mais conhecidas.

Fonte: Damasceno et al., 2011.

Após muitos anos de estudos e pesquisas sobre o tema, os cientistas criaram diversas teorias que visam facilitar a elaboração de fórmulas que atinjam o estado de microemulsão. A estrutura formada e a estabilidade são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-químicas dos componentes e da razão entre os componentes da fórmula. Pode-se dizer que existem três teorias de formação para tais sistemas: a primeira delas é a *Teoria da solubilização*, que diz simplesmente que a microemulsão é formada pela solubilização das gotículas de água ou óleo em micelas livres na fase contínua; a segunda é a *Teoria da tensão interfacial*, que trata da formação de microemulsões como espontânea, quando a tensão superficial é extremamente baixa, tendendo a zero (Oliveira, 2004).

A terceira e mais complexa é a *Teoria Termodinâmica*. Essa teoria diz que  $\Delta G$  (energia livre de Gibbs) deve ser negativa para ocorrer formação espontânea de uma microemulsão. A energia livre de Gibbs pode ser representada por duas equações:

$$\Delta G = \gamma_i \times \Delta S \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,  $\gamma$  representa a tensão interfacial da superfície óleo-água,  $\Delta S$  representa a variação de entropia,  $\Delta A$  a variação de área superficial total e T a temperatura do sistema.

Analisando as Eq. 1 e Eq. 2, percebe-se que o caminho mais fácil para fazer com que  $\Delta G$  seja negativo é reduzindo-se a tensão superficial  $\gamma$ . Para realizar essa queda na tensão superficial, são utilizados os tensoativos. Em alguns casos os tensoativos não conseguem abaixar a tensão superficial a ponto de fazer com que  $\Delta G$  se torne negativo. Quando isso ocorre, se faz necessária a utilização de cotensoativos, que têm a função de diminuir ainda mais a tensão superficial, fazendo com que a formação da microemulsão se torne viável. Nos casos em que o tensoativo, ou mistura de tensoativos, já é capaz de fazer com que a tensão diminua a ponto de fazer com que  $\Delta G$  seja negativo, não é necessária a utilização de cotensoativos (Estephan, 2012).

Além dessas três teorias, ainda existem diversas propriedades e conceitos usados para ajudar na formulação de microemulsões. Os mais utilizados são CMC, temperatura Kraft, HLB, razão de Winsor (RW) e diagrama das fases (Estephan, 2012).

### II.3.3.1 – CMC e Temperatura Kraft

Como já foi explicada, a concentração micelar crítica (CMC) é a concentração de tensoativos no qual começa a formação de micelas. A temperatura Kraft é a temperatura na qual se inicia a formação de micelas. Esses dois parâmetros – CMC e temperatura Kraft – não auxiliam muito na escolha dos reagentes; essas propriedades só são importantes na definição da concentração de tensoativos utilizados. Essa concentração deve ser muito superior a CMC, para garantir que haja muitas micelas dispersas no sistema (Estephan, 2012).

### II.3.3.2 – HLB

A teoria do HLB serve para ajudar na escolha do surfactante, ou da mistura de surfactantes, a ser usado na formulação. A sigla HLB vem da expressão em inglês *hidrofilic and lipofilic balance*, traduzindo para o português *balanço hidrofílico e lipofílico*. Trata-se de uma análise estrutural das moléculas do tensoativo, em que se faz um balanço ou razão entre as partes hidrofílicas e lipofílicas do mesmo.

Essa teoria foi elaborada para tensoativos não iônicos e o valor do HLB é calculado seguindo o seguinte procedimento: primeiro se calcula o peso molecular da parte hidrofílica do tensoativo, depois se divide esse valor pelo peso de toda molécula, obtendo, assim, uma porcentagem da parte hidrófila do tensoativo. Por fim, esse valor de porcentagem é dividido por cinco para se chegar ao valor de HLB para esse tensoativo. Os valores de HLB variam de 0 a 20 para tensoativos não iônicos (HAW, 2005).

O lauril éter sulfato de sódio possui valor de HLB igual a 40, lembrando que esse valor não se trata de um cálculo, mas sim de um número relativo ou comparativo, já que a definição da teoria de HLB só é aplicada em tensoativos não iônicos e o lauril é um tensoativo aniônico. O valor de HLB é um indicativo do comportamento de cada tensoativo, ele trata das interações moleculares entre óleo e água, indicando a solubilidade do tensoativo em diversos meios. Quanto menor é o valor de HLB, mais lipofílico é o surfactante, e certamente mais solúvel em óleo (apresenta mais afinidade pelo óleo). Quanto maior é o número do HLB, mais solúvel em água será o surfactante (apresenta mais afinidade pela água).

Todo surfactante apresenta um valor de HLB e cada aplicação de tensoativo tem um intervalo de HLB requerido. Em tal grau, na hora de escolher os melhores tensoativos para a

aplicação desejada, não é necessário fazer teste com milhares de tensoativos, basta analisar os tensoativos que apresentam HLB dentro daquela faixa; dessa forma, o número de tensoativos trabalhados diminui drasticamente e o tempo com as análises se torna bem menor.

A Tabela II.3 mostra uma série de aplicações para os tensoativos e seu respectivo intervalo de HLB requerido.

Tabela II.3 – HLB requeridos em diversas aplicações.

<b>Aplicação</b>	<b>HLB Requerido</b>
Emulsão água em óleo	4 a 6
Microemulsificação de água em óleo	3 a 8
Alto poder umectante	7 a 9
Emulsão óleo em água	8 a 12
Detergência	12 a 15
Microemulsificação de óleo em água	8 a 18

Fonte: elaboração própria a partir dos dados de Haw, 2004.

Como apresentado na tabela II.3, os tensoativos de caráter muito hidrofílicos e muito lipofílicos são inapropriados para formulação de microemulsões. Mesmo com a ajuda de cotensoativos, a tensão superficial não irá abaixar tanto a ponto de tornar o  $\Delta G$  negativo.

### **II.3.3.3 – Razão de Winsor (RW)**

Criado em 1948, esse método é semiquantitativo e basicamente segue a mesma ideologia do HLB. Seu principal objetivo é encontrar e mensurar o equilíbrio entre as características hidrofílicas e lipofílicas de um tensoativo. O método apresenta quatro classificações, mais conhecidas como sistemas tipo Winsor I, II, III e IV.

O sistema tipo I ocorre quando uma parte da fase oleosa está em equilíbrio com a microemulsão, porém ainda há um excesso de óleo na parte superior que não se misturou, formando um sistema bifásico. O sistema tipo II também é bifásico, mas agora o sistema microemulsionado é água em óleo, apresentando ainda um excesso de água embaixo. O



sistema tipo III é um sistema trifásico, em que há excesso de óleo na parte superior, há um excesso de água na parte inferior e há no meio uma microemulsão, que muitas vezes é bicontínua. O tipo Winsor IV é o sistema ideal e homogêneo, no qual não há nem excesso de água e nem excesso de óleo – é formada uma microemulsão perfeita. Esse é o sistema que todos procuram alcançar. A Figura II.22 mostra uma ilustração de cada um dos sistemas de Winsor.

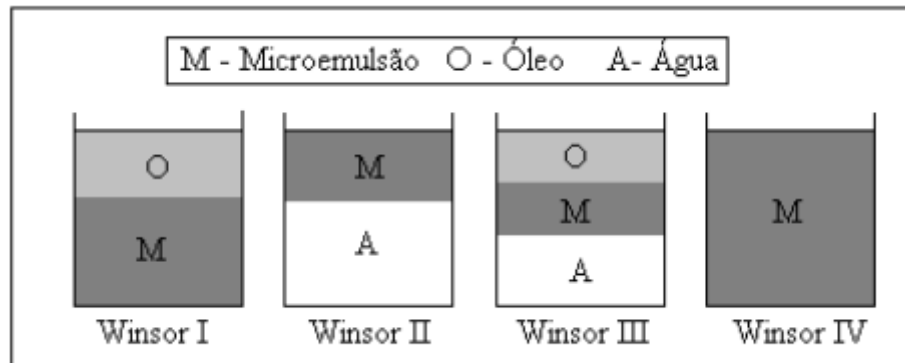


Figura II.22 – Tipos de sistemas Winsor.

Fonte: Estephan, 2012.

A razão de Winsor ( $R$  ou  $RW$ ) é apresentada pela Eq. 3, onde  $A_{C0}$  mede a interação entre o surfactante e o óleo e  $A_{CW}$  mede a interação entre o surfactante e a água. Essa razão interpreta as mudanças nos comportamentos das fases, para  $R < 1$  forma-se sistemas do tipo I, para  $R > 1$  forma-se sistemas do tipo II. O sistema ideal tipo IV é formado quando se tem  $R = 1$  (Estephan, 2012).

$$R = A_{C0}/A_{CW} \quad (\text{Eq. 3})$$

A razão de Winsor pode ser modificada pela mudança na estrutura do tensoativo (alteração de tensoativo usado ou mistura de tensoativos), por ajustes de temperatura do sistema, pela adição de cotensoativos (aumenta o valor de  $R$ ) e ainda pela adição ou aumento da concentração de eletrólitos no sistema (Oliveira, 2005).

### II.3.3.4 – Diagrama das Fases

Após todos os reagentes escolhidos, o diagrama de fases serve para identificar as composições ótimas de cada reagente para a formação da microemulsão. Primeiro é elaborado experimentalmente um diagrama de fases ternário ou pseudoternário, fazendo titulação ou preparando um grande número de amostras com composições diferentes. Um vértice desse diagrama ternário é composto pela concentração de tensoativos e/ou cotensoativos, ou mistura de tensoativos, o outro vértice é composto pela concentração da fase orgânica e o último vértice é formado pela concentração de fase aquosa ou concentração de uma solução de eletrólitos.

O objetivo desse diagrama de fases é identificar as regiões de composição dos três componentes (ou pseudo três componentes) em que ocorrem separação de fases, emulsão óleo em água, emulsão água em óleo, microemulsão óleo em água, microemulsão água em óleo, etc. Assim, pode-se manipular as composições dos três componentes (otimização) para atingir a região de interesse. Esses diagramas são construídos em uma temperatura fixa: o ideal é que se façam vários diagramas variando a temperatura, para saber como ocorre a variação do sistema dentro de cada temperatura. A Figura II.23 mostra um exemplo de diagrama de fases, identificando as regiões em que ocorrem emulsão ou microemulsão.

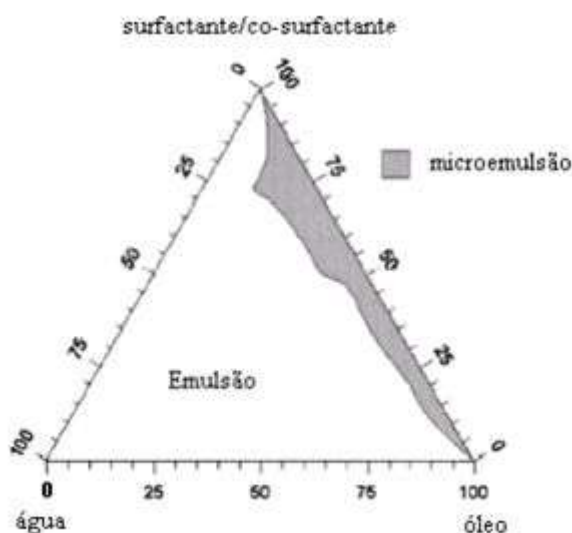


Figura II.23 – Diagrama de fases pseudo ternária de um sistema composto por água, óleo, tensoativos e cotensoativos.

Fonte: Mendonça, 2005.

Após explicar a ação dos tensoativos na formação de emulsões e microemulsões, será explicada agora a ação dessas substâncias na detergência e na formação de espumas. Tais processos também são de suma importância para o entendimento completo da ação de um desengraxante e conseqüentemente facilitará bastante a formulação do desengraxante em questão.

## **II.4 – Detergência**

Os detergentes são produtos extremamente complexos e apresentam em sua formulação diversas substâncias, que juntamente são capazes de facilitar a interação entre o veículo (fase contínua aquosa) e as sujidades a serem extraídas. Cada substância que compõe o detergente tem uma função particular nesse processo de detergência.

Desengraxe ou detergência é o processo de limpeza de superfícies, ou seja, retirada de quaisquer sujidades dessa superfície, seja ela polar ou apolar. Como as substâncias polares ou inorgânicas são facilmente retiradas devido a sua solubilidade em água, o foco do processo claramente será na retirada das sujidades apolares como, por exemplo, os óleos, graxas, ceras, gorduras, ácidos graxos, glicerídeos, ésteres graxos, etc.

Existem quatro fatores que juntos potencializam a limpeza das superfícies, são eles a ação química, ação mecânica (agitação ou atrito), tempo e temperatura. Esses quatro elementos devem ser equilibrados para melhor eficiência na lavagem. Se diminuirmos os produtos químicos e a temperatura, precisam-se aumentar a ação mecânica e o tempo de lavagem.

Os detergentes são responsáveis pela ação química do processo de limpeza e, como já mencionado, possuem como principal componente (princípio ativo) os tensoativos. No processo de detergência, essa substância apresenta diversos objetivos.

A tensão superficial da água sem tensoativos é em torno de 72 dinas/cm (a 20°C). Esse valor é muito alto e, dessa forma, a água possui um espalhamento muito baixo. Para aumentar o espalhamento da água na superfície, essa tensão deve cair para valores entre 30 e 40 dinas/cm (a 20°C); então, primeiramente os tensoativos promovem a queda na tensão superficial da água, favorecendo uma melhor molhabilidade e umectância e criando um contato mais íntimo entre a água e o objeto a ser limpo.

Nessa etapa, o aumento da temperatura também pode ajudar na limpeza, pois além da água possuir menor tensão superficial em temperaturas mais altas, as sujidades se tornam menos viscosas e com menos poder de fixação nas paredes da superfície em questão.

Os tensoativos, por possuírem propriedades anfifílicas, também facilitam a interação da água com substâncias apolares. A parte hidrofílica se liga à água e a parte hidrofóbica se liga às moléculas de óleo ou graxa (etapa 1 da Figura II.24). Quando todas as superfícies da fase orgânica forem preenchidas, os tensoativos livres em solução ainda tenderão a se posicionar nessa superfície. Essa tendência gera uma força, chamada de efeito cunha, que busca aumentar o tamanho das superfícies para permitir que mais moléculas do tensoativo atinjam sua primeira posição de estabilidade (interface água-óleo); desse modo, as partículas de sujeira vão se deformando e sendo afastadas da superfície que sujavam (etapas 2, 3 e 4 da Figura II. 24).

Após deslocar a sujeira, os tensoativos tendem a se aglomerar em volta das partículas de sujeira, formando uma espécie de micelas – gotículas de gordura microscópicas envoltas por tensoativos ou mistura de tensoativos. As micelas estabilizam as sujidades, formando uma emulsão dessas gotículas dispersas na fase aquosa (etapa 5 da Figura II.24). A estabilidade dessa emulsão até o momento do enxague é muito importante para que as sujidades não se redepõem sobre as superfícies já limpas. Por fim, a água de enxague carrega as gotículas de sujeira emulsionadas, arrastam as substâncias inorgânicas solúveis na fase aquosa e ainda levam o excesso de tensoativos que estavam estabilizados na superfície a ser limpa.

A Figura II. 24 apresenta uma ilustração de cada fase do processo de detergentização em ordem cronológica.

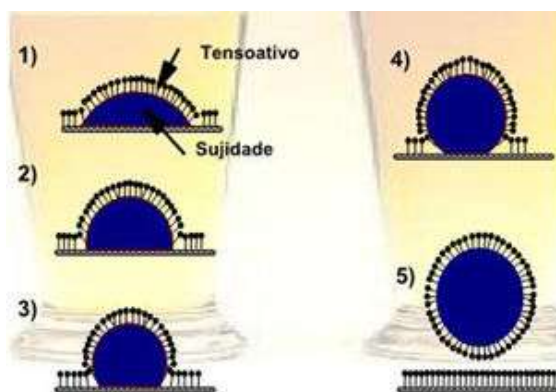


Figura II.24 – Ilustração das fases do processo de detergentização.

## II.5 – Espumas

Os tensoativos também são responsáveis pela formação de espumas. Eles estabilizam a espuma de um modo semelhante ao da estabilização de uma emulsão. Quando a concentração está acima da CMC, há formação de micelas na fase contínua. No momento em que se agita essa solução, pequenas gotículas de ar se misturam e os tensoativos que estavam em formação de micelas (3ª opção de estabilidade) preferem se ligar a essas gotículas de ar, formando a interface água-ar (2ª opção de estabilidade). Assim, a gotícula de ar fica estabilizada por uma camada de tensoativos (etapa 6 da Figura II.25), que ficam com a parte hidrofóbica voltada para o ar e a parte hidrofílica voltada para a água; essa camada estabilizará a gotícula de ar do mesmo modo que estabilizava a gotícula de óleo na formação de emulsões e microemulsões.

As bolhas de ar estabilizadas pelos tensoativos apresentam densidade muito menor que a da água e por isso se direcionam para a parte superior da solução. Como na parte superior já tem uma camada de tensoativos, esses se repelem com os tensoativos da bolha, causando uma deformação da superfície (etapas 7 e 8 da Figura II.25).

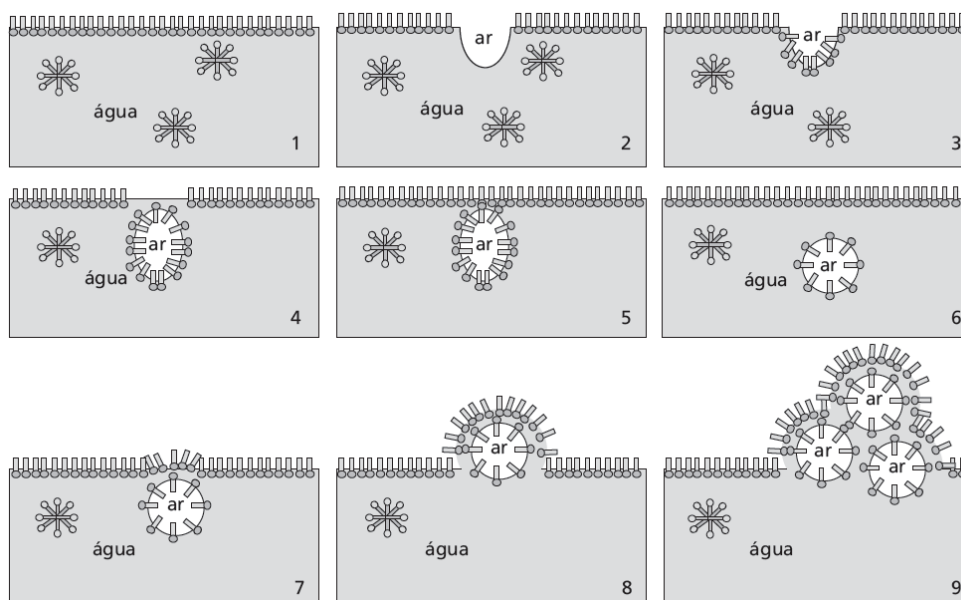


Figura II.25 – Ilustração do processo de formação de espuma

Fonte: Daltin, 2011

Quanto maior a repelência entre as cargas do tensoativo, mais espesso será o filme de espuma formado. Quanto mais espesso for o filme, maior será o tempo de vida das bolhas. Quanto maior for a carga da parte polar do tensoativo, maior será a repelência entre as duas camadas do tensoativo, logo os tensoativos aniônicos apresentarão maior volume de espuma.

Na maioria das vezes, os clientes associam a formação de espuma com a eficiência da limpeza dos detergentes, desengraxantes, xampus, etc. Em alguns casos a espuma tem papel importante na lavagem. Nos xampus essa espuma tem a função de dificultar que os tensoativos sejam rapidamente levados pela água do chuveiro e ainda servem para manter suspensas as partículas de sujeira sólidas, facilitando sua eliminação na hora do enxágue.

