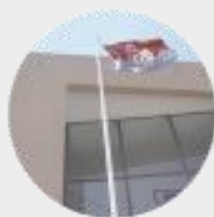




Desenvolvimento de produtos para lavagem ecológica de veículos

PEDRO MIGUEL MORAIS SARMENTO BARROS

Outubro de 2022



Desenvolvimento de Produtos para Lavagem Ecológica de Veículos

PEDRO MIGUEL MORAIS SARMENTO BARROS

Outubro de 2022

Orientadoras:

Dr.^a. Paula Cristina Silva

Dr.^a. Maria Madalena Freitas

Desenvolvimento de Produtos de Lavagem Ecológica de Veículos

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, para a especialidade no ramo opcional em Qualidade

Pedro Miguel Morais Sarmento Barros

CIETI - Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

EcoCarWash

Orientadoras:

Dr.^a. Paula Cristina Silva

Dr.^a. Maria Madalena Freitas

Outubro de 2022

Agradecimentos

Agradeço à *EcoCarWash* pela oportunidade de realizar este estudo e pela cedência de matérias primas essenciais ao mesmo, nomeadamente ao Engenheiro Rui Sancho.

Agradeço especialmente às Professoras Doutoras Maria Madalena Freitas e Paula Cristina Silva por todo o apoio, paciência e orientação disponibilizados durante todo o mestrado e realização desta dissertação. Obrigado por toda a ajuda e pela rápida intervenção na resolução de todos os problemas e dúvidas.

Agradeço também a todos os colaboradores do CIETI, nomeadamente à Engenheira Vânia, Engenheira Teresa e Engenheira Catarina, por toda a orientação no laboratório e auxílio com os ensaios experimentais.

Um obrigado a todos os docentes do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela ajuda, partilha de conhecimento e compreensão pela situação de trabalhador estudante. Gostaria de deixar especial louvor pela sua dedicação à arte de ensinar, cada vez mais menosprezada.

Agradeço também á Caetano Drive, Sport & Urban, S.A., especialmente ao Engenheiro António Sérgio Areias pela compreensão e apoio incondicionais nos projetos pessoais. Um obrigado pela possibilidade de alteração de horário e pedidos de férias realizados frequentemente.

Agradeço também à Megapeças - Inácios, LDA e em especial ao Sr. Fernando pela disponibilização da peça de carroçaria para ensaios de aplicação.

Um obrigado também à LaborSpirit por se mostrarem disponíveis na realização de cotações para o estudo de rentabilidade e análise económica.

Não poderia deixar de agradecer a todos os amigos que surgiram durante o Mestrado - mais do que colegas, revelaram-se essenciais para o sucesso que tive- Gostaria de mencionar especialmente a colega Ariane Pereira, Micaela Costa, o Engenheiro João Guimarães e a Engenheira Marta Veiga, pelas incessantes entreajudas que foram prestando. Um especial obrigado a um amigo improvável que levarei para a vida, o Engenheiro João Leite, pela orientação e rápida afinidade que tivemos, assim como pela partilha de bases essenciais para a realização deste Mestrado.

Endereço um especial agradecimento aos meus familiares, nomeadamente a minha mãe, irmão e avó, assim como sogros e cunhados. Obrigado por serem uma das pedras basilares da minha vida, por todo o apoio, incentivo e força que providenciam diariamente.

Um especial agradecimento à minha esposa, Inês Paulo, por todo o amor e apoio incondicional, assim como toda a paciência inerente aos sacrifícios realizados para que pudesse concluir este Mestrado. Pela motivação constante, por depositar tanta confiança nos meus sonhos. Serei sempre eternamente grato. Um obrigado especial à minha filha, Benedita Barros, por me mostrar o que é verdadeiramente importante na vida e o porquê da necessidade de ser melhor diariamente.

“The mystery of life isn't a problem to solve, but a reality to experience.”

— Frank Herbert, Dune



Resumo

A indústria automóvel e atividades associadas à mesma têm vindo a ganhar consciencialização sobre a sustentabilidade das suas operações. Dentro das áreas de negócio deste ramo, a lavagem automóvel tem-se mantido relativamente inalterada, sendo que as tradicionais lavagens incorrem em consumos de água entre 150 a 200 L de água por veículo. Num século já marcado por ondas de calor e vagas de seca frequentes, verifica-se a necessidade urgente de poupar um recurso já escasso - água potável. A *EcoCarWash* procura suprir esta necessidade através do desenvolvimento de um produto que permita substituir os atualmente utilizados no âmbito da sua atividade de lavagem automóvel. Desta forma, o produto a desenvolver deve ser sustentável (baixo impacto nos ecossistemas, biodegradabilidade) e simultaneamente possuir eficácia na remoção da sujidade presente nas carroçarias automóveis, consumindo volumes reduzidos de água. Os requisitos estabelecidos pela *EcoCarWash* apontam para a escolha de um detergente adequado para lavagem a seco. Atualmente, a empresa utiliza vários produtos diluídos a 10x; o produto mais utilizado na sua atividade adequa-se a lavagem de todo o tipo de superfícies e tem maioritariamente na sua constituição D-Limoneno e álcool isopropílico. Estes compostos atuam como fragrância com ação desengordurante e solvente de gorduras e impurezas respetivamente. Foi realizado um estudo anterior no CIETI que permitiu definir a base dos detergentes a preparar com base nas principais formulações atualmente utilizadas pela *EcoCarWash*. Foi revisto o estado da arte no desenvolvimento de soluções de lavagem a seco no ramo automóvel. Tendo em conta os detergentes atualmente utilizados, as formulações estudadas nas patentes recolhidas e a melhor formulação do estudo anterior, foram desenvolvidas cinco composições principais, tendo-se variado o teor de tensoativo e a presença de cera de abelha. A formulação com melhor desempenho nos testes tem como composição mássica 25% de 1-propanol, 25% de álcool isopropílico, 10% de D-limoneno, 0,5% de sal tetrassódico de EDTA, 4% de laurilsulfato de sódio, 10% de trietanolamina e 25,5% de água desionizada. Colocou-se seguidamente a hipótese de substituir os compostos presentes nas formulações por alternativas ainda mais amigas do ambiente. Tendo em conta a natureza intrínseca ao produto, torna-se mais difícil a substituição por compostos mais sustentáveis ou com menor impacto na utilização. Como tal, o único composto substituído foi a trietanolamina, tendo sido escolhida uma solução aquosa de hidróxido de sódio para o efeito. Além do desenvolvimento deste novo conjunto de formulações, a *EcoCarWash* pretende estudar a viabilidade da produção das mesmas nos seus pontos de venda, reduzindo assim custos de armazenamento, transporte e gestão de stocks. Foram estudadas duas alternativas à compra dos produtos no seu estado concentrado e subsequente diluição: proceder ao fabrico dos produtos através das matérias-primas (compostos), adquirindo equipamentos e materiais para o efeito, ou entregar a responsabilidade de produção a empresa subcontratada (*outsourcing*), custeando a mesma e entregando na mesma os reagentes. Após análise anual e no decorrer de 5 anos de atividade, verificou-se que o modelo de negócio atual fixa o valor unitário dos produtos diluídos nos 1,97 €/L, enquanto que a produção independente teria o custo de 2,06 €/L e a subcontratação 2,11€/L. Verifica-se assim que o modelo atualmente empregue é o mais vantajoso.

Palavras-chave: Lavagem a Seco, Ecológica, Detergente, Automóvel, Surfactante



Abstract

The automotive industry and all its branches have been gaining conscience about the sustainability of its business. Within these array of activities, the auto car wash industry has remained almost unaltered during the latter XX century and beginning of the XXI - traditional car washes waste about 150 to 200 liters per vehicle. Having already witnessed several heatwave and droughts in the beginning of the current century, it is urgent to preserve an already scarce resource: potable water. The *EcoCarWash* company pretends to surpass this need with the development of a product with performance on par with the currently used formulas (in order to replace them) and in line with the ideals that the firm stands for. Consequently, the product to develop has to obey certain requirements, as being sustainable and simultaneously be effective in the removal of dirt particles present on vehicle surfaces, all while using as little water as possible. Having such directives leads to one conclusion: the formulation is to be used for dry-cleaning. Nowadays, *EcoCarWash* uses several products diluted to a factor of 10; the main product for its activity has 2 major compounds in its composition: D-Limonene and isopropyl alcohol. These substances serve majorly as fragrance with degreasing action and grease solvent, respectively. A study was previously made in CIETI that made possible the assessment of the best sample composition basis considering the currently available products for dry-cleaning used by *EcoCarWash*. The most recent developments on this particular area and the best performing formulation produced in the previous study were fundamental to synthesize several other samples with varied surfactant concentration and bee wax. The best performing sample during trial tests had the following composition by weight 25 % propyl alcohol, 25% isopropyl alcohol, 10% D-Limonene, 0,5 % sodium EDTA salt, 4% sodium lauryl sulfate, 10% triethanolamine and 25,5% deionized water. In order to further improve the results of the previous study, the possibility to substitute compounds present in the formulas with more sustainable ones arose. As the products are sustainable *per se*, it proved difficult to find better alternatives to the currently used substances. Hence, triethanolamine has been substituted by an aqueous solution of sodium hydroxide.

Besides the need for the development of said products, *EcoCarWash* also has asked to study the economic feasibility of producing their own products, minimizing the costs associated with stock management, storage and transportation. Two alternatives to the current business model were studied: the purchase of the raw compounds needed for the synthesis of concentrated formula, along with the acquisition of labware and equipment needed for the operation, or the outsourcing of the production to an external entity. After economic analysis, the study shows that the current business model has 1,97 €/L as unitary cost for the diluted products, while the production scenario would have a comparable budget of 2,06 €/L and the outsourcing costs would amount to 2,11 € per liter. Consequently, the study shows that the current *modus operandi* is still the most profitable.

Keywords: Dry cleaning, Ecological, Automotive, Surfactant



cieti
Centro de Inovação
em Engenharia
e Tecnologia Industrial





Índice

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. <i>EcoCarWash</i>	1
1.3. Definição do Problema.....	2
2. Estado da Arte & Contexto	7
2.1. Detergentes	7
2.1.1. Breve Contextualização Histórica.....	7
2.1.2. Tensioativos/Surfactantes	8
2.1.3. Síntese de Tensioativos.....	19
2.1.4. - Aditivos	25
2.2. Estado da Arte - Revisão de patentes de produtos para lavagem ecológica.....	26
2.3. Formulações de lavagem ecológica utilizadas pela <i>EcoCarWash</i>	32
2.3.1. - Diamond Blue e Diamond Tropical.....	33
2.3.2. Outros Detergentes utilizados pela <i>EcoCarWash</i> - compostos de interesse	36
3. Caracterização físico-química das formulações em estudo	47
3.1. Análise Sensorial e Características das Amostras.....	50
3.2. Ensaio de pH e Densidade por Picnometria	54
3.4. Ângulos de Contacto e Tensão Superficial	57
3.5 Testes de aplicação das amostras	65
4. Desenvolvimento de alternativas dos produtos atualmente utilizados.....	71
4.4 - Análise Económica	71
4.4.1 Enquadramento do Orçamento anual atual	71
4.4.1.1 - Opção I - Produção das formulações pela <i>EcoCarWash</i>	73
4.4.1.2 - Opção II - Produção das formulações por entidade independente da <i>EcoCarWash</i>	77
4.4.2 Comparação dos modelos de produção de detergente	78
4.4.3. Análise de Sensibilidade para a Compra de Matérias-Primas.....	79
5. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros.....	81
Bibliografia	86
Anexos	92
Anexo A - Lista de outros produtos disponíveis na <i>EcoCarWash</i>	92
Anexo B - Fichas Técnicas e de Segurança dos principais produtos disponíveis na <i>EcoCarWash</i>	93
B.1 Diamond Net	93



B.2 Diamond Tropical	99
Anexo C - Ensaios de pH.....	106
Anexo D - Ensaios de Densidade por Picnometria	112
Anexo F - Ensaios de Ângulo de Contacto e Tensão Superficial	118
F-1 - Ensaios de Ângulo de contacto	118
F-2 - Ensaios de Tensão Superficial	120
Anexo G - Análise Económica e Dimensionamento.....	126
G-1 - Mapa de despesas atual da <i>EcoCarWash</i>	126
G-2 - Mapa de despesas do Cenário I - Produção dos concentrados pela <i>EcoCarWash</i>	128
G-3 - Mapa de despesas do Cenário II - Produção dos concentrados por entidade externa	140
G-4 - Cotação de compra de detergentes da Laborspirit.....	142
Anexo H - Produção das novas formulações de detergente.....	143