Entretanto, na grande maioria dos casos a espuma tem somente um efeito estético para o consumidor. Nos detergentes e desengraxantes, a camada de espuma forma outra fase e leva muitos tensoativos para fora da solução, assim o número de micelas na solução é diminuído. Com isso, os processos de detergência e emulsionamento, que são essenciais para boa lavagem, apresentam queda na sua eficiência, contrariamente ao conceito popular. Os fabricantes de sabões e detergentes, hoje em dia, até utilizam alguns aditivos e tensoativos que estabilizam melhor a espuma, somente para satisfazer a vontade do cliente, mesmo sabendo que isso pode acarretar em uma perda do poder desengraxante do seu produto (Daltin, 2011).

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um desengraxante biodegradável. Então, após revisar todos os conteúdos importantes ao tema dos desengraxantes, será feita uma breve discussão sobre o que interfere na biodegradabilidade dos reagentes e do produto final.

## **II.6 – Biodegradabilidade**

Biodegradação é o processo de quebra de moléculas (degradação), através da ação de micro-organismos presentes no meio ambiente, onde essa molécula foi despejada, gerando moléculas menores em um curto espaço de tempo. Esse processo pode ser conduzido na presença de ar (degradação aeróbica) ou ausência de ar (degradação anaeróbica) (Neto, 2011).

A biodegradabilidade imediata é normalmente medida por um teste experimental regido pela norma OECD 301B de 1992, onde é feita incubação do material a ser testado,

com inoculo contendo grande variedade de micro-organismos aeróbios e sais minerais. A temperatura é ajustada entre 20 e 25°C e a biodegradação é medida indiretamente pela quantidade de gás carbônico liberada com a metabolização do material. Substâncias que atingem 60% de biodegradação em 28 dias são consideradas biodegradáveis.

Normalmente essa biodegradação gera compostos menos tóxicos que o original, reduzindo os riscos para o meio ambiente. Porém, existem também substâncias que são biodegradáveis e mesmo assim são poluentes, causando malefícios ao ecossistema. Os sabões e detergentes utilizados nas residências são despejados sem nenhum tratamento prévio e acabam atingindo rios, lagos e oceanos. Com a agitação das águas, acabam formando uma camada de espuma na superfície. Isso impede a entrada dos raios solares que são necessários para a fotossíntese de algumas espécies e impede também a entrada de oxigênio, essencial na vida dos peixes e outros seres aeróbicos. É notório que esse problema causa total distúrbio no ecossistema, levando plantas aquáticas e peixes a morte (Neto, 2011).

Além disso, algumas moléculas quando degradadas geram moléculas menores que servem de nutrientes para algas e/ou outras bactérias, patológicas ou não. A mistura sabão-sujidades, que é despejada sem tratamento, também contém matérias orgânicas que alimentam esses micro-organismos, causando grande proliferação dos mesmos. Como esses organismos também necessitam de oxigênio para sobreviver, a concentração de oxigênio dissolvida na água despenca. Em suma, esse crescimento exagerado e descontrolado também impede a entrada de luz solar nas águas e diminui bastante a concentração de oxigênio, levando à mortandade de peixes. Esse processo é conhecido como eutrofização (Neto, 2011).

A partir do momento em que falta oxigênio, a degradação começa a ser realizada por bactérias anaeróbicas que, ao invés de produzirem  $\text{CO}_2$  (gás carbônico) e  $\text{H}_2\text{O}$  (água) como produtos de degradação, começam a produzir  $\text{CH}_4$  (metano),  $\text{H}_2\text{S}$  (ácido sulfídrico) e  $\text{NH}_3$  (amônia) que são muito mais tóxicos.

Todos os sabões são produzidos a partir de substâncias naturais e por isso todos eles são biodegradáveis. Já os tensoativos, que são em sua maioria sintéticos, podem ser ou não biodegradáveis. Os micro-organismos existentes na água e no solo possuem enzimas responsáveis pela quebra das moléculas (degradação). Se os tensoativos possuírem cadeia de hidrocarbonetos linear, igual ao exemplo da Figura II.26, as enzimas serão capazes de realizar a quebra dessa molécula e esse tensoativo será considerado biodegradável. Contudo, as

enzimas não são capazes de reconhecer uma cadeia de hidrocarbonetos ramificada; assim os tensoativos, iguais a Figura II.27, permanecerão intactos sem sofrer decomposição, sendo classificados como tensoativos não biodegradáveis (Mundo Educação, 2014).

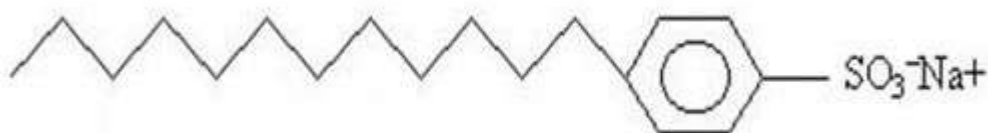


Figura II.26 – Tensoativo biodegradável (cadeia carbônica linear)

Fonte: Mundo Educação, 2014 (modificado).

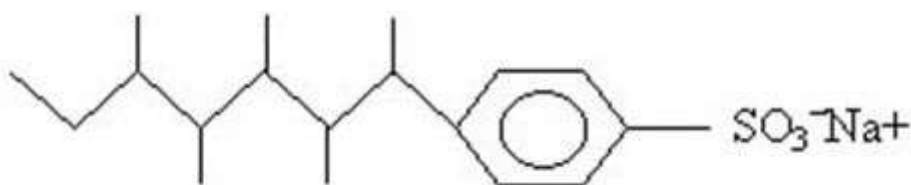


Figura II.27 – Tensoativo não biodegradável (cadeia carbônica ramificada)

Fonte: Mundo Educação, 2014 (modificado).

A legislação brasileira proibiu em 1977 a utilização de tensoativos não biodegradáveis em todos os produtos de limpeza. O objetivo do trabalho não é somente produzir um desengraxante com tensoativos biodegradáveis, mas sim um desengraxante que tenha todos os reagentes biodegradáveis e que não cause danos ao meio ambiente quando despejados em rios, lagos e oceanos.



## Capítulo III – Formulação

### III.1 – Introdução

A formulação de um composto químico novo envolve uma série de fatores como, por exemplo, a escolha dos reagentes com base na sua toxicidade, a análise da sinergia dos reagentes, a definição da composição ótima, as características do produto final, o preço, etc.

Sendo assim, para realizar a formulação ótima, será feita primeiramente uma vasta pesquisa dentre as formulações de desengraxantes já encontradas na literatura. Em cima desses resultados, serão analisadas as funções que cada reagente deve possuir, para gerar um produto completo e eficaz.

Posteriormente a essa etapa inicial, será feita novamente uma busca na literatura, mas agora o objetivo será encontrar reagentes que atendam aos requisitos impostos pela formulação (funções específicas) e aos requisitos impostos pelo projeto, que são aqueles já citados anteriormente: reagente biodegradável, atóxico, inodoro, que não cause danos ao meio ambiente quando despejado de forma irregular, e se possível renovável.

Dentro do grupo dos reagentes, encontrados para cada função, aqueles que mais se encaixam na proposta do trabalho serão escolhidos. Então, serão analisadas quais as influências dos reagentes sobre as características físico-químicas e sensoriais do produto. Nessa etapa já se tem uma prévia da composição inicial do desengraxante.

Por último, testes de desempenho com a formulação inicial e otimizações na composição de todos os reagentes serão feitos para se chegar ao produto de interesse.

Após os capítulos anteriores e toda revisão bibliográfica sobre tensoativos, fica acertado que o produto de interesse deve possuir solvente orgânico terpênico, possuir uma mistura de tensoativos aniônicos e não iônicos (sinergismo), deve apresentar concentração total de tensoativos acima da CMC e deve ser uma microemulsão. Como os detergentes alcalinos são melhores que os próximos da neutralidade, devido ao aumento de interações com as sujidades, então o pH final do desengraxante deverá ser alcalino. Como o pH também não pode ser muito alto, devido a seu efeito cáustico, então, o objetivo é preparar uma formulação com pH entre 8 e 10.

Cada desengraxante apresenta uma especificidade como, por exemplo, limpar as mãos, lavar chão de fábrica, limpeza de equipamentos e motores, preparação para galvanoplastia, etc. A escolha dos reagentes e suas composições dependem fortemente de que tipo de desengraxante se quer produzir. Nesse trabalho, o objetivo é elaborar um desengraxante capaz de realizar limpezas pesadas.

### **III.2 – Fórmulas encontradas na literatura**

Iniciando a pesquisa, diversas formulações de desengraxantes serão expostas abaixo, com o objetivo de identificar igualdades nas fórmulas, como reagentes em comum, composição de princípio ativo, porcentagem de ativos totais, etc.

Muitas formulações foram encontradas e elas podem ser divididas em duas seções: desengraxantes alcalinos e desengraxantes terpênicos. Os desengraxantes alcalinos já são muito difundidos e, por isso, são encontradas, na literatura, fórmulas muito mais detalhadas, com todas as composições e modos de preparo. Em contrapartida, os desengraxantes terpênicos são muito novos e ainda possuem muitos segredos de formulação; dessa forma, na literatura são encontradas poucas fórmulas completas, a grande maioria só menciona o princípio ativo e a porcentagem de ativos totais do desengraxante. A grande dificuldade da formulação terpênica é conseguir elaborar uma microemulsão utilizando o máximo de solvente orgânico terpênico possível.

Na Tabela III.1, estão algumas das composições encontradas para os desengraxantes alcalinos. Na Tabela III.2 estão algumas das composições para os desengraxantes terpênicos. A Tabela III.2 apresenta também algumas lacunas com a letra X, significando que aquele reagente está presente na fórmula, porém a sua composição não é conhecida. Nas Tabelas III.1 e III.2, serão mostrados os reagentes utilizados, as funções que esses reagentes possuem e as composições (% peso/peso) empregadas. Todos os desengraxantes expostos nas Tabelas III.1 e III.2 possuem o mesmo objetivo do desengraxante do trabalho, que é limpeza pesada ou industrial.

Tabela III.1 – Formulações alcalinas encontradas na literatura.

Reagentes	Função do Reagente	Composições (% p/p)						
		1	2	3	4	5	6	7
Água	Veículo	68,50%	83,89%	48,50%	79,24%	87,60%	74,80%	92,40%
Ácido Sulfônico	Tensoativo Aniônico		1,30%	8,00%	2,38%	6,00%		4,00%
Lauril Éter Sulfato de Sódio	Tensoativo Aniônico				2,38%	2,00%	20,00%	2,00%
Amida 90	Tensoativo Não Iônico	1,00%		1,50%		2,00%	3,00%	0,50%
Nonil Etoxilado 9EO	Tensoativo Não Iônico	2,50%		2,00%				
Álcool Etoxilado	Tensoativo Não Iônico	6,00%						
Coco Amido Propil Betaína	Tensoativo Anfótero							0,50%
Metassilicato de Sódio	Coadjuvante	3,00%	4,50%	5,00%				
Silicato de Sódio	Coadjuvante			1,00%	7,92%			
Carbonato de Sódio (Barrilha Leve)	Alcalinizante				1,58%			
Soda Cáustica Líquida 50%	Alcalinizante		0,50%	30,00%	4,75%	2,00%		q.s.p. pH=7,5
Trietanolamina	Alcalinizante	3,00%				0,30%		
Ácido Cítrico	Neutralizante						q.s.p. pH=7,5	
Cloreto de Sódio	Espessante					q.s.	2,00%	0,40%
Amido de Milho	Espessante			2,50%				
Glicol Éter	Solvente Orgânico	12,50%						
Butilglicol	Solvente Orgânico		4,00%	1,50%				
Dipropilenoglicol	Solvente Orgânico		4,00%					
Tripolifosfato de Sódio	Sequestrante				1,58%			
EDTA	Sequestrante	3,50%	1,80%					
Arc Iso S	Conservante						0,20%	0,20%
Formol 37%	Conservante				0,17%	0,10%		
Xileno Sulfonato de Sódio	Hidrótopo	q.s.						
Corante	Corante		0,01%		q.s.	q.s.	q.s.	q.s.

Fontes: Formulação 1: Yamanaka, 2013

Formulação 2: Site Royal Marck

Formulação 3: Site Como Fazer

Formulação 4: Site Ebah, Fórmula Solupan

Formulação 5: Site Saiba Fazer Grátis

Formulação 6: Site Sabão e Detergente

Formulação 7: Site Sabão e Detergente

Tabela III.2 – Formulações terpênicas encontradas na literatura.

Reagentes	Função do Reagente	Composições (% p/p)				
		8	9	10	11	12
Água	Veículo	q.s.p. 100%	50,00%	>95%	>90%	
Lauril éter sulfato de sódio	Tensoativo Aniônico					X
Nonil Etoxilado 9EO	Tensoativo Não Iônico					X
Álcool Laurílico Etoxilado	Tensoativo Não Iônico			0,1 a 0,8%	1 a 2%	
Alquil Amina Quaternária Etoxilada	Tensoativo Não Iônico			0,1 a 0,6%	0,1 a 0,6%	
Monooleato de Sorbitan Etoxilado	Tensoativo Não Iônico			0,1 a 0,5%	0,1 a 0,5%	
Álcool Graxo	Cotensoativo	4 a 6%				
d'limoneno	Solvente Orgânico	2 a 4%	>15%	0,1 a 0,5%	2 a 3%	90,00%
Oleato de Metila	Solvente Orgânico			0,1 a 0,2%	1 a 2%	
NaOH solução 50%	Alcalinizante	2 a 3%				
Trietanolamina	Alcalinizante		>12%			
Amoníaco	Alcalinizante					X
Ricinoleato de Sódio	Agente Sanitário			0,05 a 0,1%	0,1 a 0,5%	
	Sequestrante		X			
Benzoato de Sódio	Conservante			0,01 a 0,05%	0,01 a 0,03%	
	Conservante					X
	Corante		X			
	Perfume		X			

Fontes: Formulação 8: Site Riccel (Desengraxante Nature Eco)

Formulação 9: Site Biorange

Formulação 10: Site Ambievo

Formulação 11: Site Ambievo

Formulação 12: Site Crivela Laboratório Industrial

As fórmulas analisadas servirão para entender melhor a função de cada reagente na formulação, a influência dos reagentes sobre o pH e em todos os aspectos físico-químicos do produto final. Embora cada reagente esteja relacionado a apenas uma função nas tabelas III.1 e III.2, cada reagente pode ter várias funções.

A Tabela III.3 apresenta um resumo das composições mais importantes e da faixa de composições normalmente utilizadas nas formulações pesquisadas. Será com base nas Tabelas III.1, III.2 e III.3 que se discutirá a escolha dos reagentes, das composições iniciais, etc.

Tabela III.3 – Funções e faixa de composições

Função do Reagente	Composições Médias (% p/p)	
	Alcalinos	Terpênicos
Veículo	75,0 a 85,0%	85 a 95%
Tensoativo Aniônico	3,0 a 6,0%	1,0 a 4,0%
Tensoativo Não Iônico	2,0 a 3,5%	0,5 a 2,5%
Cotensoativo	-	0,5 a 1,0%
Coadjuvante	3,0 a 6,0%	-
Solvente Orgânico	5,0 a 10,0%	0,5 a 3,0%
Alcalinizante	2,0 a 5,0%	1,0 a 3,0%
Neutralizante	0,0 a 0,5%	0,0 a 0,3%
Espessante	0,1 a 0,5%	-
Agente Sanitário	-	0,0 a 0,5%
Sequestrante	1,5 a 2,5%	0,15 a 1,0%
Conservante	0,0 a 0,3%	0,0 a 0,2%
Hidrótopo	0,0 a 0,2%	0,0 a 0,2%
Corante	0,0 a 0,3%	0,0 a 0,2%
Perfume	0,0 a 0,3%	0,0 a 0,2%
Tensoativos Totais	3,0 a 9,5%	2,0 a 6,0%
Ativos Totais	15,0 a 25,0%	5,0 a 15,0%
pH Médio	10 a 12	7 a 10

Fonte: elaboração própria com base nas tabelas III.1 e III.2.

### III.3 – Funções

Segue abaixo uma lista com as 14 funções mais importantes na formulação de um desengraxante. Os melhores desengraxantes são aqueles que conseguem reunir os reagentes, que englobarão o máximo de funções da lista abaixo.

1. Veículo;
2. Princípio Ativo (sinergia de tensoativos e cotensoativos);
3. Coadjuvante;
4. Solvente orgânico;

5. Controladores de pH (alcalinizantes, acidulantes, neutralizantes e tampões);
6. Inibidores de Corrosão;
7. Espessantes;
8. Estabilizadores de espuma;
9. Agentes Sanitários (bactericidas, desinfetantes e outros);
10. Sequestrante (builders);
11. Conservante;
12. Hidrótopo;
13. Corantes;
14. Perfumes.

O reagente com função de veículo tem como objetivo dissolver o princípio ativo, facilitando a chegada dos tensoativos de forma mais rápida nas sujidades. Além disso, o veículo serve para manter suspensas moléculas de solvente orgânico, que também ajudarão na limpeza.

Os tensoativos já foram bastante discutidos, e de forma resumida pode-se dizer que eles têm papel importante em várias ações como: emulsionar as moléculas do solvente orgânico, diminuir a tensão superficial da água para melhorar seu poder umectante, ação detergente, estabilização das sujidades de forma suspensa no veículo para não haver redeposição antes do enxágue, formação de espuma, etc. Os cotensoativos, que também fazem parte do princípio ativo do desengraxante, servem para diminuir ainda mais a tensão superficial e facilitar a formação de microemulsão (Damasceno, 2011).

Os coadjuvantes são reagentes que possuem função de aumentar o poder do tensoativo. Como exemplo, pode-se citar o metassilicato de sódio e o silicato de sódio que, embora não sejam tensoativos, também são bons emulsionantes e ajudam a evitar a deflocação de sujeiras. Esses reagentes ainda aumentam a concentração de eletrólitos, que acaba diminuindo a CMC do sistema e, com isso, aumentando o número de micelas em solução. Os coadjuvantes também são chamados de reforçadores e/ou aditivos (Yamanaka, 2012).

O solvente orgânico serve para dissolver os óleos, graxas e ceras, diminuindo, assim, a viscosidade desses meios. Isso diminui a tensão superficial e aumenta a molhabilidade do

óleo. O tensoativo busca aumentar a superfície do óleo para poder se estabilizar na sua primeira opção de estabilidade (efeito cunha), retirando a sujidade das paredes. Por consequência, com a menor viscosidade do óleo, esse se torna mais fácil de ser deformado, facilitando a ação do tensoativo. (Daltin, 2011).

Toda formulação apresenta um valor de pH previamente estipulado de acordo com o objetivo daquele produto de limpeza. Alguns produtos necessitam de pH mais baixo para não serem muito agressivos à pele (no caso de xampus e detergentes para louças), outros já necessitam de um pH mais extremo, ácido ou básico, para uma limpeza mais agressiva. Os controladores de pH (alcalinizantes e neutralizantes) entram na formulação com o objetivo de atingir esse pH previamente definido; tampões também podem ser usados para evitar que não ocorra grandes variações de pH no produto.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas às placas metálicas, reduzem sensivelmente as taxas de corrosão no local. Essa inibição de corrosão pode ocorrer de diversas formas: o inibidor, por exemplo, pode se adsorver a placa metálica e reduzir sua reação anódica, pode reduzir sua reação catódica ou pode se ligar preferencialmente ao oxigênio, evitando que haja oxidação dessa placa. Desengraxantes com essas substâncias são muito indicados para limpeza de equipamentos industriais, tubulações férreas, etc.

Os espessantes são substâncias que visam aumentar a viscosidade do desengraxante. O aumento da viscosidade favorece à elevação da estabilidade das emulsões, pois, com a fase contínua mais viscosa, a mobilidade das gotículas de óleo (fase dispersa) é dificultada, evitando portanto as colisões e possíveis floculações e coalescências. Os clientes, na maioria das vezes, assimilam a alta viscosidade do produto com sua concentração, sendo assim, o aumento da viscosidade também melhora a consistência e aparência do produto junto aos clientes.

Já foi discutido anteriormente nesse trabalho que a espuma prejudica o processo de limpeza dos desengraxantes. Mesmo assim, o cliente associa a espuma ao poder desengraxante do produto; logo, para agradar esses clientes, são adicionadas substâncias, conhecidas como estabilizadores de espuma, que ajudam a obter uma espuma mais espessa e mais duradoura.