Índice de Ilustrações

Figura 1-1 - Evolução do indicador de Água Segura entre 1993 (50%) e 2019 (99%). Adaptado de [5]	3
Figura 2-1 - Estrutura típica de tensoativo.. Adaptado de [23].....	9
Figura 2-3 - Equilíbrio lipofílico/hidrofílico (HLB) de tensoativos não iónicos. Adaptado de [23]	11
Figura 2-4 - Estruturas formadas por tensoativos em função da temperatura e concentração. Adaptado de [23].....	12
Figura 2-5 - Estruturas formadas por tensoativos (a elevadas concentrações)em função da temperatura. Adaptado de [23].....	13
Figura 2-6 - Estruturas formadas por diferentes tipos de tensoativos em função da concentração. Adaptado de [26].....	14
Figura 2-7 - Esquema representativo de ângulo de contacto entre um fluído e superfície sólida. Adaptado de [29]	17
Figura 2-8 - Exemplos de diferentes métodos para a análise da tensão superficial na interface de dois meios (ar-líquido). Adaptado de [30].....	17
Figura 2-9 - Esquemas detalhados de análise da tensão superficial de uma substância pelos métodos clássicos de placa de Wilhelmy (esquerda, A) e o de anel de Du Noüy (direita, B). Adaptado de [30]	18
Figura 2-10 - Esquema reacional (A) de sulfonação. Adaptado de [32].....	20
Figura 2-11 - Esquema reacional (B) de alquilação. Adaptado de [32].....	20
Figura 2-12 - Estruturas para os diferentes isómeros de para-dodecilbenzeno. Adaptado de [33]	21
Figura 2-13 - Esquema reacional de neutralização de um ácido sulfónico linear (A) e de um ácido sulfónico benzénico (B). Adaptado de [32]	21
Figura 2-14 - Estruturas e respetiva nomenclatura para os isómeros de sulfato de para-dodecilbenzeno (esquerda). Direita: dependência do ponto de Kraft com a concentração mássica de surfactante três tensoativos aniónicos desta classe. Adaptado de [33].....	23
Figura 2-15- Estruturas da surfactina (A), iturina (B) e a fengicina B (C). Adaptado de [34]	24
Figura 2-16- Estrutura do D-Limoneno (C ₁₀ H ₁₆). Adaptado de [46]	34
Figura 2-17 - Estrutura do 2-propanol ou álcool isopropílico (C ₃ H ₇ OH). Adaptado de [48]	35
Figura 2-18 - Estrutura do isotridecanol etoxilado ((C ₂ H ₄ O)-3C ₁₃ H ₂₈ O). Adaptado de [51]	38
Figura 2-19 - Estrutura da trietanolamina (TEA) (C ₆ H ₁₅ NO ₃). Adaptado de [55].....	40
Figura 2-20. - Estrutura do sal tetrassódico de ácido etilenodiaminotetracético dihidratado (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Na ₄ O ₁₀). Adaptado de [64].....	43
Figura 2-21- A: Estrutura do ácido etilenodiaminodissucínico (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈); B: Estrutura do sal tetrassódico de ácido etilenodiaminotetracético dihidratado (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Na ₄ O ₁₀). Adaptado de [64, 66]	44
Figura 3-1 - Aspeto macroscópico das amostras de detergente utilizados pela EcoCarWash diluídas a 10% (m/m): I - Diamond Blue®; II - Diamond Tropical®	50
Figura 3-2- Aspeto macroscópico das amostras de detergente sintetizadas no laboratório do CIETI	51
Figura 3-3 - Tensiómetro KSV Instruments CAM 101 e detalhe da câmara de infravermelhos, disponível no Laboratório de Tecnologia do ISEP.~	57
Figura 3-4 - Dinamómetro de torção Phywe 0,01 N, disponível no Laboratório de Tecnologia do ISEP..	58
Figura 3-5 - Imagens captadas pela câmara de infravermelhos do tensiómetro KSV CAM 101	59
Figura 3-6 - Porção de carroçaria utilizada para testes. A - Superfície de ensaios antes da preparação; B - após divisão em zonas de teste.....	65
Figura 3-7 - Pano de microfibras utilizado para a limpeza da carroçaria. A - Antes da aplicação dos detergentes; B - Após aplicação das amostras.	66

Figura 3-8- Viatura utilizada para testes com Diamond Blue®. A - Aspeto do painel do capot imediatamente após aplicação; B - Detalhe imediatamente após aplicação, já com evidências de secagem do painel; C - 1 minuto após aplicação, verifica-se a formação de manchas. Remoção da sujidade foi eficaz.	67
Figura 3-9.....	68
Figura 3-10- Detalhe de zona da superfície de ensaios. Superfície ficou livre de sujidade e brilhante.	68
Figura 4-1 -Esquerda: Embalagem de Limpa Exterior Ecológico (500 mL); Direita: Embalagem de Limpa Exterior Ecológico (5,00 L). Adaptado de [72]	72
Figura B-2 - Digitalização da ficha técnica do detergente Diamond Net®. Adaptado de [43]	93
Figura B-3 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 1 de 5). Adaptado de [43]	94
Figura B-4 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 2 de 5). Adaptado de [43]	95
Figura B-5 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 3 de 5). Adaptado de [43]	96
Figura B-6 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 4 de 5). Adaptado de [43]	97
Figura B-7 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 5 de 5). Adaptado de [43]	98
Figura B-8 - Digitalização da ficha técnica do detergente Diamond Tropical®). Adaptado de [43]	99
Figura B-9 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 1 de 6). Adaptado de [43].....	100
Figura B-10 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 2 de 6). Adaptado de [43].....	101
Figura B-11 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 3 de 6). Adaptado de [43].....	102
Figura B-12 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 4 de 6). Adaptado de [43].....	103
Figura B-13 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 5 de 6). Adaptado de [43].....	104
Figura B-14 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 6 de 6). Adaptado de [43].....	105
Figura G-1 - Digitalização da estimativa conferida pela Laborspirit.....	142



Índice de Tabelas

Tabela 2-1- Diferentes aditivos utilizados em formulações de lavagem, exemplos e respetivas funções. Adaptado de [32].....	25
Tabela 2-2 - Composição e função dos compostos presentes nos produtos de lavagem exterior disponíveis na EcoCarWash [43].....	34
Tabela 2-3 - Composição e função dos compostos presentes no produto Diamond Car® [43]	37
Tabela 2-4 - Composição e função dos compostos presentes no produto Diamond Engine® [43].....	38
Tabela 2-5 - Propriedades do isotridecanol etoxilado ((C ₂ H ₄ O)-3C ₁₃ H ₂₈ O) [51, 54].....	39
Tabela 2-6. - Propriedades físico-químicas da trietanolamina, C ₆ H ₁₅ NO ₃ (TEA) [55]	41
Tabela 2-7 - Propriedades do sal de EDTA tetrassódico dihidratado (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Na ₄ O ₁₀) [64, 67].....	45
Tabela 2-8 - Propriedades do hidróxido de sódio (NaOH) [68].....	46
Tabela 3-1 - Composição dos detergentes formulados no CIETI como alternativa aos adquiridos pela EcoCarWash	52
Tabela 3-2 - Principais diferenças na composição dos detergentes formulados no CIETI como alternativa aos adquiridos pela EcoCarWash.....	52
Tabela 3-3 - Principais diferenças na composição dos detergentes formulados com NaOH.....	52
Tabela 3-4. - Valores de pH obtidos experimentalmente para as diferentes formulações (concentradas e diluídas).....	54
Tabela 3-5. - Valores médios de massa volúmica obtidos experimentalmente para as diferentes formulações (concentradas e diluídas).....	55
Tabela 3-6 - Valores médios de ângulo de contacto (imediatamente após contacto com placa de carroçaria e 2 segundos após) para as diferentes formulações sintetizadas	60
Tabela 3-7- Valores médios de tensão superficial para as diferentes formulações de detergentes sintetizados e comparação com água desionizada (através do recipiente de elevado volume e tina utilizada para ensaios das amostras).	62
Tabela 3-8- Relação entre amostras e zona de aplicação das amostras diluídas, conforme figura 3-9 (esquerda).....	68
Tabela 4-1 - Valores de despesa anuais da EcoCarWash no âmbito da sua atividade. Adaptado de [43,72]	74
Tabela 4-2 - Montantes de despesa anuais da EcoCarWash para produção interna de detergente concentrado. Adaptado de [43,72]	74
Tabela 4-3 - Custo por reagente necessário à produção de detergente concentrado.....	75
Tabela 4-4 - Plano de investimento a 5 anos em € / ano para a produção do detergente concentrado.	76
Tabela 4-5 - Mapa de despesas para o cenário de outsourcing da produção do detergente concentrado. ..	77
Tabela 4-6 - Comparação dos diferentes modelos de produção dos detergentes de lavagem a seco automóvel.....	78
Tabela A-1 - Lista de produtos utilizados para a limpeza do interior de veículos, com indicação da composição mássica, objetivo de aplicação e algumas propriedades físico-químicas escolhidas Adaptado de [43].....	92
Tabela C-1 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente atualmente utilizadas pela EcoCarWash (concentradas e diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.....	106
Tabela C-2 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com trietanolamina a 10% (concentradas) com indicação dos respetivos valores médios.	107
Tabela C-3 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com trietanolamina a 10% (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.	108



Tabela C-4 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio a 10% (concentradas) com indicação dos respetivos valores médios.	109
Tabela C-5 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio a 10% (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.	110
Tabela C-6 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio dissolvido diretamente no volume de água (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.	111
Tabela D-1 - Resultados dos ensaios de pesagem do picnómetro vazio e com água e respetivos valores médios.	112
Tabela D-2 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes da EcoCarWash (concentrados e diluídos) e respetivas massas volúmicas	113
Tabela D-3 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes sintetizados no CIETI (concentrados) e respetivas massas volúmicas	114
Tabela D-4 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes sintetizados no CIETI (diluídos) e respetivas massas volúmicas.....	115
Tabela D-5 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes com hidróxido de sódio (diluídos) e respetivas massas volúmicas.....	116
Tabela D-6 - - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes com hidróxido de sódio dissolvido diretamente no volume de água a adicionar (diluídos) e respetivas massas volúmicas...	117
Tabela F-1 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes atualmente utilizados pela EcoCarWash (diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).	118
Tabela F-2 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes preparados no CIETI (com trietanolamina na sua composição e diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).	119
Tabela F-3 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes preparados no CIETI (com hidróxido de sódio na sua composição e diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).	120
Tabela F-4 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes atualmente utilizados na EcoCarWash (diluídos).	122
Tabela F-5 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes preparados no CIETI com trietanolamina na sua composição (diluídos).	123
Tabela F-6 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes preparados no CIETI com hidróxido de sódio na sua composição (diluídos).	124
Tabela F-7 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial de água desionizada climatizada a 20,0 °C em duas tinas de ensaio diferentes (500 e 900 mL).	125
Tabela G-1 - Massas volúmicas dos compostos existentes na mistura em maior percentagem mássica..	129
Tabela G-1 - Detalhe dos gobelés a comprar para preparação do detergente concentrado [76].	138
Tabela G-2 - Detalhe das provetas a comprar para preparação do detergente concentrado [77].	139
Tabela G-3 - Plano de investimento da EcoCarWash a 5 anos para o cenário de produção interna do detergente concentrado.	140
Tabela H-1 - Composição mássica da amostra de melhor performance no estudo realizado anteriormente [43].	143
Tabela H-2 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina	144



Tabela H-3 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina	144
Tabela H-4 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina	146
Tabela H-5 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com solução aquosa de NaOH	147
Tabela H-6 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com dissolução direta do hidróxido de sódio (NaOH) na fração de água	148
Tabela H-7 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com solução aquosa de NaOH preparada por dissolução direta no volume de água a adicionar à formulação final	148

Nomenclatura

Abreviaturas

ABS	<i>Alkyl Benzene Sulphonate</i>
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis
ECO LSE	<i>ECO Lavage Sans Eau</i>
EDDS	<i>EthyleneDiamine-N,N'-DiSuccinic Acid</i>
EDTA	<i>EthyleneDiamineTetraAcetic Acid</i>
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Água e Resíduos
FSE	Fornecimento e Serviço Externo
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>
INE	Instituto Nacional de Estatística
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAS	<i>Linear Alkylbenzene Sulphonate</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
SLS	<i>Sodium Lauril Sulfate</i>
TEA	Trietanolamina

Símbolos

ρ	Massa Volúmica	kg/m^3
m	Massa	kg
MM	Massa Molecular	kg/kmol ou g/mol (submúltiplo)
PE	Ponto de Ebulição	$^{\circ}\text{C}$
PF	Ponto de Fusão	$^{\circ}\text{C}$
P	Pressão de vapor	kPa
γ	Tensão Superficial	mN/m

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A água é um recurso natural essencial à vida, sendo que a quantidade existente à superfície terrestre considerada apta para o consumo humano corresponde a 0,03% do volume total desta substância [1]. Dado que a grande maioria é água não potável (95% do total), urge proteger este recurso valioso não renovável. Segundo dados de relatório das Nações Unidas, é expectável que a escassez de água afete cerca de 30% da população mundial em 2025 [2]. A adoção de medidas de proteção dos recursos hídricos é uma prioridade, facto que requer a centralização deste tema nas agendas governamentais mundiais.

Um dos processos que engloba maior dispêndio de água prende-se com a lavagem de superfícies, nomeadamente lavagem de automóveis e veículos. Estima-se que a lavagem de um automóvel gaste entre 150 a 200 litros de água [3]. Assim, torna-se fulcral que se desenvolvam soluções que minimizem o uso deste solvente sem comprometer a eficácia na remoção de sujidade das superfícies lavadas e protegendo a pintura do veículo.

A *EcoCarWash* é uma empresa dedicada à lavagem e limpeza ecológica de viaturas, possuindo várias parcerias com empresas do ramo do retalho automóvel e *rent-a-car*. No seguimento da sua atividade, foi proposta uma parceria com o CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial) para o desenvolvimento de soluções de lavagem automóvel com exigência mínima de água, assegurando sempre a eficácia do processo. Assim, este princípio constituiu a base para a realização desta dissertação.

1.2. *EcoCarWash*

Conforme referido anteriormente, a *EcoCarWash* é uma empresa líder de mercado no seu âmbito de negócio, tendo como principais objetivos a lavagem e limpeza de veículos de forma ecológica, minimizando o dispêndio de água. Para além da prestação deste tipo de serviços, a organização dedica-se à comercialização de produtos ao consumidor, nomeadamente soluções de limpeza e lavagem com foco na qualidade e sustentabilidade. Uma das principais características das formulações disponíveis ao público é a sua biodegradabilidade, facto que contribui para a

proteção dos ecossistemas e qualidade dos meios hídricos. É com base nestas premissas que a *EcoCarWash* pretende alargar o alcance da sua atividade, implementando soluções que considerem a escassez natural da água enquanto recurso não renovável. Todas as formulações desenvolvidas e utilizadas pela *EcoCarWash* estão de acordo com os critérios de biodegradabilidade estabelecidos pelo Regulamento (CE) n.º 6482004 do Parlamento Europeu, assim como cumprem com as diretrizes do Conselho Europeu relativo aos detergentes [3].

1.3. Definição do Problema

A sustentabilidade é um conceito que aborda a fragilidade dos recursos naturais não renováveis e as consequências da sua sobre-exploração. Assim sendo, urge proceder à correta gestão dos mesmos, assegurando a sua proteção para um futuro sustentável. Dentro dos recursos existentes, destacam-se os meios hídricos, dada a sua especial fragilidade e a sua capacidade de servir de suporte à vida. A abundância e qualidade da água é uma preocupação constante, dado que a sua escassez e contaminação acarretam consequências para a saúde humana, produção alimentar e ecossistemas nela existentes. De acordo com dados da ERSAR (Entidade Reguladora dos Serviços de Água e Resíduos), o indicador de “água segura” (sendo que esta corresponde a água controlada e de boa qualidade) tem aumentado regularmente, tendo ascendido de cerca de 50% em 1993 para 99% em 2019 [4], conforme ilustrado na figura 1-1. Estes dados dizem respeito a 100% das análises efetuadas e 99% de taxa de cumprimento dos valores paramétricos estabelecidos na legislação (nomeadamente o Decreto-Lei (DL) n.º 152/2017, D.L. n.º 23/2016 e D.L. n.º 306 de 2007 [5]).