Os agentes sanitários ou desinfetantes são substâncias que buscam eliminar os micro-organismos patogênicos e reduzir o número dos não patogênicos a quantidades mínimas. (Yamanaka, 2012).

Em alguns lugares do mundo, a água possui muitos íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ . Essa água é conhecida como *água dura*. Quando os sabões, detergentes e desengraxantes são expostos a essa água, seus tensoativos aniônicos acabam se ligando com esses cátions, formando um precipitado insolúvel. Assim, a lavagem tem sua eficiência reduzida ou até mesmo anulada pela perda de poder do tensoativo. A precipitação de sais compromete a estabilidade do sistema e ainda pode provocar entupimentos de tubulações. Para reparar esse problema, são adicionados à fórmula dos produtos de limpeza compostos quelantes, precipitantes ou complexantes, mais conhecidos como sequestrantes e/ou builders. Esses compostos reagem com os íons metálicos (cálcio, magnésio, cobre, ferro e outros), formando compostos solúveis antes desses íons se ligarem com os tensoativos aniônicos; portanto, não ocorrerá perda de eficiência do desengraxante (Yamanaka, 2012).

O problema dos sequestrantes é que, quando essas substâncias atingem os rios e mares, eles acabam sequestrando íons, que são importantes para os organismos aquáticos, podendo causar um desequilíbrio no ecossistema daquela região onde eles foram despejados irregularmente. Dessa forma, para evitar esses problemas é utilizado o mínimo possível de sequestrantes na formulação.

Os conservantes são moléculas adicionadas ao desengraxante e outros produtos de limpeza, com o objetivo de evitar ou inibir o crescimento e proliferação de micro-organismos (bactérias, fungos, leveduras e outros) no produto final. Diferentemente dos agentes sanitários, o conservante não mata nenhum micro-organismo, ele só evita seu crescimento no produto, para aumentar a vida útil e preservar o aspecto físico-químico. Ele não causa mudanças de cor, cheiro e consistência no produto e evita a transmissão de doenças ao consumidor (Revista Cosméticos e Perfumes).

Alguns conservantes inibem o crescimento de bactérias, mas não inibem o crescimento de fungos, ou vice-versa. Por isso, normalmente é usada uma mistura de conservantes (ou blends) no produto, atingindo um amplo espectro de atividade. Um bom conservante deve ser estável a qualquer temperatura e condições de pH utilizadas no processo de fabricação do produto, deve ser incolor e inodoro e ainda deve ser compatível com todos os componentes da



fórmula, para evitar reação química que cause perda de poder desengraxante e inativação do próprio conservante. A concentração de conservante utilizada deve ser muito baixa, pois esse reagente não traz nenhuma melhoria ao produto, só serve para evitar sua deterioração. A baixa concentração é importante também para evitar riscos de irritação ou alergia ao consumidor.

Os sequestrantes que excluem os íons de metais do sistema acabam auxiliando os conservantes, pois removem os íons que são fundamentais à proliferação dos microorganismos (Yamanaka, 2012).

Os hidrótopos servem para eliminar os problemas de separação de fases, aumentam o ponto de turvação do produto final, aumentam a solubilidade do tensoativo, melhoram a viscosidade e auxiliam na solubilização da sujeira. Em outras palavras, esse reagente serve para aumentar a estabilidade do produto como um todo.

Os corantes e perfumes só têm o objetivo de agradar o cliente, tornando o produto mais belo e cheiroso, disfarçando uma cor estranha ou algum cheiro forte de um dos reagentes utilizados.

### **III.4 – Escolha dos reagentes**

Nesse momento será feita a escolha dos reagentes e da composição inicial para cada um. Depois, serão analisados todos os reagentes vistos nas Tabelas III.1 e III.2 para cada função. A escolha ocorrerá com base em vários critérios como, por exemplo, se o reagente é atóxico, biodegradável e renovável, além da sua influência sobre o pH do desengraxante e da sua efetividade na formulação, etc. Por último, com base na Tabela III.3, será escolhida uma composição inicial para cada reagente ou função.

#### **III.4.1 – Veículo**

Para o reagente com função de veículo, quase todas as formulações utilizam a água. O objetivo dessa escolha é tornar o desengraxante uma emulsão ou microemulsão, contendo a água como sua fase contínua, ou seja, classificada como sendo uma emulsão ou microemulsão

óleo em água (O/A). Toda emulsão desse tipo é solúvel em água e assim o desengraxante será também facilmente solúvel em água.

Seguindo a maioria das formulações, esse trabalho igualmente escolherá a água como veículo. Pela Tabela III.3, os desengraxantes terpênicos possuem uma faixa de porcentagem de veículo entre 85 e 95% p/p; sendo assim, será formulado um desengraxante inicial com aproximadamente 90% p/p de veículo, ou seja, 10% p/p de ativos.

### **III.4.2 – Tensoativos**

Quanto à função de tensoativo, já foi discutido que os tensoativos catiônicos não são compatíveis com os tensoativos aniônicos para a produção de desengraxantes. Isso ocorre porque eles interagem entre si e se anulam, formando um tensoativo anfótero, que por sua vez possui baixo poder desengraxante e alto custo. Os tensoativos catiônicos puros também não apresentam boa capacidade de detergência, são muito caros e apresenta alta taxa de toxicidade aquática. Desse modo, nas Tabelas III.1 e III.2 não são vistos quase nenhum tensoativo desse tipos.

Os tensoativos aniônicos são os mais utilizados em formulações de produtos de limpeza, pois apresentam alto poder detergente, grande poder espumante e baixo custo. Por apresentarem carga efetiva, também são muito mais solúveis em água do que os tensoativos não iônicos. Em contrapartida, eles são muito mais sensíveis à água dura e também são fortemente influenciados pela presença de eletrólitos em solução.

Os tensoativos não iônicos são menos sensíveis à precipitação, quando em presença de altas concentrações de eletrólitos. Eles produzem emulsões muito mais estáveis, são menos tóxicos que todos os outros tipos de tensoativos, são poucos sensíveis à água dura e ainda apresentam valores menores de CMC que os aniônicos. Porém, formam menos espuma e são menos solúveis em água que os tensoativos aniônicos.

Como pode ser constatado, os tensoativos aniônicos e não iônicos apresentam diversas vantagens e desvantagens na sua utilização em produtos de limpeza. Contudo, quando juntos, esses tensoativos apresentam sinergismo, melhorando drasticamente a estabilização de emulsões e microemulsões, pois a gotícula é estabilizada pelo efeito estérico e eletrostático

combinados. Então, assim como na maioria dos desengraxantes comerciais, esse trabalho utilizará uma mistura de tensoativos aniônicos e tensoativos não iônicos.

Dentre todas as fórmulas analisadas, os tensoativos aniônicos mais vistos são ácido alquil benzeno sulfônico linear (mais conhecido como Ácido Sulfônico 90 ou LAS) e o lauril éter sulfato de sódio. Já os tensoativos não iônicos mais utilizados são o nonil fenol etoxilado 9EO, o álcool laurílico etoxilado e a dietanolamida de ácido graxo de coco (Amida 90).

O ácido sulfônico 90 é o tensoativo mais utilizado em detergentes no mundo, pois possui grandes qualidades, como excelente poder de molhabilidade e de remoção de sujeiras, alta propriedade emulsionante, bom poder espumante, antibacteriano, solubilidade em água mesmo em baixas temperaturas, possui baixo custo em relação a outros tensoativos e ainda é biodegradável.

Como desvantagens, o ácido sulfônico 90 é muito sensível à água dura e assim seria necessário usar uma grande quantidade de sequestrantes, que por ser tóxico para organismos aquáticos, deve ser utilizado em baixas concentrações. Além disso, ele apresenta baixas solubilidades em água quando há presença de eletrólitos e ainda causa muitas irritações na pele humana por ser corrosivo.

O lauril éter sulfato de sódio possui menor poder detergente que o ácido sulfônico 90, porém tem mais poder espumante, aumenta a viscosidade (espessante) do produto, boa solubilidade em água, baixo potencial de irritabilidade à pele, baixo custo e é biodegradável. Aliado a tudo isso, esse reagente ainda induz um aumento de toda a estabilidade da formulação, sendo desnecessário o uso de hidrótopos. Sua molécula é sintetizada a partir de alcoóis graxos de coco, babaçu ou palmiste, sendo um reagente renovável. Logo, o tensoativo aniônico escolhido será o lauril éter sulfato de sódio.

O nonil fenol etoxilado é solubilizante de essências, possui resistência à água dura, possui excelente detergência e umectação. Assim como a maioria dos tensoativos não iônicos, apresenta baixo ou médio poder espumante. O nonil fenol etoxilado é biodegradável, porém seus subprodutos de degradação, moléculas fenólicas e/ou etoxiladas, são muito tóxicas e persistentes; dessa maneira, essas moléculas se acumulam no meio ambiente e podem ser encontradas nos alimentos e organismos aquáticos, como peixes, crustáceos, etc. Nos humanos, o nonil fenol causa irritação no nariz e pode até provocar alterações no sistema endócrino.

O álcool laurílico etoxilado é um bom emulsionante, apresenta excelente poder umectante, alto poder detergente, é renovável e facilmente biodegradado. Como desvantagens pode-se dizer que esse surfactante apresenta baixa solubilidade em água e possui características antiespumantes.

A dietanolamida de ácido graxo de coco 90% ou Amida 90 possui diversas funções dentro de um desengraxante. Além de ser um tensoativo não iônico, ela atua como espessante, é formadora de espuma rica e estável (estabilizador de espuma), solubiliza óleos e essências, é um alcalinizante fraco e ainda possui forte ação emoliente e emulsificante, além de ser resistente à dureza da água.

A Amida 90 é compatível com a maioria dos tensoativos aniônicos, anfóteros e catiônicos, apresentando excelente sinergia com tensoativos aniônicos sulfatados e potencializando a detergência. Como o lauril éter sulfato de sódio, escolhido como tensoativo aniônico, apresenta íons sulfato, logo haverá uma excelente sinergia entre o Lauril e a Amida 90. Por ser proveniente do óleo de coco (fonte natural), esse reagente é renovável e biodegradável. Sendo assim, o tensoativo não iônico escolhido é a Amida 90.

Normalmente na formulação de microemulsões se utilizam os cotensoativos, que servem para reduzir ainda mais a tensão superficial, favorecendo termodinamicamente a formação das microemulsões. Entretanto, já foi visto, que em muitos casos a boa sinergia entre os tensoativos da formulação já torna a tensão baixa suficiente para formar uma microemulsão, não precisando da adição desses reagentes. Então, nesses primeiros testes não serão incorporados os cotensoativos no desengraxante. Será feita uma tentativa, utilizando uma concentração mais elevada de tensoativos e apostando na sinergia da Amida 90 com o Lauril.

Na teoria, o correto seria utilizar uma concentração de tensoativos aniônicos maior que a concentração de tensoativos não iônicos, pois como os aniônicos são mais solúveis em água, o processo de enxágue seria facilitado e com certeza as sujidades seriam removidas antes de sofrer redeposição. Porém, o que é visto nas formulações pesquisadas é que em algumas a concentração de tensoativos aniônicos foi maior do que a concentração de tensoativos não iônicos, em várias outras o contrário ocorreu. Dessa maneira, a razão entre os tensoativos aniônicos e não iônicos será definida através de um experimento, no qual se analisa qual razão apresenta melhor poder desengraxante e melhor estabilidade de microemulsão. Será fixada

somente a concentração total de tensoativos em 5% p/p, valor dentro da faixa mais vista para desengraxantes terpênicos, que fica entre 2% e 6% p/p.

### **III.4.3 – Solvente Orgânico**

Os solventes mais encontrados em desengraxantes são o butilglicol, o dipropilenoglicol e o d'limoneno. Porém, como o objetivo é a formulação de um desengraxante terpênico, a escolha do solvente orgânico é bem óbvia. O escolhido será o d'limoneno, solvente orgânico terpênico, provindo de frutas cítricas como laranja, limão e lima. Após a extração do suco dessas frutas, a casca, o bagaço e as sementes passam por uma prensagem, da qual sai um licor que é destilado, dando origem ao d'limoneno.

Esse reagente é considerado um excelente desengraxante natural, ou seja, além de sua função como solvente orgânico, ele também atua como coadjuvante e, ainda por cima, possui uma fragrância cítrica de laranja bastante agradável, não sendo necessário o uso adicional de perfumes. Como provém de fonte natural, o d'limoneno é um reagente renovável, atóxico e biodegradável.

Uma minoria de formulações apresenta 10%, 15%, 20% p/p e até mesmo 50% p/p desse reagente. Porém, a maior parte apresenta concentrações entre 0,5 a 3% p/p desse solvente orgânico. Neste trabalho, será utilizada a concentração inicial de 2% p/p de d'limoneno.

### **III.4.4 – Coadjuvantes**

Nos desengraxantes terpênicos analisados, não foram encontradas moléculas com a função de coadjuvante, como podem ser vistas em desengraxantes alcalinos. A maioria dos alcalinos possuem silicatos como coadjuvantes. Os mais achados são o silicato de sódio e o metassilicato de sódio, que realizam diversas melhorias na formulação e ainda são biodegradáveis e atóxicos.

Os silicatos são compostos formados por sílica e óxidos de sódio, são muito utilizados em produtos de limpeza, pois aumentam seu poder detergente, melhoram a emulsificação, são espessantes, alcalinizantes, agentes de tamponamento, inibem a corrosão nas máquinas de lavar, promovem a antirredeposição de sujeira, mantêm em suspensão as sujidades argilosas e

ainda possuem a capacidade de sequestrar alguns metais pesados. No desengraxante proposto neste trabalho, os silicatos ainda servirão para aumentar a concentração de eletrólitos, fazendo com que a CMC diminua. Com isso, haverá formação de mais micelas livres na fase contínua, facilitando a formação de microemulsão.

Diversos desengraxantes utilizam como coadjuvante uma mistura de silicato de sódio e metassilicato de sódio, sempre na proporção de uma parte de silicato de sódio pra cinco partes de metassilicato de sódio. Dessa forma, neste desengraxante proposto, essa mistura também será usada como coadjuvante. Como esses reagentes são fortes alcalinizantes e o objetivo é um desengraxante com pH entre 8 e 10, será usada uma porcentagem bem baixa desses compostos. A Tabela III.3 informa que a concentração de coadjuvantes fica sempre entre 3 e 6%, logo será fixada inicialmente a concentração mínima de 3%, sendo 0,5% de silicato de sódio e 2,5% de metassilicato de sódio.

Os silicatos auxiliam na precipitação de metais pesados, porém ele não é um sequestrante ideal, pois sua eficiência como sequestrante de íons Ca e Mg é muito baixa. Então a melhor decisão é usar um reagente com a função específica de sequestrante.

### **III.4.5 – Sequestrantes**

Os sequestrantes mais usados podem ser divididos em dois grupos. O grupo dos agentes precipitantes e o grupo dos agentes quelantes ou complexantes. O grupo dos agentes complexantes é representado pelo tripolifosfato de sódio, EDTA, ácido cítrico e polímeros de ácido acrílico. Já o grupo dos agentes precipitantes é representado pelo carbonato de sódio, silicato de sódio, metassilicato de sódio e zeólitos.

Como já mencionado, o grupo dos precipitantes não é tão efetivo; assim, será escolhido um sequestrante do grupo dos complexantes, para ter maior eficácia na retirada de íons magnésio e íons cálcio. O polímero de ácido acrílico será prontamente excluído, pois apresenta um preço muito elevado em relação aos demais.

Apesar de o ácido cítrico ser um reagente que se encaixa nas diretrizes do trabalho, sendo renovável, biodegradável e atóxico, ele só desempenha função de sequestrante quando o meio é ácido. Então o ácido cítrico também será excluído. Sobram apenas o tripolifosfato de sódio e o EDTA.

O tripolifosfato de sódio é excelente complexante de íons cálcio e magnésio, auxilia na dispersão de sujidades, é alcalinizante e apresenta afinidade com tensoativos aniônicos. Esse reagente é biodegradável e não é tóxico, porém ele causa muitos danos ao meio ambiente. Caso seja despejado no meio ambiente sem um tratamento prévio, sua biodegradação gera um aumento da concentração de fósforo em diversos mananciais. Isso causa uma aceleração no crescimento de algas, gerando o processo de eutrofização. Logo, o tripolifosfato também foi excluído da pesquisa.

O EDTA é o sequestrante mais utilizado pela indústria de cosméticos e limpeza geral. Ele é um ácido que atua como ligante hexadentado, podendo complexar íons através de seis posições de coordenação. Forma compostos muito estáveis com diversos íons metálicos. Para pH acima de 7 (alcalino), ele possui maior interação exatamente com os íons cálcio e magnésio.

O EDTA ainda ajuda na retirada de íons importantes para proliferação de bactérias e fungos, ajudando o sistema conservante do produto. Portanto, não será necessária a utilização de conservantes, que muitas vezes são tóxicos, como o formol, fenol, parabenos, etc.

O problema do EDTA é que a biodegradabilidade desse composto é baixa, caindo em contradição com o tema do projeto. Porém, como há a necessidade de um sequestrante na fórmula, e todas as outras possibilidades já foram excluídas, será utilizado o EDTA em concentrações muito baixas, somente para não deixar a formulação exposta à água dura, correndo o risco de perder grande parte de sua eficiência.

A concentração de sequestrante em desengraxantes terpênicos varia de 0,15% a 1,00% p/p. Será fixada a menor concentração possível, logo a composição de EDTA no desengraxante será de 0,15%.

De acordo com o teste de biodegradabilidade regido pela OECD 301B, serão considerados biodegradáveis todos os produtos que apresentem mais que 60% p/p de biodegradação em 28 dias de ensaio. Assim, como todas as outras substâncias da formulação são rapidamente biodegradadas, logo existe fortes indícios de que o produto final será qualificado como desengraxante biodegradável.

### III.4.6 – Controladores de pH

Os controladores de pH podem ser divididos em dois grupos: o primeiro é dos alcalinizantes, utilizado quando se quer aumentar o pH, ou neutralizar a acidez (neutralizante), o segundo grupo é dos acidulantes, utilizado quando se quer reduzir o pH, ou quando se quer neutralizar a alcalinidade (neutralizante) do produto. Adiciona-se alcalinizantes e acidulantes até atingir o valor de pH requerido.

Os alcalinizantes mais conhecidos e mais usados são a trietanolamina, a soda cáustica (NaOH), o carbonato de sódio (barrilha leve), metassilicato de sódio e silicato de sódio. A trietanolamina é um excelente alcalinizante, inibidor de corrosão e possui alto poder espumante, porém é investigada como agente carcinogênico e mutagênico e é controlada pelo Ministério do Exército Brasileiro. Assim, a trietanolamina não será usada.

A soda cáustica também é muito utilizada como alcalinizante em desengraxantes alcalinos. Trata-se de uma base forte que dissolve muito bem as gorduras e sebos, porém é altamente corrosiva e apresenta forte reação exotérmica com a água. A soda cáustica (NaOH) também não será usada. Já a barrilha leve também é um bom alcalinizante e não é uma substância venenosa, contudo é controlada pela Polícia Federal e por isso não será utilizada.

Em tal caso, se após essa primeira formulação ainda for necessário aumentar o valor do pH para atingir o valor ideal de projeto (entre 8 e 10), isso será feito com o aumento na concentração de metassilicato de sódio e silicato de sódio.

Os acidulantes mais utilizados são o ácido cítrico e o ácido fosfórico. O ácido fosfórico aumenta a eficácia do tensoativo (coadjuvante) e possui baixo custo, entretanto os fosfatos, quando despejados no meio ambiente, servem de alimentos para plantas e algas, promovendo o processo de eutrofização. Logo, esse reagente não será utilizado. Sobra então o ácido cítrico, que é um produto renovável, biodegradável e atóxico, possui baixo custo e ainda tem função antibacteriana. Assim, caso o valor de pH dessa formulação inicial esteja mais alto que o do projeto (entre 8 e 10), será necessária a utilização de ácido cítrico para baixar o pH até o valor requerido.