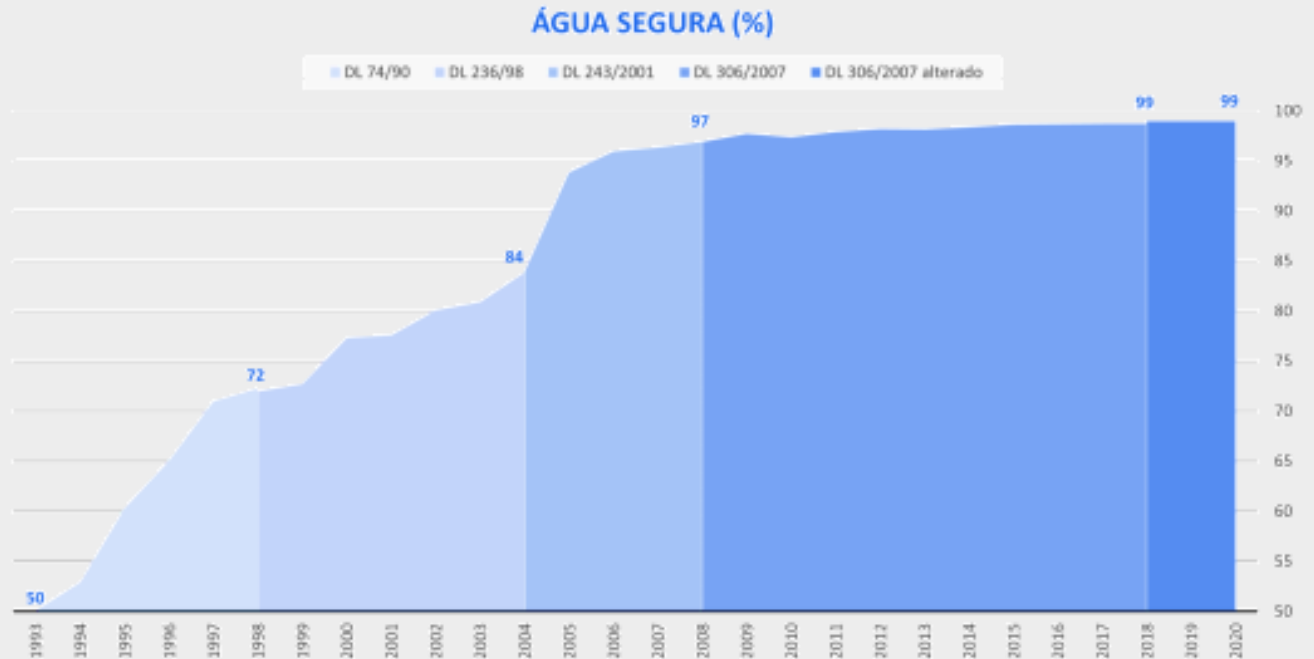


Figura 1-1 - Evolução do indicador de Água Segura entre 1993 (50%) e 2019 (99%). Adaptado de [5]

No entanto, apesar desta consciencialização que se tem verificado na maioria dos consumidores de água, existem ramos de atividade cuja lenta adaptação impacta severamente na disponibilidade e qualidade dos recursos hídricos. Entre os sectores com práticas mais abusivas, encontra-se a lavagem tradicional de automóveis. De acordo com dados de 2002 da Associação Internacional de Lavagem Automóvel, a higienização exterior tradicional (sem recurso a equipamentos ou tecnologias de poupança/reciclagem de efluentes) pode ascender a cerca de 37,4 US gal (141,7 L) [6]. Segundo estudos de Brown, a instalação de tecnologias que permitam reutilizar ou filtrar os efluentes resultantes de lavagens auxilia na diminuição do dispêndio de água fresca e protege os recursos hídricos [7]. Lamentavelmente, o estudo aponta também para a existência de cerca de 52,5 % de instalações em solo norte-americano com este tipo de tecnologia, para o ano de 2002, percentagem ainda relativamente baixa [7].

A água é um dos elementos necessários para a vida tal como se conhece hoje em dia; a sua crescente escassez (motivada por contaminação de fontes antes potáveis) leva a crises humanitárias. Para além disso, os períodos de seca intensa têm vindo a intensificar-se em algumas zonas do globo, pelo que é fulcral proteger um bem de valor inestimável e essencial para todos os seres vivos, incluindo o Homem. De acordo com dados da OMS (Organização Mundial de Saúde),

estima-se que 40% da população seja afetada por seca, sendo que as previsões apontem para a existência de cerca de 700 milhões de indivíduos desalojados em 2030 por motivos de escassez de água [8].

Sabendo que a água é então um recurso natural ameaçado por má gestão e uso descontrolado, deve proceder-se ao desenvolvimento de soluções que permitam a sua proteção. Assim, de acordo com a *EcoCarWash*, a poupança de 150 a 200 L de água por lavagem corresponde a uma redução de 3 900 a 5 200 L por veículo, considerando que a sua higienização exterior é realizada bimensalmente para 52 semanas anuais. De acordo com dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) para o parque automóvel circulante, o número de veículos total existente tem vindo a aumentar: em 2015, verificavam-se 6 083 694 viaturas rodoviárias em Portugal, das quais 5 970 710 são ligeiras; em 2020, o montante total aumentou cerca de 15% para os 7 021 112 veículos, dos quais 6 888 903 serão viaturas ligeiras [9]. Este facto exacerba a importância de se encontrarem soluções *ecofriendly* para a limpeza do parque automóvel: caso se verifique a tendência de lavagem dos mesmos duas vezes por mês, há o potencial de poupança anual de $2,69 \times 10^{10}$ a $3,58 \times 10^{10}$ L de água, só considerando a lavagem dos veículos ligeiros. A magnitude destes valores fala por si: a lavagem a seco torna-se uma ferramenta útil para que se atinja este objetivo de poupança.

Este tipo de lavagem pode ser realizado com utilização quase nula de água (4 a 6 oz., ≈ 120 -180 mL), recorrendo a produtos de limpeza com detergentes que possibilitam a remoção da sujidade e gordura na superfície e a aplicação de cera sem necessidade de enxaguamento posterior [10]. É importante salientar que este processo só é eficaz em superfícies com um nível de sujidade médio a baixo, isto é, é imperativo que a viatura em questão não tenha sujidade acumulada ou lama seca nos seus painéis e superfícies. Caso se verifique a existência de sujidade de difícil remoção, deve proceder-se a uma pré-lavagem, enxaguando o automóvel com água. Para que se realize uma lavagem a seco, basta borrifar a superfície a limpar com a formulação escolhida e passar um pano de microfibras, assegurando a correta remoção da sujidade. A escolha de um pano de microfibras é estratégica: dada a sua elevada absorção e composição macia, possibilita a remoção eficaz da gordura e partículas de sujidade sem comprometer o estado da pintura da superfície lavada [10]. Para além disso, a maioria dos produtos de lavagem a seco são concomitantemente ecológicos, já que não possuem compostos orgânicos nocivos ao ambiente, COVs (Compostos Orgânicos Voláteis) e usam surfactantes com potencial de biodegradabilidade elevado [10]. Um dos maiores



argumentos para a alteração de hábitos de lavagem automóvel é a lixiviação de compostos nocivos para os solos e lençóis freáticos. Ainda que se utilizem soluções de poupança de água em torneiras (como bocais redutores e temporizadores), a infiltração de compostos tóxicos existentes em detergentes comuns causa impactos nos ecossistemas aquáticos, reduz a disponibilidade de água potável a título imediato e leva à necessidade de implementação de métodos de tratamento dispendiosos [11]. A chave para um futuro melhor começa pela adoção do método de lavagem automático em locais com reutilização/tratamento de água, culminando na massificação da lavagem a seco.