### III.5 – Reagentes Seleccionados

Este tópico se destina a resumir todas as escolhas de reagentes feitas anteriormente, indicando quais funções esses reagentes apresentam. Será mostrada também a Tabela III.4 com as composições iniciais utilizadas.

<u>Água:</u>	Veículo (função 1)
<u>Lauril Éter Sulfato de Sódio:</u>	Tensoativo aniônico (função 2) Espessante (função 7)
<u>Amida 90:</u>	Tensoativo não iônico (função 2) Espessante (função 7) Estabilizador de espuma (função 8)
<u>d'limoneno:</u>	Coadjuvante (função 3) Solvente orgânico (função 4) Fragrância (função 14)
<u>Silicato de Sódio e Metassilicato de Sódio:</u>	Coadjuvante (função 3) Tampão (função 5) Alcalinizante (função 5) Inibidor de Corrosão (função 6) Espessante (função 7) Agente Sanitário (função 9) Sequestrante de Metais Pesados (função 10)
EDTA:	Sequestrante (função 10)

Colocando todos esses reagentes na formulação do desengraxante, só não são englobadas as funções 11 (conservante), 12 (hidrótopo) e 13 (corante). A maioria dos desengraxantes analisados não usava conservante e nem hidrótopo. Neste desengraxante

também não serão usados. O EDTA retarda a proliferação de micro-organismos, sequestrando íons importantes a sua sobrevivência, assim o conservante não faz tanta falta.

Embora o lauril éter sulfato de sódio não realize todas as melhorias apresentadas por um hidrótopo ideal, ele aumenta bastante a estabilidade geral do desengraxante, então não serão usados hidrótopos. Por fim, nessa primeira formulação, não será usado o corante, ele só aparecerá se a cor original do desengraxante for feia ou estranha. Isso se decidirá após a realização dos primeiros experimentos. A Tabela III.4 ilustra um resumo da composição inicial.

Tabela III.4 – Composição inicial do desengraxante que será produzido

Reagentes	Composição Inicial (% p/p)
Água Deionizada	89,85
Lauril Éter Sulfato de Sódio	5,00
Amida 90	
Metassilicato de Sódio	2,50
Silicato de Sódio	0,50
d'limoneno	2,00
EDTA	0,15

### III.6 – Problemas de Formulação

Após determinada a primeira formulação, será dado início aos experimentos. Antes disso, deve se atentar para os possíveis erros que podem aparecer nessa formulação. Abaixo estão listados os problemas de formulação mais encontrados e a explicação, um a um, de como esses problemas podem ser corrigidos (Assumpção, 2010). Os problemas são:

- ✓ Meio muito alcalino;
- ✓ Ponto de turvação elevado;
- ✓ Precipitação;
- ✓ Viscosidade baixa;
- ✓ Alteração da cor original;
- ✓ Pouca espuma.

O meio alcalino ocorre pelo excesso de bases na formulação. Pode ser resolvido adicionando ácidos para queda no pH. Caso ocorra esse erro, ele será resolvido adicionando ácido cítrico.

O ponto de turvação é a temperatura na qual o líquido, por arrefecimento, começa a ficar opaco. Nessa temperatura, o líquido se torna turvo e a viscosidade aumenta significativamente. Quando essa temperatura é muito elevada, a ocorrência de precipitados no desengraxante é muito facilitada. Na maioria das vezes esse ponto de turvação elevado é causado por um excesso de eletrólitos, que diminui a solubilidade dos tensoativos, aumentando a viscosidade. Existem três formas de corrigir tal problema: 1) aumentar a concentração de tensoativos; 2) diminuir a concentração de sais (eletrólitos); 3) adicionar hidrótopos na fórmula.

A precipitação pode ocorrer por três motivos: 1) ponto de turvação elevado; 2) a presença de íons  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Ca}^{+2}$  na água utilizada para preparo do desengraxante; 3) incompatibilidade entre o mix de tensoativos utilizados. O problema é sanado com a utilização de água deionizada na produção do desengraxante e com a utilização de sequestrantes para a retirada dos íons de ferro, cálcio e magnésio. É necessário também rever a sinergia dos tensoativos usados.

O problema da baixa viscosidade ocorre pela falta de espessantes na formulação. Esse pode ser sanado com a adição de espessantes ou com o aumento da concentração de tensoativos, que por sua vez formarão micelas. As micelas ficam dispersas no meio contínuo e também funcionam como espessantes.

A falta de espuma nos produtos de limpeza pode ser explicada pela falta de tensoativos. Então, para corrigir o problema, se adicionam mais tensoativos na formulação. Também é importante utilizar estabilizadores de espuma (como a Amida 90), para obter uma espuma mais espessa e mais duradoura.

## Capítulo IV – Parte Experimental

### IV.1 – Poder desengraxante (teste de desempenho)

Primeiramente, antes de começar a confecção dos desengraxantes, é importante validar um método para testar o desempenho dos mesmos. Os resultados desse teste serão usados para a tomada de decisão das próximas etapas da pesquisa. Assim, o teste precisa ser validado e seu erro precisa ser conhecido com precisão, para não influenciar de maneira errada as decisões futuras.

O teste de desempenho que será realizado se chama poder desengraxante. Ele será baseado na norma ASTM F22. Essa norma descreve um teste chamado de *waterbreak* ou *teste de escorrimento*. Esse teste mostra que quando se joga água em uma superfície com sujidades de graxa ou óleo, e coloca-se essa placa na vertical, a água escorre rapidamente, deixando apenas algumas gotas sobre as sujidades. Já se a superfície estiver limpa, a água formará uma película contínua sem gotas. Dessa forma consegue-se perceber se a placa está limpa, apenas com uma análise visual do escorrimento da água.

No teste empregado neste trabalho, o poder desengraxante não será dado por uma análise visual, ele será calculado com base na diferença de massa de graxa, antes e depois de um processo de lavagem com o desengraxante a ser testado. Logo abaixo se pode ver a lista de materiais e a descrição da metodologia a ser testada. O teste de desempenho será realizado com uma espessa graxa mineral parafínica (*Autolith 2* da Lubrax).

#### IV.1.1 – Materiais

- ✓ Placas de vidro de 2,5cm x 7,0cm;
- ✓ acetona;
- ✓ heptano;
- ✓ pincel;
- ✓ graxa (*Autolith 2* da Lubrax – graxa a base de óleos minerais parafínicos);
- ✓ água deionizada;
- ✓ desengraxante comercial (*Reax*);

- ✓ 2 provetas de 50mL;
- ✓ 2 béqueres de 50mL;
- ✓ 2 agitadores magnéticos (peixinho);
- ✓ balança (modelo: XT 220A da Precisa);
- ✓ estufa (modelo: 400-3ND da Ethik Technology);
- ✓ placa de aquecimento (modelo: C-Mag HS7 da IKA);
- ✓ termômetro 0 a 100°C;
- ✓ cronômetro.

Para a validação do teste, utilizou-se um desengraxante comercial chamado “Reax”. Esse desengraxante foi escolhido por apresentar em sua fórmula o tensoativo lauril éter sulfato de sódio e também o solvente orgânico d’limoneno, indicando então uma semelhança com o desengraxante inicial proposto. Foi utilizado um desengraxante comercial com objetivo de minimizar erros entre uma amostra e outra do desengraxante. Parte-se do princípio de que um produto comercial apresenta uma homogeneidade de amostras mais eficaz, assim aplica-se a hipótese de amostra padrão. Logo, o erro calculado será totalmente relacionado com o teste de desempenho.

#### **IV.1.2 – Metodologia**

São separadas 5 placas para cada teste (placa de vidro com 2,5 cm por 7,0 cm). As placas foram lavadas com água e sabão, depois foram rinsadas com heptano e por último foram rinsadas com acetona. Após secas, essas placas foram pesadas (peso da placa pura). Com um pincel, passa-se graxa em um quadrado de 2,5cm x 2,5cm dessas placas, as bordas são limpas e o resultado é mostrado na Figura IV.1:



Figura IV.1 – Placas de vidro preparadas para teste de desempenho.

As placas, já com a graxa, vão para a estufa que está a 100°C e ficam lá até atingir peso constante. Essa etapa é importante para eliminar os possíveis voláteis contidos na graxa e não comprometer o resultado do teste. Será calculado o tempo necessário para peso constante. Após saírem da estufa, as placas são novamente pesadas para saber a massa de graxa adicionada às mesmas (peso de graxa na placa).

Mede-se 50mL de água deionizada que vai para um dos béqueres. Em outro béquer é adicionado 50mL do desengraxante a ser testado (para o caso da validação, o desengraxante é o Reax). Adicionam-se agitadores magnéticos nos dois béqueres. Agora, esses béqueres vão para uma placa de aquecimento com agitação (C-Mag HS7 da IKA). Eles ficam na placa de aquecimento por aproximadamente 10 minutos na temperatura de 40°C e velocidade de agitação baixa. Esse tempo é suficiente para que tanto o desengraxante quanto a água deionizada atinjam a temperatura de 40°C.

Nesse momento, o teste é iniciado, a agitação é aumentada e cada placa é mergulhada por 60s no desengraxante. A parte com graxa fica submersa durante todo o tempo. Após o tempo de submersão no desengraxante, a placa fica 10s na vertical para escorrer o excesso. Agora, a placa é submersa por 60s no béquer com água deionizada. A placa é retirada da água e fica 10s na vertical para retirar o excesso de água. A placa vai para a estufa, que está a 100°C, e fica lá até atingir peso constante. Essa etapa tem o objetivo de retirar a água residual. O tempo para peso constante também será calculado. A placa é novamente pesada para saber a quantidade de graxa retirada. O poder desengraxante é calculado medindo a porcentagem de graxa retirada em cada placa. Faz-se a média com os cinco resultados obtidos (5 placas) para encontrar o valor final e o erro da medição.

Nesse início, serão feitos dois testes: no primeiro deles todas as cinco placas serão passadas no mesmo desengraxante e na mesma água deionizada, no segundo teste o desengraxante e a água serão trocados a cada placa.

Abaixo serão mostrados os resultados obtidos com esses dois testes, e assim tem-se a definição de qual teste será escolhido. Será definido também o tempo de secagem da graxa na estufa (antes do teste) e o tempo de secagem do excesso de água na estufa (após teste).

### IV.1.3 – Resultados

#### IV.1.3.1 – Etapa de secagem 1 (retirada de voláteis da graxa)

Foram preparadas 10 placas. Após a produção dessas placas, elas foram encaminhadas à estufa para eliminação dos voláteis da graxa. Para calcular o tempo de secagem dessa etapa, foram medidos os pesos das placas a cada 30 minutos de estufa (a 100°C), até o tempo máximo de 240 minutos (4h). Para melhor visualização da queda de massa com o tempo de estufa, foi elaborada a tabela IV.1 com os valores de queda de massa (em porcentagem), em relação ao tempo inicial ( $t=0$ ), para todos os pontos.

Tabela IV.1 – Queda de massa em relação a  $t=0$  (em porcentagem) por tempo de estufa.

Placas	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min	240 min
1	0,00%	-1,08%	-1,85%	-2,31%	-2,93%	-3,39%	-3,62%	-3,78%	-4,01%
2	0,00%	-1,09%	-1,73%	-2,10%	-2,83%	-3,01%	-3,10%	-3,46%	-3,74%
3	0,00%	-1,30%	-2,00%	-2,69%	-2,79%	-3,19%	-3,39%	-3,59%	-3,69%
4	0,00%	-0,93%	-1,49%	-1,95%	-2,23%	-2,70%	-3,07%	-3,16%	-3,35%
5	0,00%	-0,69%	-1,38%	-2,19%	-2,76%	-3,00%	-3,11%	-3,46%	-3,57%
6	0,00%	-1,09%	-1,58%	-2,06%	-2,18%	-2,79%	-3,28%	-3,76%	-3,76%
7	0,00%	-0,52%	-1,04%	-2,50%	-3,23%	-3,64%	-3,95%	-4,16%	-4,37%
8	0,00%	-1,19%	-1,59%	-1,99%	-2,78%	-2,78%	-2,91%	-3,44%	-3,71%
9	0,00%	-0,86%	-1,85%	-2,46%	-3,08%	-6,89%	-7,01%	-7,13%	-7,38%
10	0,00%	-1,17%	-1,88%	-4,23%	-4,69%	-5,05%	-5,28%	-5,52%	-5,63%

Na Tabela IV.1, os resultados das placas 9 e 10 serão desprezados, pois em um determinado momento (indicado com a cor azul), houve uma grande variação de massa possivelmente causada por um choque na placa e certamente não relacionada à queda de massa por eliminação de voláteis.

Em seguida, foi construída a Tabela IV.2, com as médias de queda de massa para cada tempo de estufa, e calculado também o intervalo de confiança dessas medidas.

Tabela IV.2 – Média da queda de massa (em relação a t=0) em função do tempo na estufa.

<b>Tempo de estufa</b>	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min	240 min
<b>Média de queda de massa (%)</b>	0,99%	1,58%	2,22%	2,72%	3,06%	3,30%	3,60%	3,77%
<b>Intervalo de Confiança</b>	0,18%	0,20%	0,17%	0,23%	0,22%	0,23%	0,20%	0,20%

A Figura IV.2, resume os dados da Tabela IV.2.

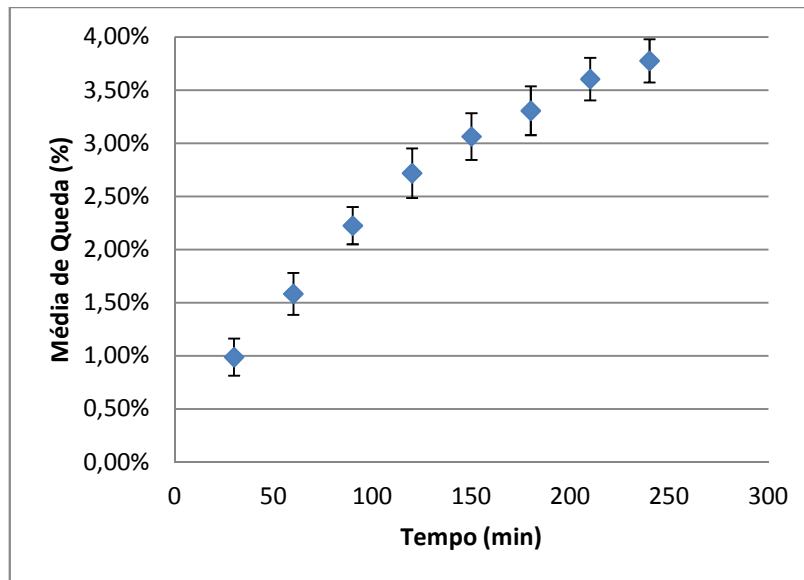


Figura IV.2 – Média de queda de massa (em relação a t=0) em função do tempo na estufa.

Então, analisando a Figura IV.2, percebe-se que a partir do quarto ponto em diante todas as barras de erro se interceptam; logo, o valor de 120 minutos foi escolhido como tempo necessário para ocorrer estabilização da massa. Dessa forma, o tempo da etapa de secagem será fixado em 120 minutos.



#### IV.1.3.2 – Etapa de secagem 2 (retirada de água residual)

Para os testes 1 e 2 foram feitas outras 10 placas e deixadas apenas 120 minutos na estufa para eliminação de voláteis da graxa. No primeiro teste, o desengraxante e a água deionizada dos béqueres não serão trocados. Será feito o experimento com uma placa, em seguida será feito o experimento com outra placa, e assim por diante, sem fazer a troca dos fluidos. Será analisado se o poder desengraxante nas cinco placas é coincidente.

Nesse segundo teste, será feita a troca do desengraxante e da água deionizada após cada placa. Do mesmo jeito, o poder desengraxante nas cinco placas será analisado para observar se são coincidentes. Antes do experimento com cada placa, será medida a temperatura, só será iniciado o teste se a temperatura da água e do desengraxante estiverem entre 38°C e 42°C.

Após os 60s em cada fluido, as placas foram levadas para a estufa a 100°C até peso constante. Essa etapa tem o objetivo de retirar a água residual, que fica por cima da camada de graxa. Dessa vez, foram anotados os pesos de 15 em 15 minutos, por um período máximo de 90 minutos.

A Tabela IV.3 apresenta valores de queda de massa, em relação a  $t=0$ , para todos os tempos analisados, para as placas realizadas no teste 1.

Tabela IV.3 – Queda de massa (g) (em relação a  $t=0$ ) por tempo de estufa, para teste 1.

Placas	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
1	0,0000	0,0022	0,0035	0,0032	0,0036	0,0035	0,0037
2	0,0000	0,0020	0,0025	0,0026	0,0023	0,0025	0,0025
3	0,0000	0,0021	0,0044	0,0044	0,0045	0,0044	0,0044
4	0,0000	0,0007	0,0029	0,0031	0,0030	0,0028	0,0031
5	0,0000	0,0028	0,0034	0,0037	0,0035	0,0035	0,0036

Na Tabela IV.3 pode ser observado que os valores sofrem grande alteração de 0 a 15 minutos e de 15 a 30 minutos. Depois de 30 minutos os valores se tornam muito próximos e não apresentam mais variação. A pequena variação observada entre os outros intervalos de

tempo é relativo ao erro da balança analítica usada. Isso indica que o tempo máximo necessário para que toda a água evaporasse foi de 30 minutos.

A Tabela IV.4 apresenta valores de queda de massa, em relação a  $t=0$ , para todos os tempos analisados, para as placas realizadas no teste 2.

Tabela IV.4 – Queda de massa (g) (em relação a  $t=0$ ) por tempo de estufa, para teste 2.

Placas	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
6	0,0000	0,0005	0,0007	0,0005	0,0004	0,0007	0,0004
7	0,0000	0,0018	0,0023	0,0020	0,0023	0,0022	0,0022
8	0,0000	0,0027	0,0023	0,0023	0,0025	0,0026	0,0025
9	0,0000	0,0028	0,0031	0,0034	0,0031	0,0028	0,0031
10	0,0000	0,0004	0,0007	0,0006	0,0006	0,0007	0,0009

Na Tabela IV.4, as massas só sofrem alteração entre 0 e 15 minutos, após isso não é visto grande alteração dos valores. Logo, para o teste 2, foram necessários apenas 15 minutos para total evaporação da água residual. Diante desses fatos, e utilizando a regra do pior cenário, o tempo de secagem adotado para essa etapa será de 30 minutos.

#### IV.1.3.3 – Poder desengraxante

O poder desengraxante é calculado dividindo a massa de graxa retirada, pela quantidade inicial de graxa na placa. Depois, pega-se os cinco resultados (das cinco placas) e calcula-se a média. O intervalo de confiança é calculado utilizando os fatores da tabela *t-student* para um nível de confiança de 95%. O erro (em porcentagem) é calculado dividindo o desvio padrão pelo valor da média.

As Tabelas IV.5 e IV.6 mostram os resultados do poder desengraxante para as placas do teste 1 e do teste 2, respectivamente. Posteriormente, na Tabela IV.7 serão mostrados os cálculos de média geral, intervalo de confiança e erro, para cada teste.

Tabela IV.5 – Poder desengraxante para as placas do teste 1.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder Desengraxante
1	0,0739	0,0028	3,79%
2	0,0637	0,0026	4,08%
3	0,0578	0,0024	4,15%
4	0,0740	0,0032	4,32%
5	0,0841	0,0038	4,52%

Tabela IV.6 – Poder desengraxante para as placas do teste 2.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder Desengraxante
6	0,0480	0,0019	3,96%
7	0,0703	0,0030	4,27%
8	0,0699	0,0027	3,86%
9	0,0601	0,0024	3,99%
10	0,0541	0,0023	4,25%

Tabela IV.7 – Média do poder desengraxante, desvio padrão e erro para os testes 1 e 2.

	Poder desengraxante (%) - Teste 1	Poder desengraxante (%) - Teste 2
<b>Placa 1</b>	3,79%	3,96%
<b>Placa 2</b>	4,08%	4,27%
<b>Placa 3</b>	4,15%	3,86%
<b>Placa 4</b>	4,32%	3,99%
<b>Placa 5</b>	4,52%	4,25%
<b>Média</b>	4,17%	4,07%
<b>Intervalo de Confiança</b>	0,26%	0,18%
<b>Erro (%)</b>	6,24%	4,31%

Tanto o teste 1 quanto o teste 2 foram realizados com o mesmo desengraxante (Reax); desse modo, é de se esperar que o poder desengraxante para ambos os testes sejam muito parecidos. A média para o teste 1 ficou em 4,17%, com erro experimental de 6,24%, e no teste 2 temos um valor de 4,07% de poder desengraxante, com erro experimental de 4,31%. Levando em consideração o percentual de erro para cada teste, pode-se dizer que os valores

apresentados são iguais. Como os dois percentuais de erro são considerados baixos, pode-se usar qualquer uma das duas metodologias propostas. O teste 2 apresenta um erro experimental um pouco menor, mas necessita de 5 vezes mais reagentes e ainda por cima necessita de um tempo maior, pois a cada troca dos fluidos é necessário esperar 10 minutos para a estabilização da temperatura em 40°C. Então, por questão de economia, o teste de desempenho será realizado igual ao teste 1, não precisando trocar o desengraxante nem a água entre as placas.

Os maiores erros entre as placas serão vistos quando o desengraxante testado for muito viscoso ou formar muita espuma. Dessa forma, o tempo de 10 segundos para que o excesso de desengraxante escorra não será suficiente e a água deionizada será contaminada com muitos tensoativos. Assim, a tendência é que o poder desengraxante da próxima placa analisada seja maior, pois a placa sofrerá ação de tensoativos, tanto no desengraxante quanto na água.

#### **IV.2 – Metodologia de produção do desengraxante**

Após desenvolver o teste de desempenho, será criada agora uma metodologia de preparo para o desengraxante proposto no capítulo anterior. Para validação da metodologia três réplicas de uma mesma formulação serão feitas. Esses desengraxantes produzidos serão submetidos a dois testes: teste do poder desengraxante (elaborado no tópico anterior) e distribuição de tamanho de gota, feito com o equipamento *Zetasizer*.

Com os resultados dos testes acima, será calculado o erro entre cada preparação. Inicialmente, o desengraxante será produzido com 5% de tensoativos, nos quais serão divididos em 2,5% de lauril e 2,5% de Amida 90 (razão 1:1). A Tabela IV.8 mostra a formulação inicial. Será preparado um total de 70g de desengraxante.

Tabela IV.8 – Composição dos testes feitos para validação da metodologia.

Reagentes	Composição (% peso)	Massa (g)
Água Deionizada	89,85%	62,90
Lauril Éter Sulfato de Sódio	2,50%	1,75
Amida 90	2,50%	1,75
Metassilicato de Sódio	2,50%	1,75
Silicato de Sódio	0,50%	0,35
d'limoneno	2,00%	1,40
Edta	0,15%	0,10

#### IV.2.1 – Materiais

- ✓ Água deionizada;
- ✓ lauril éter sulfato de sódio;
- ✓ amida 90 (dietanolamida de ácido graxa de coco);
- ✓ d'limoneno;
- ✓ silicato de Sódio;
- ✓ metassilicato de Sódio;
- ✓ EDTA;
- ✓ acetona;
- ✓ heptano;
- ✓ plaquinhas de vidro;
- ✓ pincel;
- ✓ graxa (Autolith 2 da *Lubrax*);
- ✓ 1 béquer de 100mL;
- ✓ 3 béqueres de 50mL;
- ✓ 2 provetas de 50mL;
- ✓ 2 agitadores magnéticos (peixinho);
- ✓ espátula;
- ✓ pipetas volumétricas descartáveis de 3 mL;
- ✓ balança analítica digital (modelo: M 3502 da *Bel Engineering*);
- ✓ balança (modelo: XT 220A da *Precisa*);

- ✓ estufa (modelo: 400-3ND da *Ethik Technology*);
- ✓ placa de aquecimento (modelo: C-Mag HS7 da *IKA*);
- ✓ zetasizer (modelo: ZS90 da *Malvern*);
- ✓ cronômetro;
- ✓ termômetro de 0 a 100°C;

#### **IV.2.2 – Metodologia de preparo da emulsão / microemulsão**

Primeiramente, em um béquer de 50mL (béquer 1) foi preparado uma solução utilizando todo o Lauril e uma parte da água deionizada. Agitou-se até o lauril se solubilizar por completo. Esse béquer foi reservado.

Posteriormente, em um segundo béquer de 50 mL (béquer 2), pesou-se o EDTA, o metassilicato de sódio e o silicato de sódio. Por cima desses sólidos foi adicionada a outra parte da água deionizada. Esse béquer foi para a placa de aquecimento onde ficou por 5 minutos na temperatura de 40°C e agitação baixa, para que todos os sólidos fossem dissolvidos. Esse béquer também foi reservado.

Em um béquer de 100mL (béquer 3) pesou-se a Amida 90 e o d'limoneno. Esse béquer 3 foi levado para a placa de aquecimento, onde ficou por 2 minutos, na temperatura ambiente e agitação baixa, suficiente para mistura.

O béquer 3 continuou na placa de aquecimento, só que agora a agitação foi aumentada e a temperatura foi ajustada para 40°C. Por cima dessa mistura de amida 90 e d'limoneno foi adicionado o conteúdo do béquer 1 (lauril + água) vagarosamente. Nesse momento houve a formação de um leve gel. Por último foi adicionado, também vagarosamente, o conteúdo do béquer 2 (metassilicato + silicato + EDTA + água). O desengraxante está pronto.

#### **IV.2.3 – Resultados**

No momento seguinte após a produção do desengraxante proposto, esse se apresentou de forma turva. Todavia, três dias após sua fabricação, esse desengraxante se apresentou de

forma transparente. Esse fato é um indício de que foi produzida uma microemulsão. Assim, as análises de tamanho de gota e poder desengraxante só foram realizadas após os três dias de estabilização desse microssistema. A Figura IV.3 mostra fotografias tiradas no momento seguinte a produção do desengraxante e após 3 dias de estabilização do sistema.

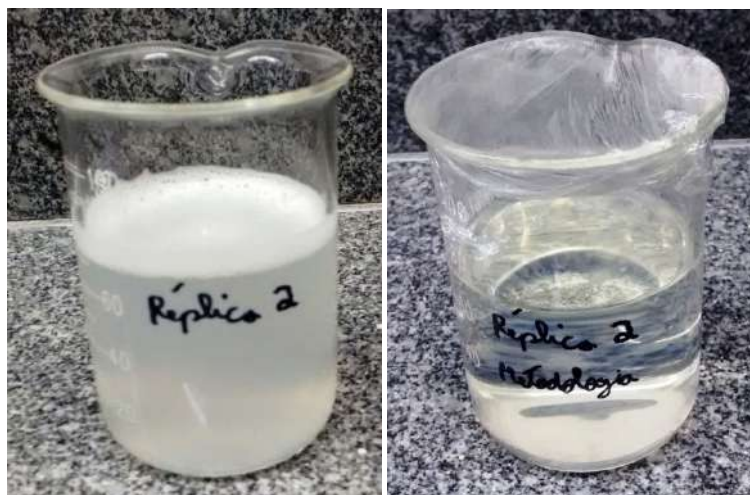


Figura IV.3: foto do desengraxante logo após sua produção (à esquerda) e depois de 3 dias de estabilização (à direita).

#### IV.2.3.1 – Distribuição de Tamanho de Gota

Foram feitos os testes para análise de distribuição de tamanho de partículas no *Zetasizer* em duplicata, para as três réplicas. Nas Figuras IV.4, IV.5 e IV.6 serão expostos os gráficos de cada uma das réplicas. O gráfico mostrado apresenta em seu eixo y, a coordenada de intensidade (%) e no eixo x, a coordenada de tamanho de partícula (nm).

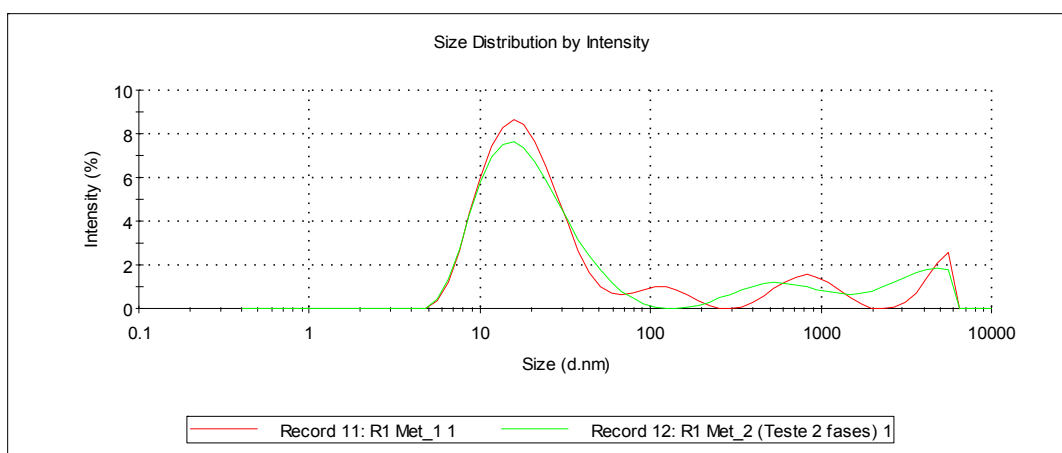


Figura IV.4 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 1.

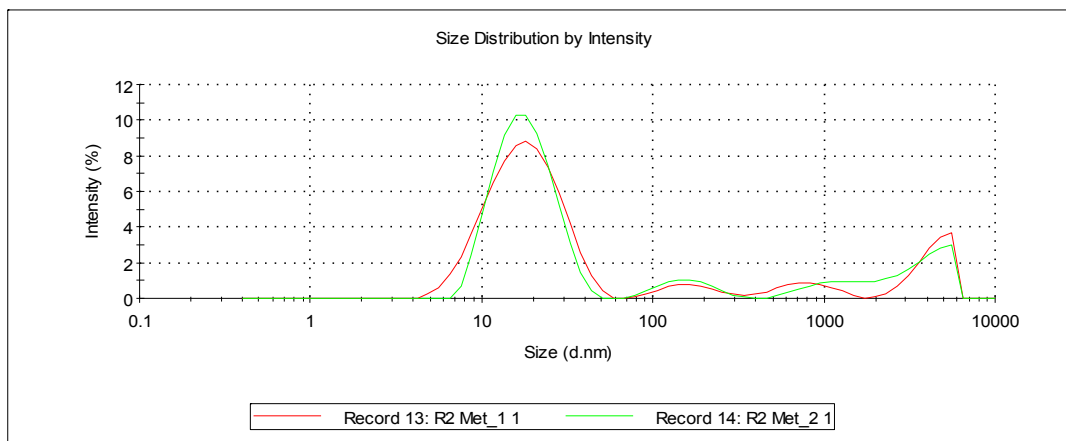


Figura IV.5 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 2.

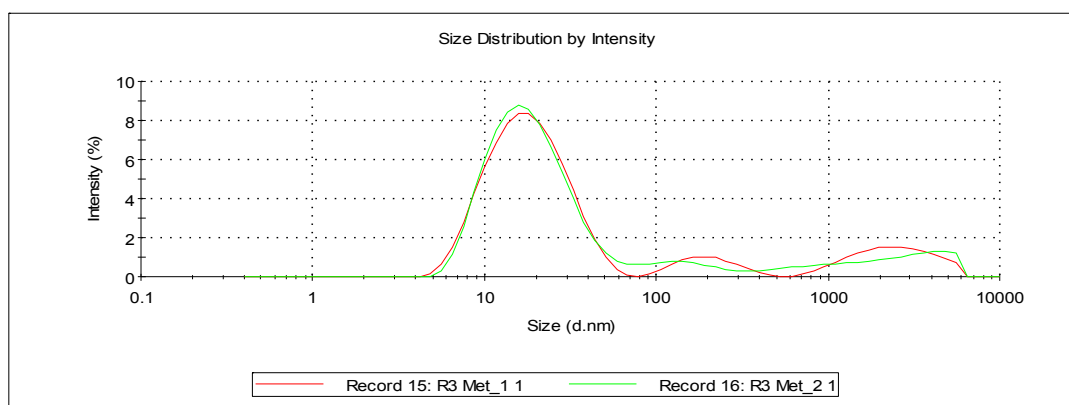


Figura IV.6 – Análises de tamanho de gota (em duplicata) para réplica 3.

Em todos os gráficos apresentados, as duplicatas ficaram bem próximas, indicando que o preparo do desengraxante foi bem sucedido. Quanto aos resultados, a réplica 1 apresentou o maior pico entre 5 e 50nm, na réplica 2 esse pico ficou entre 7 e 50nm e na réplica 3 o pico ficou entre 4 e 60nm. Isso prova que a metodologia apresentada é capaz de produzir desengraxantes com distribuição de tamanho de gotas compatíveis. O valor médio de tamanho de gota, que ficou em torno de 30 nm, prova ainda que o desengraxante elaborado se apresenta na forma de uma microemulsão. Para confirmar que as curvas de distribuição das três réplicas ficaram muito próximas, comprovando assim a eficácia da metodologia proposta, será mostrado abaixo um gráfico com as 6 curvas sobrepostas.



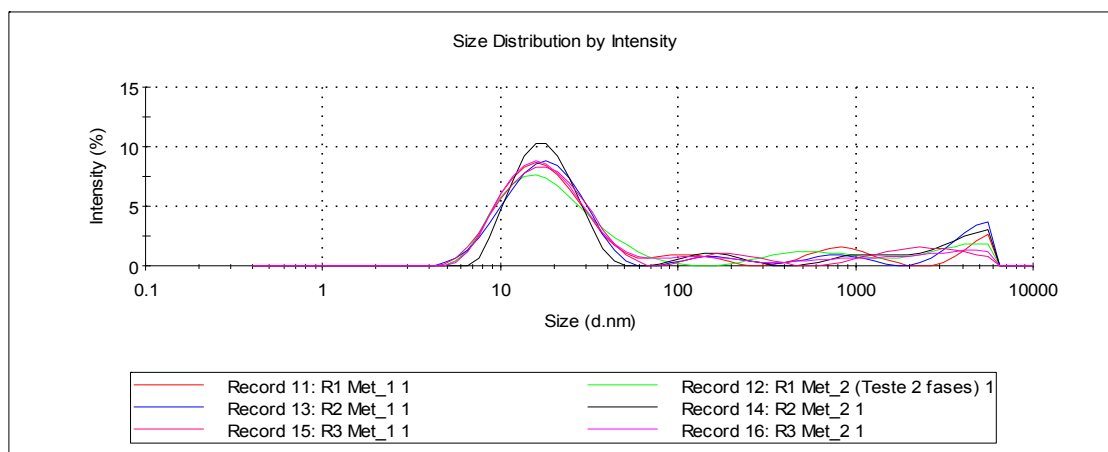


Figura IV.7 – Análises de tamanho de gota de todas as três réplicas (seis curvas sobrepostas).

#### IV.2.3.2 – Poder Desengraxante

O cálculo do poder desengraxante seguirá a metodologia apresentada na seção IV.1. Foi feito o teste com cinco placas para cada réplica. Os resultados da réplica 1, réplica 2 e réplica 3 são mostrados nas Tabelas IV.9, IV.10 e IV.11, respectivamente.

Na tabela IV.12 apresentam-se as médias, desvios padrão e erro para as três réplicas, com o intuito de comparar se esses valores são coincidentes. Por fim, para ajudar nessa comparação, será apresentado um gráfico de poder desengraxante “versus” réplicas, na Figura IV.8.

Tabela IV.9 – Valores de poder desengraxante para a réplica 1.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder Desengraxante
1	0,0328	0,0021	6,40%
2	0,0469	0,0026	5,54%
3	0,0310	0,0022	7,10%
4	0,0440	0,0026	5,91%
5	0,0432	0,0029	6,71%

Tabela IV.10 – Valores de poder desengraxante para a réplica 2.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0444	0,0026	5,86%
2	0,0432	0,0036	8,33%
3	0,0379	0,0025	6,60%
4	0,0358	0,0021	5,87%
5	0,0330	0,0020	6,06%

Observação: a placa de número 2, marcada com a cor rosa, foi excluída da média, pois apresentou muita discrepância em relação aos outros resultados.

Tabela IV.11 – Valores de poder desengraxante para a réplica 3.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0483	0,0030	6,21%
2	0,0505	0,0033	6,53%
3	0,0496	0,0036	7,26%
4	0,0485	0,0034	7,01%
5	0,0409	0,0044	10,76%

Observação: a placa de número 5, marcada com a cor rosa, foi excluída da média, pois apresentou muita discrepância em relação aos outros resultados.

Tabela IV.12 – Média, desvio padrão e erro para as três réplicas.

	Poder desengraxante (%)			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Média
<b>Média</b>	6,33%	6,09%	6,75%	6,39%
<b>Desvio Padrão</b>	0,59%	0,41%	0,55%	0,52%
<b>Erro (%)</b>	9,33%	6,71%	8,19%	8,08%

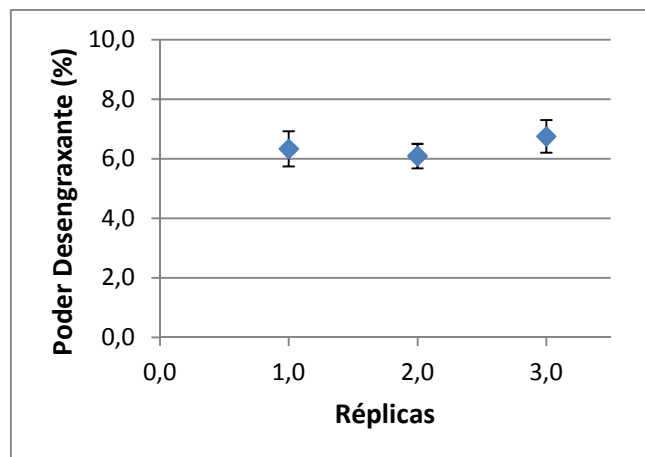


Figura IV.8 – Gráfico de poder desengraxante “versus” réplica.

Analisando a Figura IV.8, tem-se a confirmação que os valores das três réplicas são estatisticamente iguais, pois as barras de erro se interceptam. Isso prova que tanto a metodologia proposta quanto o teste de desempenho estão bem desenvolvidos para serem utilizados no resto do trabalho. Nesses primeiros resultados já se percebe que a formulação apresentada possui poder desengraxante muito superior (50% maior) ao desengraxante comercial Reax.

Após realização dos testes iniciais, a coloração do desengraxante ficou transparente e levemente amarelada, a cor já é visualmente agradável então não será necessária a adição de corantes. A fragrância cítrica de laranja provinda do d’limoneno é muito agradável, tornando também desnecessária a adição de perfumes.

A partir de agora, necessita-se de algumas otimizações na formulação proposta. O primeiro tópico a ser analisado é a razão entre tensoativos utilizados.

### IV.3 – Razão de Tensoativos

#### IV.3.1 – Introdução

Essa formulação inicial apresenta dois tensoativos, um deles é o lauril éter sulfato de sódio e o outro é a dietanolamida de ácido graxo de coco. Após analisar diversas formulações

encontradas na literatura, percebe-se que existem diversas formulações apresentando esses compostos, e cada uma delas estabelece uma razão entre esses tensoativos, que variam de acordo com o objetivo de cada trabalho. Para descobrir qual a melhor razão para o objetivo deste trabalho (retirada da graxa *Autolith 2* da Lubrax), serão elaborados cinco formulações com as razões hipotéticas abaixo:

- ✓ 1 parte de Lauril para 1 parte de Amida 90 (teste 1);
- ✓ 2 partes de Lauril pra 1,5 partes de Amida 90 (teste 2);
- ✓ 2 partes de Lauril pra 1 parte de Amida 90 (teste 3);
- ✓ 2 partes de Amida 90 pra 1,5 partes de Lauril (teste 4);
- ✓ 2 partes de Amida 90 pra 1 parte de Lauril (teste 5).