Outra vantagem da lavagem a seco é a redução da emissão da quantidade de compostos nocivos nos recursos hídricos; mesmo que alguns dos componentes venham a ser lixiviados para os lençóis freáticos, o seu tempo de permanência nos meios aquáticos é geralmente reduzido, dado que são compostos que apresentam potencial de degradação por ação de microrganismos [12]. A possibilidade de realizar a lavagem a seco de um automóvel sem recurso a equipamentos especializados ou pesados torna-a de fácil execução. Quanto aos produtos utilizados, as vantagens face aos homólogos tradicionais são diversas, salientando-se as seguintes [12]:

- a. São de secagem rápida;
- b. Evitam a formação de manchas na secagem;
- c. Contém ceras emulsionadas que permitem um acabamento de polimento e proteção;
- d. São biodegradáveis (conforme referido acima);
- e. Não contêm abrasivos;
- f. Têm um teor de solventes mínimo;

Assim, verifica-se que optar por utilizar produtos de lavagem a seco traz um conjunto de vantagens, sendo que simultaneamente se diminui a pegada ecológica pela redução quase total do consumo de água.

Os principais objetivos deste estudo centram-se na procura de uma alternativa viável aos detergentes de lavagem a seco atualmente utilizados pela *EcoCarWash*. Os resultados de um estudo anteriormente realizado no CIETI conferem uma base de conhecimento, sendo escolhida a melhor composição em termos de *performance* para aperfeiçoamento. Para além do desempenho na lavagem, um dos objetivos deste estudo centra-se na melhoria do impacto ambiental das formulações anteriormente estudadas. Assim sendo, serão verificadas alternativas aos compostos presentes nas formulações preparadas e analisadas no estudo anterior. Para que seja possível a

substituição dos detergentes atualmente utilizados pela *EcoCarWash*, deve ser realizada uma análise de viabilidade económica, acompanhada de estudo de sensibilidade para observação de possíveis flutuações nos custos de aquisição das matérias-primas.

O presente relatório é composto por três capítulos principais: o enquadramento do estudo e o estado da arte, as formulações atualmente utilizadas e compostos de interesse para o design de novas amostras e a caracterização físico-química das mesmas, acompanhada de ensaios de aplicação em superfícies de teste e análise económica. Todas as conclusões retiradas do estudo (assim como sugestões de potenciais melhorias ou análises futuras) encontram-se sitas no capítulo correspondente.

2. Estado da Arte & Contexto

2.1. Detergentes

2.1.1. Breve Contextualização Histórica

A necessidade de cuidados pessoais (tanto para efeitos de higiene como para tratamentos médicos) e limpeza de espaços e superfícies levou à procura e utilização de agentes de limpeza nos primórdios da Humanidade. Estima-se que a referência a sabão mais antiga seja da parte das civilizações presentes na zona da Mesopotâmia (nomeadamente a Suméria) por volta de 2 500 a 2 800 A.C [13]. A descoberta de papiros egípcios como o Ebus indica que as civilizações clássicas tinham conhecimentos de agentes de limpeza e que os valorizavam, tanto para os cuidados pessoais como para os médicos [14]. No que diz respeito ao Ocidente, o processo de saponificação encontra-se descrito detalhadamente desde cerca do século VIII a IX pelo manual de alquimia *Mappae Clavicula* [15]. Esta coletânea de trabalhos em latim e grego contém várias receitas do quotidiano, encontrando-se entre estes uma menção à produção de sabão a partir de cinzas e gordura animal (banha) e gordura vegetal (azeite). A presença de sabão no quotidiano da Humanidade foi ficando relativamente restrita às classes sociais superiores, permanecendo inacessível à grande maioria da população. Este facto contribuiu para elevadas taxas de mortalidade na Europa durante a Idade Média, caracterizada por conhecimentos insuficientes de esterilização e fracas práticas de higiene [16]. No entanto, a industrialização da produção de sabão estabeleceu-se por volta do século XIII no Médio Oriente, com importações para território europeu até meados do século XV, altura em que o processo de fabrico se começou a realizar em centros como Antuérpia, Marselha, Nápoles e Veneza [17]. A massificação da produção de sabão só se deu nos séculos XVIII e XIX, época onde passou a ser encarado como um item de primeira necessidade. A introdução de um processo por Nicholas LeBlanc em 1791 para a produção de sabão a partir de gorduras e cinzas permitiu que este ramo da indústria tivesse um crescimento acelerado [18].

Com o intuito de suprir a escassez da disponibilidade de gorduras animais e vegetais provocada pela I e II Guerras Mundiais, a indústria química teve necessidade de encontrar substitutos sintéticos para o sabão [18]. Surgem assim os detergentes, compostos que são agentes de limpeza e que substituem as formulações de sabão tradicional [19].



Em termos químicos, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, do inglês União Internacional de Química Pura e Aplicada) define um sabão como sendo “constituído essencialmente por um ou mais sais de ácidos gordos (saturados ou insaturados) com uma cadeia estrutural com pelo menos 8 átomos de carbono” [20]. Outras fontes da literatura alteram ligeiramente a definição, com Kogawa *et. al.* a indicarem que o sabão é um surfactante aniônico com fórmula genérica R-COO-Na, tendo uma cadeia de carbono entre 10 a 18 átomos, conjugando-se com um cátion (neste caso, o sódio) [19]. Em termos históricos, a primeira formulação detergente sintética lançada no mercado foi o Dreft[®], um agente de limpeza para a roupa produzido pela Procter & Gamble e comercializado a partir de 1933. No ano seguinte foi lançado o Drene[®], o primeiro champô sintético [21, 22]. Os esforços do gigante norte-americano para a introdução de detergentes no mercado culminou com o desenvolvimento e produção do afamado Tide[®], tendo superado todas as expectativas quando foi introduzido no mercado em 1946 [21].

2.1.2. Tensioativos/Surfactantes

Conforme referido anteriormente, os detergentes são substituintes sintéticos dos sabões que permitem garantir a eficácia da lavagem mesmo em águas de dureza elevada, um fator que compromete a eficiência da formação de espuma no uso de sabões produzidos a partir de gorduras animais e vegetais [19]. A composição dos detergentes pode ser variada; contudo, a existência de compostos capazes de formar agregados moleculares (designados por micelas) e emulsioná-los na interface de fases (orgânica ou aquosa) é essencial para a sua eficácia como agentes de limpeza [23]. Assim, define-se como tensioativo ou surfactante (termo que provém da junção de *surface active agent*, do inglês agente ativo de superfície [24]) um composto que atua na tensão superficial das soluções aquosas, sendo geralmente constituído por duas partes distintas: uma cadeia apolar e hidrofóbica e uma seção solúvel em água [23]. Esta dualidade de comportamento na mesma molécula permite a criação de estruturas que encapsulam uma das fases e possibilitam a sua separação. A figura 2-1 esquematiza a estrutura comum de um tensioativo. Como se pode verificar, a cadeia carbonada longa **A** corresponde à seção lipofílica/hidrofóbica e a extremidade **B** conjugada com o contra-íon é hidrofílica/lipofóbica [23].