Sendo assim, será elaborado um desengraxante com cada razão mencionada, ou seja, serão produzidos 5 desengraxantes (5 formulações) e todos eles passarão por diversas análises para estabelecer qual é o que melhor se adapta ao objetivo deste trabalho. As análises começam com a medição de pH e análise visual para ver qual desengraxante possui maior apelo ao consumidor, com mais beleza, limpidez, cor e fragrância. Também será analisada a distribuição de tamanho de partícula, para saber qual razão apresenta melhor estabilidade da emulsão ou microemulsão formadas, e por último será realizada a comparação através do valor de poder desengraxante.

Todos os reagentes, exceto os tensoativos, serão fixados em uma composição. A composição de tensoativos totais também será fixada em 5% e a proporção entre Lauril e Amida 90 será variada. A Tabela IV.13 mostra a composição de cada desengraxante nesses experimentos.

Tabela IV.13 – Composição dos testes realizados para determinação da melhor razão de tensoativos.

Reagentes	Formulação 1 (% peso)	Formulação 2 (% Peso)	Formulação 3 (% Peso)	Formulação 4 (% Peso)	Formulação 5 (% Peso)
Água Deionizada	89,85%	89,85%	89,85%	89,85%	89,85%
Lauril éter sulfato de sódio	2,50%	2,86%	3,33%	2,14%	1,67%
Amida 90	2,50%	2,14%	1,67%	2,86%	3,33%
Metassilicato de sódio	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
Silicato de sódio	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%	0,50%
d'limoneno	2,00%	2,00%	2,00%	2,00%	2,00%
Edta	0,15%	0,15%	0,15%	0,15%	0,15%

### IV.3.2 – Resultados

#### IV.3.2.1 – pH

Os resultados de pH para todos os desengraxantes foi o mesmo. Em todos eles o pH ficou entre 13 e 14. A explicação para esse fato, muito provavelmente, está na concentração de metassilicato e silicato utilizado. Logo, em uma próxima etapa do trabalho, será necessário avaliar uma forma de diminuir o pH, pois o objetivo é trabalhar com pH entre 8 e 10. As opções para sanar esse problema são a diminuição das concentrações de metassilicato e silicato ou a adição de um ácido na formulação.

#### IV.3.2.2 – Análise Sensorial

Essa análise tem como objetivo determinar o aroma, a cor e a transparência dos desengraxantes produzidos, para ver qual(is) dos desengraxantes possui(em) características que podem ser determinantes na escolha dos clientes. O aroma de todos os desengraxantes foi praticamente o mesmo, característico de laranja, provindo do reagente d'limoneno.

Em relação à cor e à transparência, todos os desengraxantes se apresentaram bastante turvos no momento seguinte a sua produção e apresentaram coloração levemente amarelada. Após três dias de estabilização, o desengraxante de formulação 1 se apresentou de forma transparente, os de formulação 2 e 3 clarearam bastante, mas ainda possuíam algum tipo de turvação. Os desengraxantes de formulação 4 e 5 (que possuíam mais amida), mesmo após três dias de estabilização, ainda se apresentaram bastante turvos. Após 10 dias de estabilização, todos os desengraxantes se apresentaram completamente transparentes. Como o tempo de estabilização total foi de 10 dias, então as análises de tamanho de gota e poder desengraxante só serão realizadas após esse período. Abaixo são mostradas fotografias de todos os cinco testes elaborados, no momento de sua produção (Figura IV.9), após 3 dias (Figura IV.10) e após 10 dias (Figura IV.11).

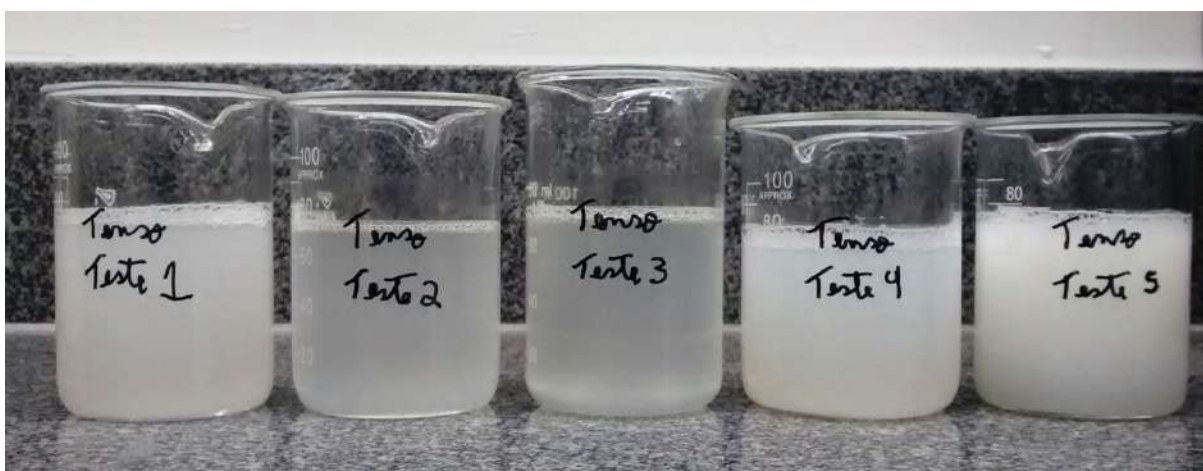


Figura IV.9 – Fotografia dos cinco desengraxantes no instante seguinte a suas produções.



Figura IV.10 – Fotografia dos desengraxantes testes após 3 dias de estabilização.



Figura IV.11 – Fotografia dos cinco desengraxantes após 10 dias de estabilização.

#### IV.3.2.3 – Distribuição de Tamanho de Gota

As Figuras IV.12 a IV.16 mostram a distribuição de gotas para todos os testes elaborados, após um período de 10 dias de estabilização. Os gráficos também possuem coordenadas de intensidade (%) no eixo y, e coordenadas de tamanho de partícula (nm) no eixo x.

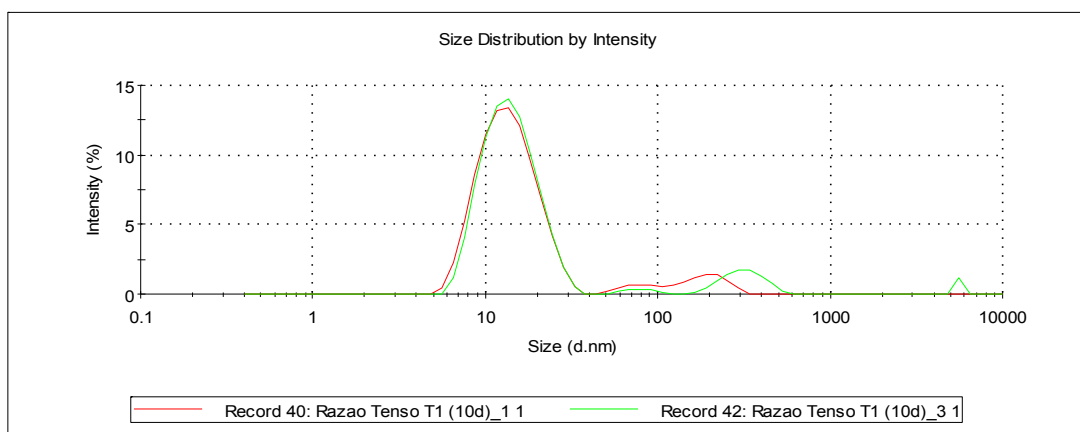


Figura IV.12 – Resultado de tamanho de gota para formulação 1, após 10 dias de estabilização.

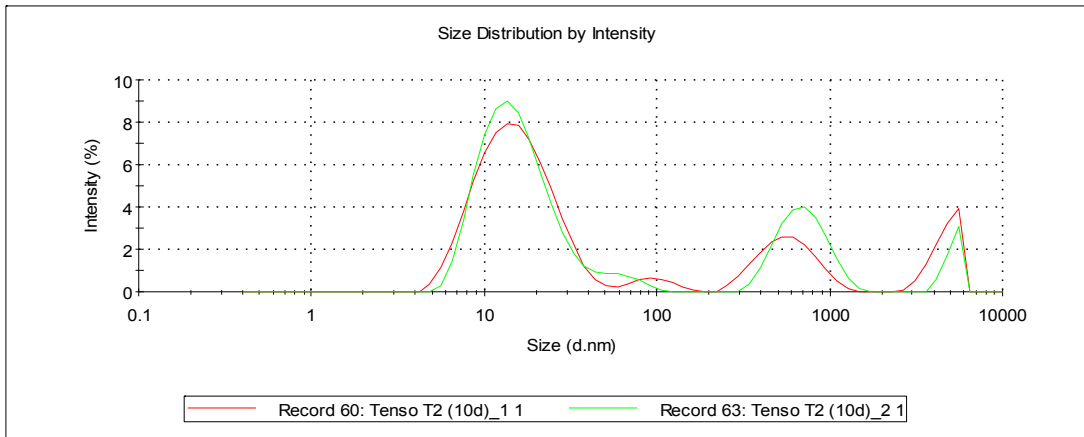


Figura IV.13 – Resultado de tamanho de gota para formulação 2, após 10 dias de estabilização.

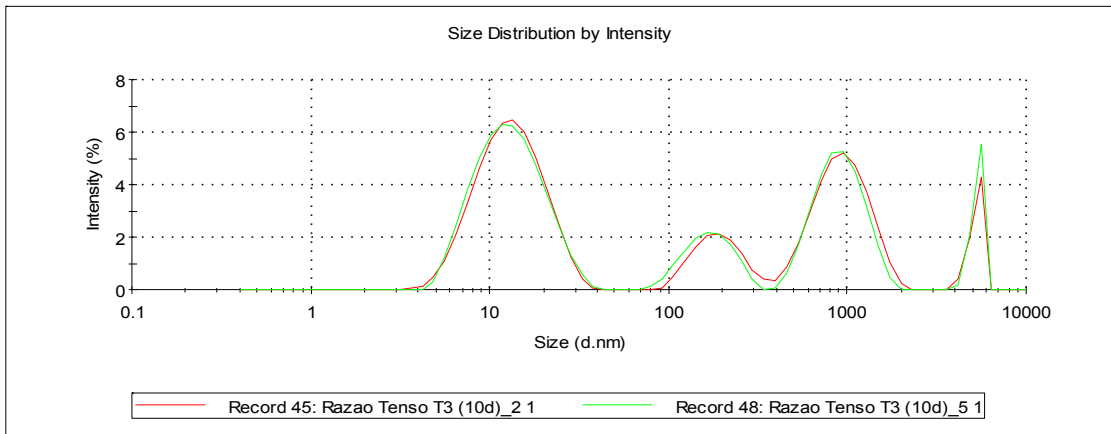


Figura IV.14 – Resultado de tamanho de gota para formulação 3, após 10 dias de estabilização.

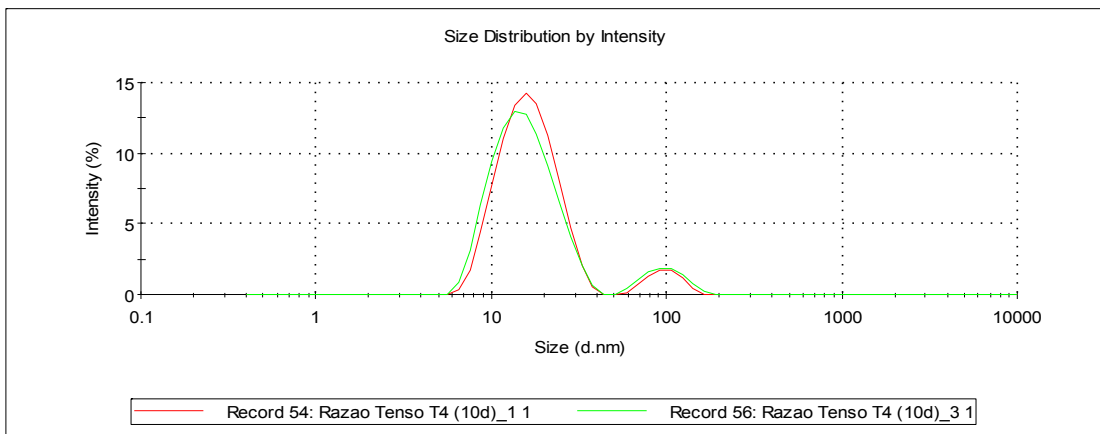


Figura IV.15 – Resultado de tamanho de gota para formulação 4, após 10 dias de estabilização.



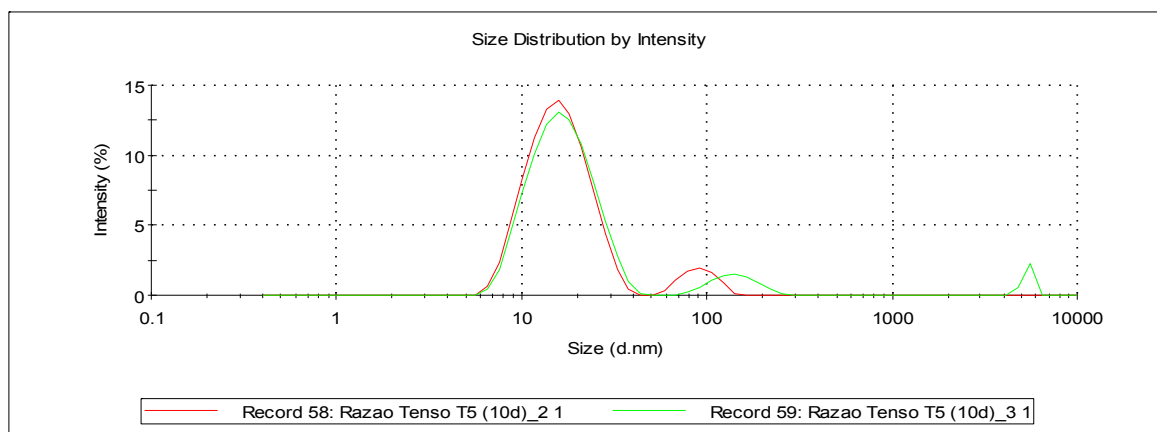


Figura IV.16 – Resultado de tamanho de gota para formulação 5, após 10 dias de estabilização.

Pelos gráficos acima, fica evidente que os desengraxantes das formulações 2 e 3, mesmo apresentando completa transparência após 10 dias de estabilização, não têm uma distribuições de tamanho de partículas semelhantes às das formulações 1, 4 e 5. Assim, conclui-se que as formulações 2 e 3 não apresentam um tamanho de partícula médio tão baixo quanto os outros, porém ainda podem ser classificados como sistemas microemulsionados. Logo, a decisão de qual razão de tensoativos será usada ficará para análise dos resultados de poder desengraxante de cada um.

#### IV.3.2.4 – Poder desengraxante

As Tabelas IV.14 a IV.18 apresentam os resultados de poder desengraxante para as cinco formulações. A Tabela IV.19 apresenta a média, desvio padrão e erro das análises, para cada razão de tensoativo. Por último, na Figura IV.17 é apresentado um gráfico comparativo entre as médias e erros percentuais do poder desengraxante, para cada teste.

Tabela IV.14 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 1.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0548	0,0037	6,75%
2	0,0468	0,0027	5,77%
3	0,0472	0,0030	6,36%
4	0,0469	0,0033	7,04%
5	0,0780	0,0052	6,67%

Tabela IV.15 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 2.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0524	0,0036	6,87%
2	0,0611	0,0036	5,89%
3	0,0584	0,0043	7,36%
4	0,0428	0,0026	6,07%
5	0,0376	0,0029	7,71%

Tabela IV.16 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 3.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0405	0,0026	6,42%
2	0,0263	0,0020	7,60%
3	0,0257	0,0023	8,95%
4	0,0241	0,0019	7,88%
5	0,0248	0,0018	7,26%

Observação: a placa de número 3, marcada com a cor rosa, foi excluída da média, pois apresentou muita discrepância em relação aos outros resultados.

Tabela IV.17 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 4.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0459	0,0025	5,45%
2	0,0284	0,0021	7,39%
3	0,0346	0,0026	7,51%
4	0,0309	0,0024	7,77%
5	0,0304	0,0033	10,86%

Observação: a placa de número 5, marcada com a cor rosa, foi excluída da média, pois apresentou muita discrepância em relação aos outros resultados.

Tabela IV.18 – Poder desengraxante para as placas do teste com a formulação 5.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0454	0,0025	5,51%
2	0,0381	0,0026	6,82%
3	0,0382	0,0027	7,07%
4	0,0352	0,0036	10,23%
5	0,0359	0,0060	16,71%

Observação: as placas de número 4 e 5, marcadas com a cor rosa, foram excluídas da média, pois apresentaram muita discrepância em relação aos outros resultados.

Tabela IV.19 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante dos testes com formulação de 1 a 5.

	Poder desengraxante (%)				
	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4	Formulação 5
<b>Média</b>	6,52%	6,78%	7,29%	7,03%	6,47%
<b>Desvio Padrão</b>	0,46%	0,75%	0,75%	1,26%	1,42%
<b>Erro (%)</b>	7,06%	11,06%	10,29%	17,92%	21,95%

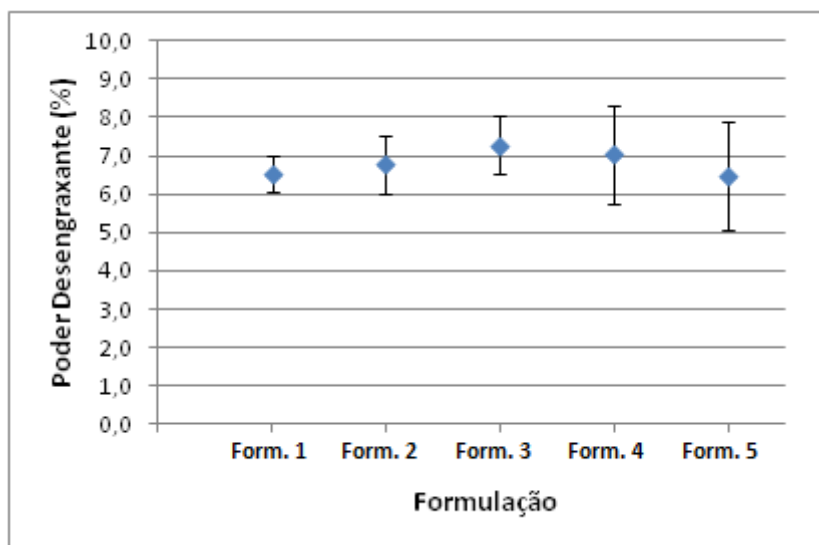


Figura IV.17 – Gráfico de poder desengraxante por formulação.

Os testes com a formulação 4 e 5 apresentam claramente os maiores erros. Esse fato é facilmente explicado, pois os desengraxantes 4 e 5 apresentam maiores concentrações de Amida 90, e por isso são muito mais viscosos do que os de formulação 1, 2 e 3. Então, como já mencionado na seção IV.1, os desengraxantes muito viscosos dificultam o escoamento do excesso de desengraxante nos 10 segundos em que a placa fica na vertical, logo a água deionizada fica muito contaminada com os tensoativos, e assim as placas sucessivas apresentarão sempre um poder desengraxante superior.

Analisando a Tabela IV.19 e a Figura IV.17, percebe-se que a média do poder desengraxante aumenta com a concentração de lauril éter sulfato de sódio, atingindo seu ponto máximo para a razão de tensoativos do teste 3, porém, se levar em consideração as barras de erro, verá que os valores são estatisticamente similares. Assim, para a decisão da melhor razão de tensoativos, será utilizado o critério de melhor estabilização da microemulsão. Analisando as curvas de distribuição de tamanho, os testes 2 e 3 não possuem uma distribuição uniforme, apresentando média de tamanho de partícula superior as demais composições. Os testes 1, 4 e 5 apresentam distribuição de partículas muito parecidas, deixando a decisão para o tempo de estabilização dos microssistemas. No teste de número 1, o tempo para atingir total transparência foi de apenas 3 dias, contra os 10 dias dos testes 4 e 5. Assim, a razão de tensoativos adotada daqui por diante será a mesma utilizada no teste 1 (razão 1:1).

Após a definição da razão de tensoativos, o próximo passo a ser dado para a adequação do desengraxante às propriedades requeridas no projeto foi a diminuição do pH. O pH atual do desengraxante está entre 13 e 14 e será necessário atingir um valor compreendido entre 8 e 10.

Para conseguir abaixar o pH pode-se pensar em duas alterações na fórmula inicial: a primeira delas é diminuir a concentração de metassilicato e silicato, que também possuem a função de alcalinizante; a segunda alteração pode ser feita com a adição de acidulantes (ou neutralizantes). Como já foi discutido no capítulo 3, o acidulante utilizado para queda do pH será o ácido cítrico.

Nesse caso, os próximos dois experimentos terão o mesmo objetivo (redução do pH). Na seção IV.4 serão abordados experimentos para melhoria das condições operacionais, visando a diminuição da concentração de metassilicato e silicato. Na seção IV.5 serão abordados experimentos com adição de ácido cítrico.

#### **IV.4 – Aperfeiçoamento da composição de coadjuvantes (metassilicato de sódio e silicato de sódio)**

##### **IV.4.1 – Introdução**

Os metassilicatos e silicatos possuem diversas qualidades e atuam em diversas funções do desengraxante, porém, como uma de suas atuações é como alcalinizante, esses reagentes não podem ser utilizados em excesso. Na formulação 1, percebeu-se que a quantidade utilizada fez com que o pH saltasse para valores extremos. Assim, neste tópico, será discutido se há ou não a possibilidade de diminuir suas concentrações sem, no entanto, perder seu efeito na estabilidade e nas melhorias diversas da formulação.

Três novas porcentagens serão testadas (0%, 1% e 2%), sem alterar a razão normalmente utilizada, que é de uma porção de silicato (em peso) para cinco porções de metassilicato (em peso). A Tabela IV.20 mostra as composições de cada teste elaborado nessa seção de experimentos, será mostrado novamente os resultados para formulação 1 (3% de silicatos), a título de comparação.

Tabela IV.20 – Composições dos testes elaborados.

<b>Reagentes</b>	<b>Formulação 6 (% peso)</b>	<b>Formulação 7 (% Peso)</b>	<b>Formulação 8 (% Peso)</b>	<b>Formulação 1 (% Peso)</b>
Água Deionizada	92,85%	91,85%	90,85%	89,85%
Lauril éter sulfato de sódio	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
Amida 90	2,50%	2,50%	2,50%	2,50%
Metassilicato de sódio	0,00%	0,83%	1,67%	2,50%
Silicato de sódio	0,00%	0,17%	0,33%	0,50%
d'limoneno	2,00%	2,00%	2,00%	2,00%
Edta	0,15%	0,15%	0,15%	0,15%

Observação: a Formulação 1 terá seus resultados replicados nesta seção para facilitar a comparação entre as formulações, esse desengraxante não será refeito.

Os testes têm composição total de silicatos variando de 0% a 3%. Após realizar esses experimentos, foram feitas análises de pH, tamanho de gota e poder desengraxante. Entretanto, essas análises só foram feitas após o tempo de 10 dias de estabilização, para garantir que todos os sistemas já se encontravam em equilíbrio.

## **IV.4.2 – Resultados**

### **IV.4.2.1 – pH**

Após os dez dias de estabilização, realizou-se o ensaio para medida do pH. A formulação de número 6, que não tinha os silicatos, apresentou o pH em torno de 7, porém as outras formulações (7, 8 e 1), apresentaram valores de pH entre 13 e 14. Esse fato mostra que os silicatos são os únicos reagentes da fórmula que estão afetando o pH. Mostra também que só a queda na concentração desses compostos não será suficiente para alcançar um pH dentro do esperado, será realmente necessária a utilização dos ácidos cítricos.

#### IV.4.2.2 – Distribuição de Tamanho de Gota

As quatro figuras abaixo mostram as análises de tamanho de partícula para as formulações 6, 7, 8 e 1.

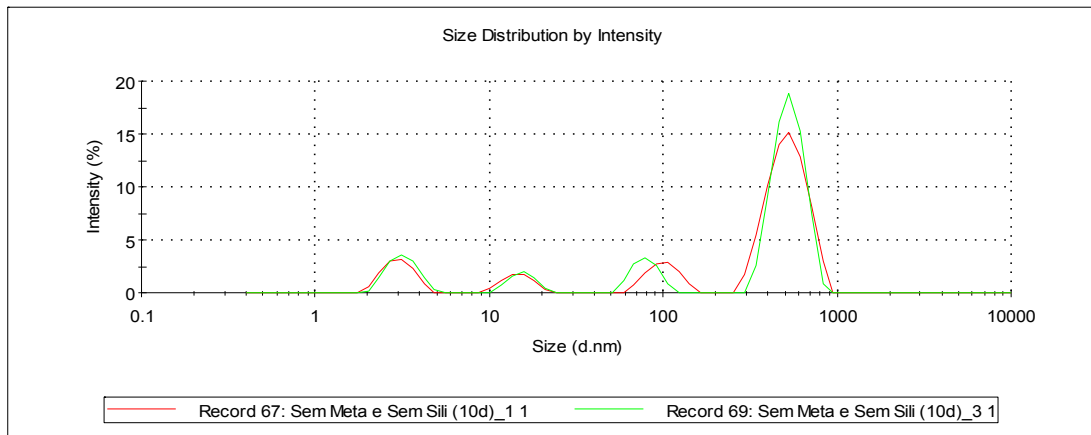


Figura IV.18 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 6.

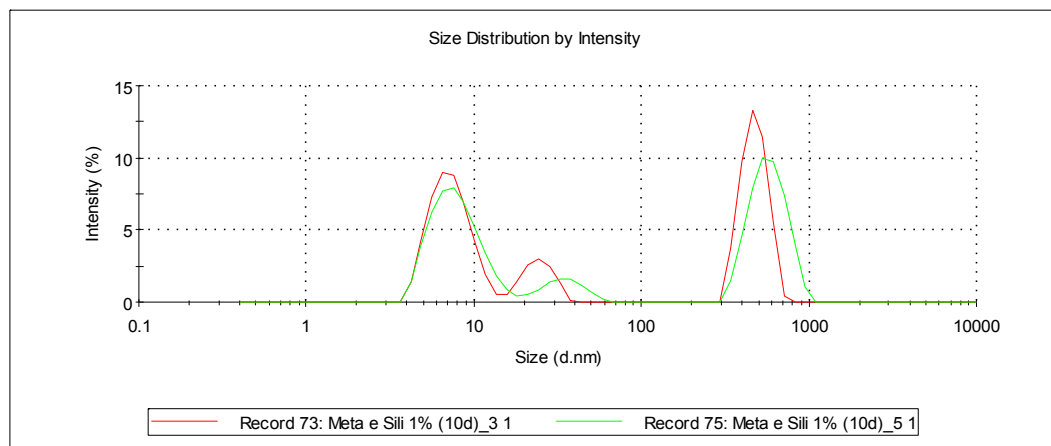


Figura IV.19 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 7.

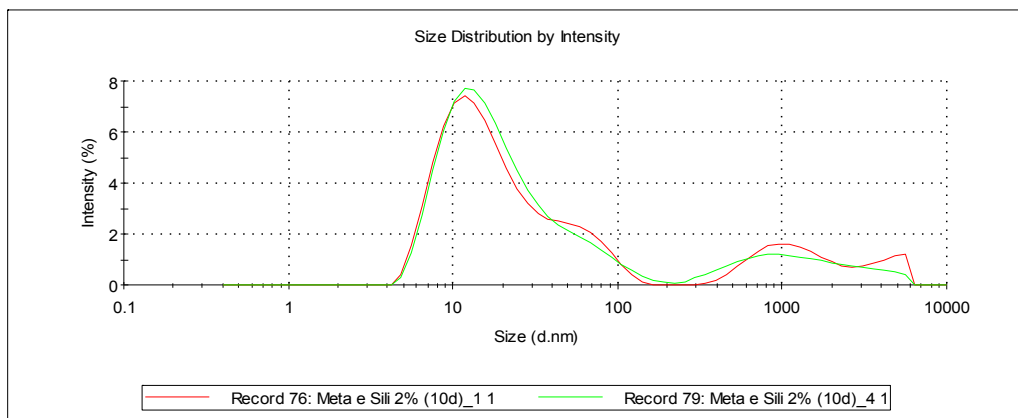


Figura IV.20 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 8.

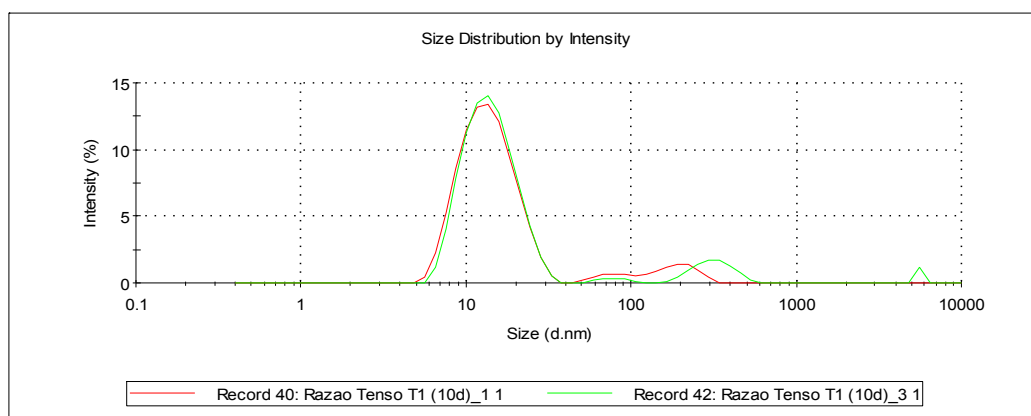


Figura IV.21 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 1.

Os gráficos mostram que quanto maior a porcentagem de silicatos, menor tamanho de partículas são formados. Assim, pode-se resumir que os reagentes metassilicato de sódio e silicato de sódio ajudam a estabilizar a microemulsão, pois aumentam a concentração de eletrólitos nessa formulação. O gráfico para formulação 6 apresentou uma distribuição de tamanho de partículas muito irregular, o maior pico ficou entre 300 e 1000nm, não se tratando de uma microemulsão. O gráfico para formulação 7 já apresentou dois picos: um deles também entre 300 e 1000nm e outro com tamanho de partículas menores entre 5 e 100nm.

O gráfico para formulação 8 apresenta uma distribuição de partículas muito grande. Ele é composto, em sua maioria, por partículas nanométricas entre 4 e 150nm, mas também apresenta algumas partículas com grandes dimensões da ordem de 400 a 6000nm, ou seja, apresenta um sistema microemulsionado, porém com algumas partículas maiores. O único



gráfico que apresenta uma distribuição mais uniforme, com um único pico entre 5 e 40nm, é o gráfico feito para formulação 1 (3% de silicatos). Assim, pode-se afirmar que só a formulação 1 apresenta um sistema 100% microemulsionado.

#### IV.4.2.3 – Poder desengraxante

Nas Tabelas IV.21 a IV.23, serão expostos os resultados do poder desengraxante para as formulações 6 a 8. A Tabela IV.24 apresenta a média, desvio padrão e erro para as 4 formulações comparadas (6, 7, 8 e 1), sendo que o resultado da formulação 1 será replicado da Tabela IV.19, pois esse experimento não foi refeito. Por último, na Figura IV.22, foi feito um gráfico comparativo entre as médias e o erro do poder desengraxante, para cada teste.

Tabela IV.21 – Poder desengraxante para as placas da formulação 6.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0573	0,0042	7,33%
2	0,0750	0,0050	6,67%
3	0,0683	0,0050	7,32%
4	0,0677	0,0052	7,68%
5	0,0733	0,0041	5,59%

Tabela IV.22 – Poder desengraxante para as placas da formulação 7.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0499	0,0034	6,81%
2	0,0716	0,0044	6,15%
3	0,0671	0,0047	7,00%
4	0,0723	0,0044	6,09%
5	0,0784	0,0060	7,65%

Tabela IV.23 – Poder desengraxante para as placas da formulação 8.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0741	0,0055	7,42%
2	0,0598	0,0051	8,53%
3	0,0524	0,0045	8,59%
4	0,0567	0,0040	7,05%
5	0,0601	0,0048	7,99%

Tabela IV.24 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante para as formulações 6, 7, 8 e 1.

	Poder desengraxante (%)			
	Formulação 6	Formulação 7	Formulação 8	Formulação 1
<b>Média</b>	6,92%	6,74%	7,92%	6,52%
<b>Desvio Padrão</b>	0,79%	0,62%	0,64%	0,46%
<b>Erro (%)</b>	11,42%	9,20%	8,08%	7,06%

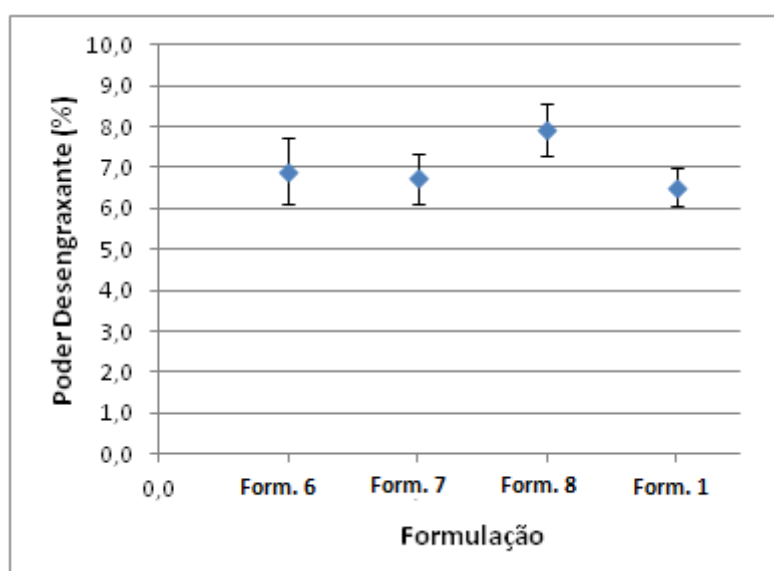


Figura IV.22 – Gráfico de poder desengraxante por teste.

Os desengraxantes de formulação 6 e 7 se apresentam de maneira transparente e translúcida após os 10 dias de estabilização. Todavia, pelas análises de tamanho de partícula, fica evidente que esses testes não apresentam uma boa distribuição de partículas e passam longe de serem consideradas microemulsões. Dessa forma, as formulações 6 e 7 serão eliminadas.

O gráfico de tamanho de partícula para formulação 8 mostra que essa distribuição não é tão uniforme quanto a distribuição da formulação 1. Já no teste de poder desengraxante, a formulação 8 mostra um melhor efeito detergente que a formulação 1. Então, como essas duas análises deixam em dúvida qual das duas formulações apresentam melhores resultados, no próximo experimento serão feitos novos testes com as duas formulações.

## IV.5 – Correção de pH

### IV.5.1 – Introdução

Os silicatos são os responsáveis por fazer o pH do desengraxante atingir a casa dos 13 a 14. A tentativa de reduzir a concentração desses compostos no produto não foi muito eficaz, pois ficou evidente que os mesmos ajudam muito na estabilidade da microemulsão. Assim, neste experimento, será feito um teste com o objetivo de reduzir o pH, usando para isso o ácido cítrico como acidulante.

Primeiramente, foram testados os desengraxantes com as composições mencionadas na Tabela IV.25. A formulação 8 apresenta 2% de silicatos, enquanto a formulação 1 apresenta 3% de silicatos.

Tabela IV.25 – Composições dos testes elaborados.

Reagentes	Formulação 8 (% Peso)	Formulação 1 (% Peso)
Água Deionizada	90,85%	89,85%
Lauril éter sulfato de sódio	2,50%	2,50%
Amida 90	2,50%	2,50%
Metassilicato de sódio	1,67%	2,50%
Silicato de sódio	0,33%	0,50%
d'limoneno	2,00%	2,00%
Edta	0,15%	0,15%

Os desengraxantes foram produzidos, esperou-se 10 dias para estabilização total dos mesmos. Após essa etapa, foi feita, separadamente, uma solução de ácido cítrico com 30% p/p. O béquer com o desengraxante foi para a balança e a solução de ácido cítrico foi adicionada vagarosamente. A cada 0,25g de solução de ácido cítrico adicionado, foi feita a mistura desse desengraxante e medido seu pH. O objetivo é adicionar solução de ácido cítrico até que o pH se reduza de 13 para 9. Com esse desengraxante (pH = 9), serão feitos o teste de tamanho de partícula e o teste de poder desengraxante.

## IV.5.2 – Resultados

### IV.5.2.1 – Variação de pH x Peso de solução de ácido cítrico

A Figura IV.23 e Figura IV.24, mostram os gráficos de pH x peso de solução de ácido cítrico adicionados, para as formulações 8 e 1, respectivamente. Esses dados serão utilizados para o cálculo da nova composição do desengraxante.

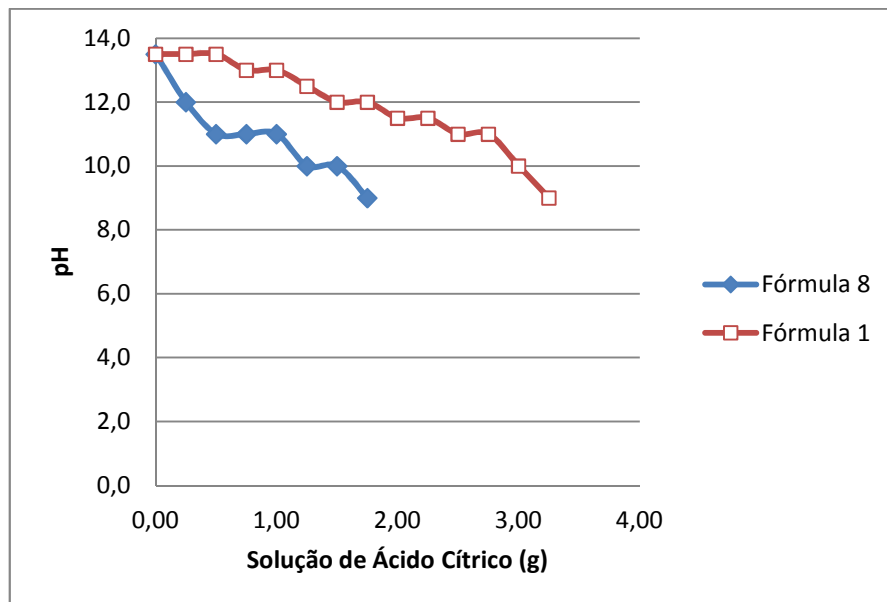


Figura IV.23 – Gráfico de redução de pH x Massa de solução de ácido cítrico, para formulação 8 e formulação 1

Nas Figuras IV.23 e IV.24, pode ser notado que a formulação 8, que possuía 2% de silicatos, precisou de 1,75g de solução 30% p/p de ácido cítrico para atingir pH igual a 9. Já a formulação 1, que possuía 3% de silicatos, precisou de 3,25g de solução 30% p/p de ácido cítrico para atingir pH igual a 9.

#### IV.5.2.2 – Distribuição de Tamanho de Partículas

Após a etapa acima, esperou-se mais um dia para estabilização do novo sistema. Infelizmente, após o período de estabilização, o teste com a formulação 8 apresentou uma quantidade significativa de precipitados e o teste com a formulação 1 ficou sob a forma de um gel muito espesso. Dessa forma, só foi possível fazer a análise de tamanho de gota e teste de poder desengraxante com a formulação 8. A Figura IV.25 mostra o gráfico obtido com o equipamento Zetasizer para esse teste.

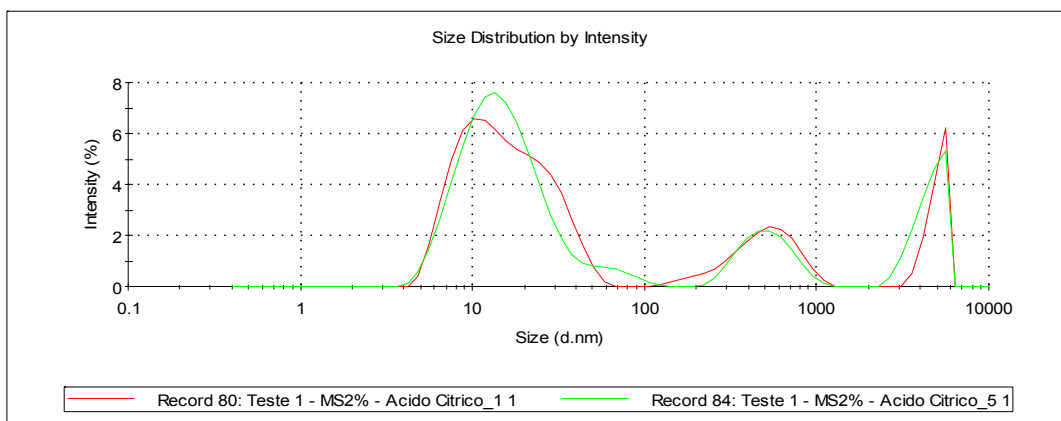


Figura IV.24 – Gráfico de intensidade (%) por tamanho de partícula (nm) para formulação 8 com ácido cítrico.