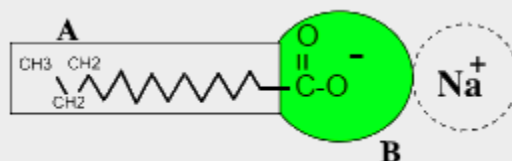


Figura 2-1 - Estrutura típica de tensoativo.. Adaptado de [23]

A classificação dos diferentes tipos de tensoativos é possível graças a constituições distintas na estrutura de compostos desta classe. Assim, podem verificar-se quatro tipos de tensoativos: aniónicos, catiónicos, anfotéricos e não iónicos [23]. A classificação depende essencialmente da natureza do grupo hidrofílico presente [23]. Seguidamente serão elencadas as principais diferenças entre cada tipo, sendo apresentada a estrutura típica de cada classe na figura 2-2 [23].

Os quatro tipos de tensoativos previamente enumerados podem ainda enquadrar-se em duas categorias principais: **iónicos** e **não iónicos**. Na primeira categoria encontram-se os surfactantes **aniónicos (figura 2-2 B)** (caracterizados pela formação de aniões em solução aquosa, tipicamente fosfatos, ácidos carboxílicos, sulfonatos e sulfatos) e **catiónicos (figura 2-2 D)** (que se dissociam em solução aquosa para a formação de compostos carregados positivamente, tipicamente associados à presença do grupo amina na sua forma quaternária $-R_4N^+$) [23]. Na classe dos tensoativos iónicos é possível encontrar ainda outro tipo de surfactantes: os **anfotéricos ou zwitteriónicos (figura 2-2 C)**, compostos cuja carga presente em solução depende essencialmente do pH da mesma, podendo apresentar carga negativa ou positiva. Assim, por norma a presença de iões hidrogénio H^+ livres em solução permite uma carga positiva no grupo hidrofílico (como tensoativos catiónicos), enquanto que valores de pH elevados levam a que este grupo apresente uma carga negativa, adotando o comportamento de tensoativos aniónicos. Quanto aos tensoativos **não iónicos (figura 2-2 A)** e conforme a designação implica, são formados por constituintes eletricamente neutros, permanecendo dessa forma em solução aquosa. Dado que os grupos hidrofílicos tendem a possuir capacidade de deslocalização de cargas na sua estrutura, é possível assim assegurar uma atração pelas moléculas de água, ainda que com intensidade bastante inferior à verificada nos homólogos carregados [23].

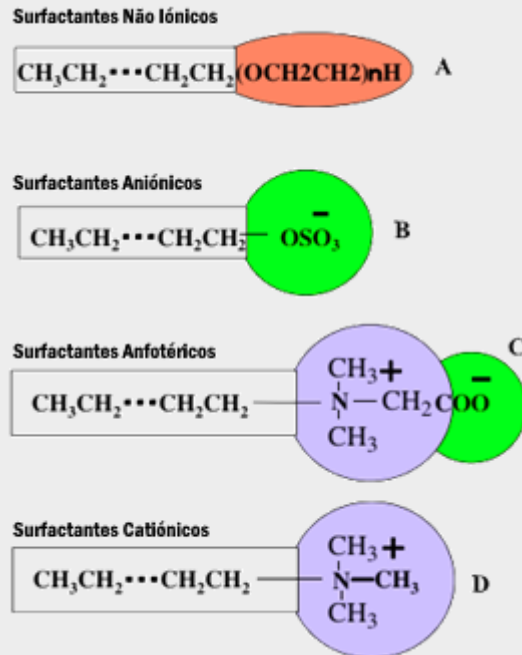


Figura 2-2 -Estruturas típicas de tensoativos.. Adaptado de [23]

Outro parâmetro de importância elevada neste tipo de compostos é a sua solubilidade nos diferentes tipos de meio, dado que possibilita a formulação de detergentes com maior afinidade para as fases orgânicas ou aquosas. Como tal, o equilíbrio entre a afinidade lipofílica ou hidrofílica permite definir o comportamento do tensoativo enquanto agente molhante, emulsionante orgânico em água ou vice-versa, agente de limpeza, entre outros [23]. A definição de equilíbrio lipofílico/hidrofílico (HLB, do inglês *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) foi proposta primeiramente por William C. Griffin [25], sendo um indicador que quantifica o comportamento dos tensoativos não iônicos com base na sua afinidade para as fases orgânica ou aquosa. Tendo em conta esta propriedade, é possível proceder à escolha de detergentes cujos tensoativos possuam determinadas características, conforme se pode visualizar na figura 2-3 [23]. No entanto, é necessário referir que este parâmetro é empírico, sendo adaptado de formulações previamente testadas.

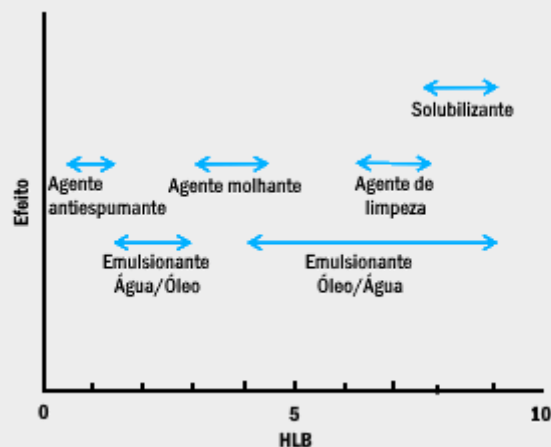


Figura 2-3 - Equilíbrio lipofílico/hidrofílico (HLB) de tensoativos não iônicos. Adaptado de [23]

Uma das características mais proeminentes dos surfactantes é a possibilidade de agregação das suas moléculas em estruturas (normalmente esféricas e designadas como micelas). A formação das estruturas é essencial para que emulsionem a sujidade indesejada, sendo que depende de parâmetros como a temperatura e concentração de agente tensoativo [23]. A concentração mínima para que haja formação de agregados é definida como a concentração micelar crítica (CMC) e corresponde ao teor mínimo de surfactante presente em solução para que as moléculas do mesmo se consigam rearranjar em estruturas [23]. A formação destas estruturas baseia-se na interação entre as moléculas de surfactante e solvente, sendo que a solubilização causa um aumento da entropia no fluído; a organização das unidades constituintes do solvente (átomos ou moléculas) em redor das moléculas de tensoativo conduz à formação de esferas de hidratação, reduzindo novamente a entropia do fluído. À medida que a concentração do tensoativo aumenta, os grupos hidrofóbicos do mesmo encontram-se e associam-se, levando ao colapso das esferas de hidratação e à libertação da água. Este fenómeno aumenta novamente a entropia das moléculas de água, sendo que a intensidade energética desta libertação de solvente é favorável à formação das micelas [23].

É importante referir que o fator que contribui para a utilização desta classe de compostos como agentes de limpeza é a capacidade de orientar as cadeias lipofílicas (no caso de emulsões orgânicas em água) ou hidrofílicas (no caso de emulsões aquosas em meio orgânico) para o interior das micelas, potenciando a limpeza de superfícies e remoção de sujidades [23].