O gráfico é muito parecido com o obtido para 2% de silicatos sem ácido cítrico, porém agora se tem um pico mais acentuado nos maiores tamanhos de partícula, provavelmente causado pelo aparecimento dos precipitados na solução desengraxante.

#### IV.5.2.3 – Poder Desengraxante

Tabela IV.26 – Poder desengraxante para formulação 8 com ácido cítrico.

Placas	Peso Inicial de Graxa na placa (g)	Graxa Retirada (g)	Poder desengraxante
1	0,0681	0,0039	5,73%
2	0,0659	0,0036	5,46%
3	0,0571	0,0029	5,08%
4	0,0550	0,0029	5,27%
5	0,0527	0,0033	6,26%

Tabela IV.27 – Média, desvio padrão e erro para o poder desengraxante para formulação 8 + Ácido Cítrico.

	Formulação 8 + Ácido Cítrico
Média	5,56%
Desvio Padrão	0,44%
Erro (%)	7,91%

Como já se esperava, o poder desengraxante diminuiu com a queda de pH do produto. Mesmo assim, esse valor ainda é superior ao encontrado para o desengraxante comercial Reax. O problema, nesse caso, é que o gráfico de tamanho de partículas não indica formação de microemulsão, e esse produto não pode ser comercializado, pois não apresenta estabilidade e nem apelo ao cliente, apresentando aparência muito opaca devido aos precipitados aparentes.

A formação desses precipitados pode ter ocorrido devido ao problema de turvação elevado, citado na seção III.6, na qual um excesso de eletrólitos faz com que a solubilidade dos tensoativos diminuam. Para uma próxima etapa, a correção desse problema pode ser feita com o aumento da concentração de tensoativos totais e/ou com a diminuição da quantidade de eletrólitos na formulação.

Devido à falta de tempo para a continuação do projeto, ele será encerrado antes de ser encontrada a formulação ideal para um desengraxante comercial, com alto poder detergente e alta estabilidade termodinâmica. No capítulo 5 serão mencionadas as etapas que faltaram para a conclusão do projeto.

## Capítulo V – Discussões e Conclusões

### V.1 – Discussão, Comparação e Conclusão.

Após uma pesquisa literária, foram escolhidos os principais reagentes do desengraxante. Com essa primeira fórmula, foram feitos muitos experimentos para a otimização de parâmetros importantes. Por fim, pode-se dizer que a melhor fórmula encontrada foi a que possuía 3% de silicatos e 5% de tensoativos, divididos igualmente em 2,5% de Lauril e 2,5% de Amida 90. Essa fórmula atingiu o estado de microemulsão, é estável, transparente e apresenta bom poder desengraxante, porém ainda não pode ser considerada uma fórmula comercial, pois seu pH (entre 13 e 14) é considerado muito agressivo para as pessoas que irão manipular esse produto.

A título de comparação com o desengraxante comercial Reax, o poder desengraxante da fórmula desenvolvida é bem superior, atingindo valor de 6,52% contra 4,17% do Reax. A consistência das duas fórmulas também são muito parecidas, apresentando praticamente a mesma viscosidade. Ambas também possuem boa transparência. A fragrância do Reax é artificial e muito próximo de cheiro de lavanda, enquanto a fragrância do produto desenvolvido tem cheiro cítrico de laranja, naturalmente adquirido através do solvente orgânico utilizado (d'limoneno).

Quanto ao preço, o Reax foi adquirido pelo valor de R\$ 9,85 por uma embalagem com 500mL de produto, sendo assim o preço do litro do Reax fica em R\$ 19,70. O preço do produto desenvolvido será calculado com os preços dos reagentes comprados (Kg) e com a composição p/p de cada reagente. Com esses dados serão calculados o preço proporcional de cada reagente dentro da fórmula. A soma desses valores dará o preço de custo para 1Kg do desengraxante proposto.

Neste trabalho foi utilizado o reagente d'limoneno PA (R\$ 797,65/Kg), contudo, como esse reagente é muito caro, também foi cotado o preço do d'limoneno grau técnico (R\$ 98,90/Kg). Assim foram feitas duas tabelas para o cálculo do preço do produto. Na Tabela V.1 esse preço foi calculado utilizando o d'limoneno PA e na Tabela V.2 o preço foi calculado utilizando o d'limoneno grau técnico. A diferença de preço é significativa.

Tabela V.1 – Custo para 1 Kg do produto desenvolvido, utilizando d’limoneno PA.

Reagentes	Composição Inicial (p/p)	Preço do Reagente (Kg)	Preço Proporcional (1Kg de Produto)
Água Deionizada	89,85%	R\$ 2,57	R\$ 2,31
Lauril Éter Sulfato de Sódio	2,50%	R\$ 138,60	R\$ 3,47
Amida 90	2,50%	R\$ 90,00	R\$ 2,25
Metassilicato de Sódio	2,50%	R\$ 110,00	R\$ 2,75
Silicato de Sódio	0,50%	R\$ 170,00	R\$ 0,85
d’limoneno	2,00%	R\$ 797,65	R\$ 15,95
EDTA	0,15%	R\$ 64,64	R\$ 0,10
<b>Total:</b>			<b>R\$ 27,68</b>

Tabela V.2 – Custo para 1 Kg do produto desenvolvido, utilizando d’limoneno grau técnico.

Reagentes	Composição Inicial (p/p)	Preço do Reagente (Kg)	Preço Proporcional (1Kg de Produto)
Água Deionizada	89,85%	R\$ 2,57	R\$ 2,31
Lauril Éter Sulfato de Sódio	2,50%	R\$ 138,60	R\$ 3,47
Amida 90	2,50%	R\$ 90,00	R\$ 2,25
Metassilicato de Sódio	2,50%	R\$ 110,00	R\$ 2,75
Silicato de Sódio	0,50%	R\$ 170,00	R\$ 0,85
d’limoneno	2,00%	R\$ 98,90	R\$ 1,98
EDTA	0,15%	R\$ 64,64	R\$ 0,10
<b>Total:</b>			<b>R\$ 13,70</b>

Os preços expostos nas Tabelas V.1 e V.2 englobam somente o custo direto com o produto. Antes da comercialização, ainda deve ser analisado o custo do transporte, da embalagem, impostos, insumos da planta industrial e outros (marketing, pesquisas, gastos com a legalização do produto, teste de qualidade, etc.). Somente após essas análises é que será possível saber se há viabilidade na produção desse desengraxante. Também seria importante fazer um levantamento do custo de implantação da planta industrial, saber a produção mínima para se obter lucro e o tempo de retorno do investimento.

A densidade do produto gerado foi calculada e ficou em 1,004g/mL, aproximadamente 1,00g/mL. Assim, o preço do Kg do produto, mostrado nas Tabelas V.1 e V.2 acima, é igual ao preço do litro do mesmo. Então, em relação ao preço, o desengraxante proposto feito com d’limoneno grau técnico apresenta competitividade com o desengraxante Reax. Se pensar em



uma planta industrial, a compra dos reagentes se daria em larga escala e provavelmente o preço de custo do desengraxante seria muito mais baixo.

## **V.2 – Considerações finais e Sugestões.**

No estágio em que se encontra o trabalho, o principal problema é o elevado valor de pH. Para sanar esse problema, pode-se pensar em 2 ou 3 experimentos. O primeiro deles, seria a tentativa de alteração do acidulante utilizado. É necessário pesquisar outros acidulantes e depois repetir o experimento de correção de pH com esse novo reagente. Como esse problema do pH também pode estar ligado ao excesso de eletrólitos, então pode-se fazer um experimento visando o aumento da concentração total de tensoativos de 5% para 6% ou 7% e fazer nova tentativa com o ácido cítrico.

Um último experimento para correção de pH pode ser planejado com a adição do reagente Álcool laurílico etoxilado. Esse reagente foi excluído da pesquisa por ter baixa solubilidade em água e por suas características antiespumantes. Porém, como ele não é tóxico, pode-se pensar em uma adição desse componente, em baixas concentrações. Assim, além de agir como cotensoativo, facilitando a formação da microemulsão, ele ainda pode ajudar na queda do pH final, já que sua solução apresenta pH igual a 6,4.

Após correção de pH, pode-se ainda fazer a otimização da concentração de d'limoneno, pois o aumento desse composto com certeza acarretará no aumento do poder desengraxante, melhorando, assim, a competitividade do produto. Para isso será necessário aumentar também a concentração de tensoativos totais da formulação.

Após o fechamento da fórmula final, deve ser empregado mais esforço na caracterização do produto e análise sensorial. Em vista disso, podem ser feitas análises para a determinação das propriedades físico-químicas do mesmo como, por exemplo, viscosidade, ponto de fulgor, densidade, pH, etc. Ainda dentro desse aspecto de caracterização, pode ser feito o teste de poder desengraxante utilizando outros substratos, para obter mais dados do real poder detergente e, ainda, especificar melhor em quais situações o desengraxante é mais eficaz. Dessa forma, melhoram-se também as ações futuras de marketing do produto.

Por fim, será essencial a comparação com outros desengraxantes industriais que também possuam d'limoneno em sua composição. Existem desengraxantes custando até R\$

50,00 por litro, como é o caso do concorrente *Eco Orange* da Renko, que custa R\$ 249,00 por uma bombona de 5L, ou seja, R\$ 49,80 por litro. Existem também outros importantes produtos no mercado que poderiam ser utilizados como comparativos, são eles o *Bio-Orange* da Renko, o *D lemon 25* da Astana e toda a linha *Biorange* da Biochemical.

## Capítulo VI – Referências

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Dados disponíveis em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Saneantes>>. Acessado em 03 de fevereiro de 2015.

AMARAL, Lúcia do; JAISINGH, Sammay; JAIGOBIND, Allan George A. *Detergente Doméstico*. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.

Ambievo. Disponível em: <<http://www.ambievo.com.br/produto/evorganic/>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

Amisa Química. Disponível em: <<http://amisaquimica.yolasite.com/resources/Diferen%C3%A7a%20entre%20detergente%20e%20desengraxante.pdf>>. Acessado em 24 de agosto de 2014.

ASSUMPÇÃO, Lucilaine; MERCADANTE, Ricardo. *Sabonetes líquidos: sintéticos e naturais*. Projeto Gerart. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010.

BERGAMASCHI, Jonathan Melo. *Desengraxante verde, uma realidade*. Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento. Indústria e Comércio de Insumos Naturais LTDA. 2010.

\_\_\_\_\_. *Terpenos*. Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Terpenoil Tecnologia Orgânica. 2010.

Biorange Automotivo. *Desengraxante automotivo biodegradável*. Disponível em: <<http://www.biodistribuidora.com.br/fispq.pdf>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

BONON, Anderson de Jesus. *Obtenção de Monômeros Naturais Através da Epoxidação de Limoneno*. 2012. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Estadual de Campinas - Unicamp.

CANTO, Eduardo Leite; PERUZZO, Francisco Miragaia. *Química na abordagem do cotidiano*. Rio de Janeiro: Editora Moderna, 2003.

CASTRO, Aldemar Araújo; PITTA, Guilherme B. B. *A pesquisa Científica*. Porto Alegre, 2006.

Ciências e Tecnologia. Dados disponíveis em: <<https://cienciasetecnologia.com/tensoativos/>>. Acessado em 04 de outubro de 2014.

Como fazer. *Como fazer desengraxante alcalino*. Disponível em: <<http://comofazerfazer.blogspot.com.br/2012/07/como-fazer-desengraxante-alcalino.html>>. Acessado em 10 de dezembro de 2014.

COSTA, Daniela Dutra da; NASCIMENTO, Paulo Tromboni de Souza. *A Gestão do Desenvolvimento de Produtos na Indústria de Materiais de Construção*. Revista de Administração Contemporânea. Curitiba, v. 15, n. 1, art. 1, pp. 1-24, fev. 2011.

COSTA, Marcela Avelina. *Análise das práticas de gestão do processo de desenvolvimento de produtos em empresas de revestimento cerâmico*. 2010. 187 f. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação da Universidade Federal de São Carlos.

Crivela Laboratório Industrial. *Ficha técnica de desengraxante líquido com D'limoneno*. Disponível

em:<<http://newmanager.brsupply.com.br/BRSupplySIC/images/download/docitens/fichaec/000534.pdf>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

DALTIN, Decio. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, B. P. G. L. et al. *Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis*. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, 2011.

Ebah. *Receita detergente desengraxante solupam*. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfp20AJ/receita-detergente-desengraxante-solupam>>. Acessado em 10 de dezembro de 2014.

ESTEPHAN, Estephan Corrêa. *Microemulsão do Sistema Água – Etanol – Isoctano*. 2012. Dissertação – UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.

Fagron Brasil. *Material Técnico: Lauril Éter Sulfato de Sódio*. Dados disponíveis em: <[http://cdn.fagron.com.br/doc\\_prod/docs\\_2/doc\\_178.pdf](http://cdn.fagron.com.br/doc_prod/docs_2/doc_178.pdf)>. Acessado em 08 de janeiro de 2015.

GOMES, Alberto Albuquerque. *Considerações sobre a pesquisa científica: em busca de caminhos para a pesquisa científica*. Departamento de Educação. Faculdade de Ciência e Tecnologia – UNESP. São Paulo, 2009.

GUGLIOTTI, Marcos. *A Química do Corpo Humano: Tensão Superficial nos Pulmões*. Revista Química Nova na Escola. Novembro, 2002.

HANNAN, Henry J. *Technician's Formulation Handbook for Industrial and Household Cleaning Products*. Wisconsin: Kyril LLC, 2007.

HAW, Philip. *Systematic method for selecting the most effective nonionic emulsifier (s) for any given application*. New Castle: Uniqema, 2005.

\_\_\_\_\_. *The HBL system: a time saving guide to surfactant selection. Presentation to the Midwest chapter of the Society of Cosmetic Chemists*. New Castle: uniqema, 2004.

Homy Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA. *Solventes Desengraxantes Especiais*. Disponível em: <[http://www.homyquimica.com.br/produto.php?id\\_item=12&produto=Solventes](http://www.homyquimica.com.br/produto.php?id_item=12&produto=Solventes)>. Acessado em 05 de setembro de 2014.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas. *Avaliação de Biodegradabilidade*. Disponível em: <[http://www.ipt.br/noticias\\_interna.php?id\\_noticia=809](http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=809)>. Acessado em 11 de maio de 2015.

MARTINS, Sonia Sevilha; VICENTIN, Gilmar Cavalcante. *Análise do Desenvolvimento de Novos Produtos em uma Empresa do Ramo Metal Mecânico*. São Paulo, 2012.

MENDONÇA, Carla R. B. *Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos*. 2005. 206 f. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

MORAES, Solange L.; REZENDE, Maria O. O. *Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia*. Química Nova, vol. 27, n. 5. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

Mundo Educação. Dados disponíveis em:  
<<http://www.mundoeducacao.com/quimica/detergente-biodegradavel.htm>>. Acessado em 16 de outubro de 2014.

NETO, Odone G. Z.; PINO, José C. D. *Trabalhando a química dos sabões e detergentes*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

NEVES, Marcos Fava. *O Retrato da Citricultura Brasileira*. USP Ribeirão Preto / FEA, 2010.

OGEDA, Thais Lucy. *Ângulos de Contato*. Universidade de São Paulo. Instituto de Química, 2011.

OLIVEIRA, A. G. et al. *Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos*. Química Nova, vol. 27, n.1. São Paulo, 2004.

\_\_\_\_\_. et al. *Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Vol. 41, n 03, jul/set, 2005.

Pensamento Verde. Dados disponíveis em:  
<<http://www.pensamentoverde.com.br/produtos/produtos-biodegradaveis/>>. Acessado em 06 de outubro de 2014.

PILLING, Sergio. *Prática 5 – Tensão Superficial de Líquidos, Determinação da tensão superficial de líquidos, utilizando a técnica do peso da gota (lei de Tate). Influência da concentração e da temperatura na tensão superficial de líquidos*. Universidade do Vale do Paraíba, 2010.

PONTE, Haroldo de Araújo. *Tratamento de Efluentes Líquidos de Galvanoplastia*. 2011. 85 f. Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Eletroquímica Aplicada e Corrosão. Universidade Federal do Paraná.

Revista Cosméticos e Perfumes. Dados disponíveis em: <[http://www.insumos.com.br/cosmeticos\\_e\\_perfumes/artigos/conservantes\\_n%2044.pdf](http://www.insumos.com.br/cosmeticos_e_perfumes/artigos/conservantes_n%2044.pdf)>. Acessado em 09 de fevereiro de 2015.

REZZADORI, Kátia; BENEDETTI, Sílvia. *Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento da Laranja*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

Riccel. *Desengraxante Nature Eco*. Disponível em: <<http://www.biodistribuidora.com.br/fispq.pdf>>. Acessado em 10 de dezembro de 2014.

Royal Marck Comercial. *Sugestão de fórmula de desengraxante concentrado*. Disponível em: <<http://www.royalmarck.com.br/upl/formula/1fd7365630.pdf>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

\_\_\_\_\_. *Sugestão de fórmula de desengraxante multi-uso*. Disponível em: <<http://www.royalmarck.com.br/upl/formula/5c8c8c08d7.pdf>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

Sabão e Detergente. *Amida 60 para detergente*. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/sabaoedetergente/amida-60-detergente>>. Acessado em 10 de dezembro de 2014.



Saiba Fazer Grátis. *Como fazer produtos de limpeza*. Disponível em: <<http://saibafazergratis.blogspot.com.br/2012/10/como-fazer-produtos-de-limpeza.html>>. Acessado em 10 de dezembro de 2014.

SANTOS, F. K. G. et al. *Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo*. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento de Petróleo e Gás. São Paulo, 2007.

SANTOS, Leandro Vieira dos. *Emulsificantes – modo de ação e utilização nos alimentos*. 2008. 39f. Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Química de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

SCHRAMM, Laurier L. *Emulsions, Foams and suspensions – Fundamentals and Applications*. Editora Wiley-VCH Verlag, 2005.

Seara da Ciência. Dados disponíveis em: <<http://www.seara.ufc.br/tintim/fisica/tensaosuperficial/tintim2-1.htm>>. Acessado em 15 de janeiro de 2015.

SERENBAN, Renée. *Method for measuring degreasing on different substrates*. Department of Chemical and Biological Engineering. Chalmers University of Technology. Suécia, 2010.

Solupan. *Receita de detergente desengraxante*. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAfp20AJ/receita-detergente-desengraxante-solupam>>. Acessado em 25 de janeiro de 2015.

TAVARES, L. C. et al. *Propriedades e aplicações de tensoativos*. 51º Congresso Brasileiro de Química. Maranhão, 2011.

URBAN, David G. *How to formulate & compound industrial detergents*. Middletown, 2002.

VIANA, Luiz Henrique. *Processos químicos industriais orgânicos*. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2012.

Whirlpool. *Solução Natural*. 2009. Disponível em:  
<[http://multibras.digiweb.com.br/iportalsrv.dll?pg=noticia.ihm&tx=Clippings%2F200901070900\\_Solu%E7%E3o\\_natural\\_CA1.htm](http://multibras.digiweb.com.br/iportalsrv.dll?pg=noticia.ihm&tx=Clippings%2F200901070900_Solu%E7%E3o_natural_CA1.htm)>. Acessado em 16 de outubro de 2014.

YAMANAKA, Eric Seiti. *Fabricação de desengordurantes biodegradáveis*. Universidade Estadual Paulista, 2012.