No que diz respeito à temperatura, este parâmetro influencia drasticamente a formação de micelas; o ponto a partir do qual a solubilidade de um tensoativo aumenta drasticamente é

conhecido como **ponto de Kraft** [23]. Esta temperatura corresponde ao ponto onde coincidem a curva de solubilidade do monómero de surfactante, o diagrama de transição de fase e o diagrama temperatura vs. concentração micelar crítica [23]. A figura 2-4 ilustra o tipo de estruturas que se podem formar em função da temperatura e concentração de tensoativos [23].

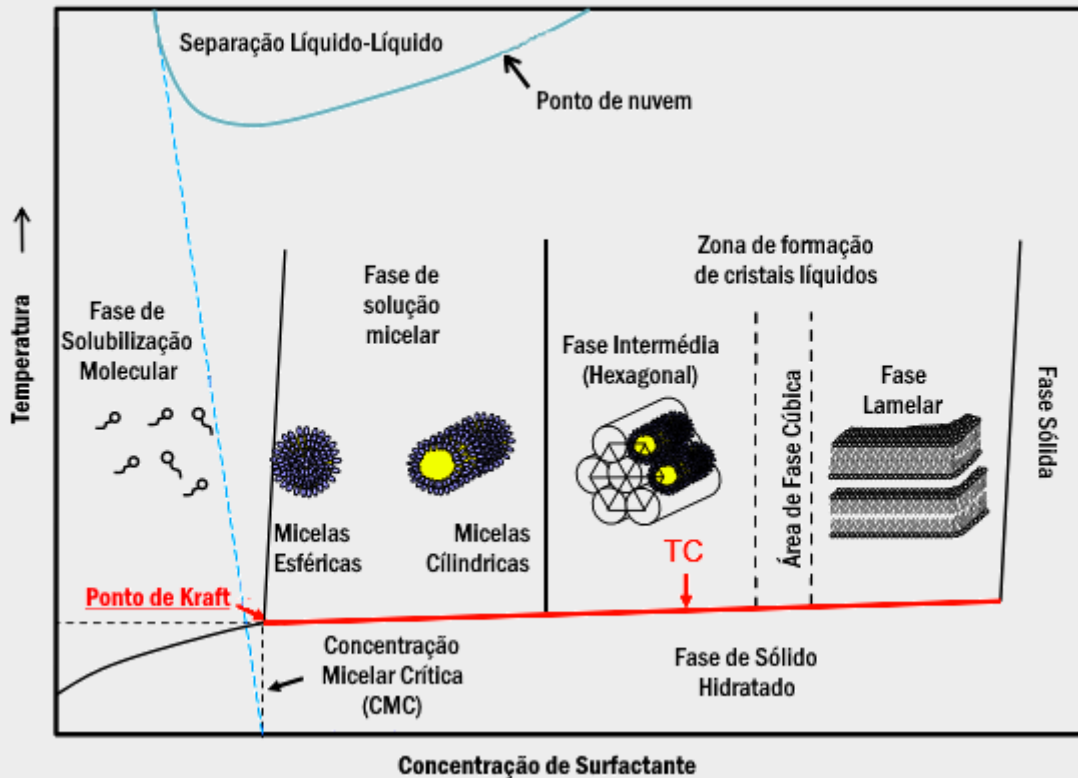


Figura 2-4 - Estruturas formadas por tensoativos em função da temperatura e concentração. Adaptado de [23]

É importante referir que para gamas de concentrações elevadas, a temperatura torna-se especialmente importante, dado que os tensoativos podem assumir estruturas diferentes para a mesma concentração. Assim, é possível ter coagéis, géis e cristais líquidos, consoante a temperatura [23]. As maiores diferenças entre estes tipos de estrutura prendem-se com a quantidade de água presente entre os grupos hidrofílicos e a orientação das cadeias hidrofóbicas [23]. A figura 2-5. exemplifica este facto. As temperaturas de transição entre as diferentes estruturas estão assinaladas como T_{gel} (para a formação do gel) e T_c (para a formação do cristal líquido) [23].

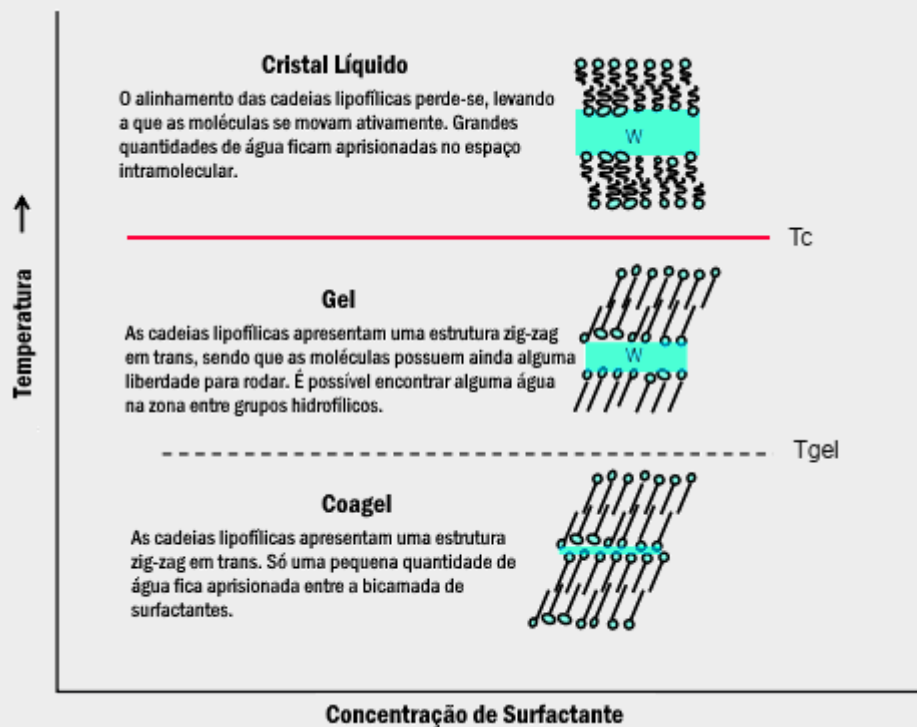


Figura 2-5 - Estruturas formadas por tensoativos (a elevadas concentrações) em função da temperatura. Adaptado de [23]

A formação das estruturas anteriormente descritas é crucial para os fenómenos de solubilização dos diferentes tipos de compostos a remover. Dada a sua dualidade hidrofóbica ou hidrofílica é possível isolar ou encapsular compostos orgânicos insolúveis e aumentar a solubilidade de compostos ligeiramente solúveis. Este processo de solubilização só é possível pela formação de uma solução termodinamicamente estável. Este agregado só é possível quando as substâncias pouco solúveis ficam localizadas no interior das micelas (quando a concentração de surfactante ultrapassa a CMC), sendo que geralmente estas assumem a forma esférica. No caso de existirem substâncias orgânicas com polaridade (como álcoois ou ácidos carboxílicos/gordos), a formação de filmes com a zona carregada dos surfactante orientada para as mesmas permite isolar estes compostos. Este tipo de formação adquire a designação de “paliçada”, dada a sua semelhança a uma muralha desse tipo, já que as moléculas de tensoativo ficam orientadas da mesma forma [23, 26]. A figura 2-6 exemplifica o tipo de estruturas anteriormente referidas em A e B, respetivamente [26].

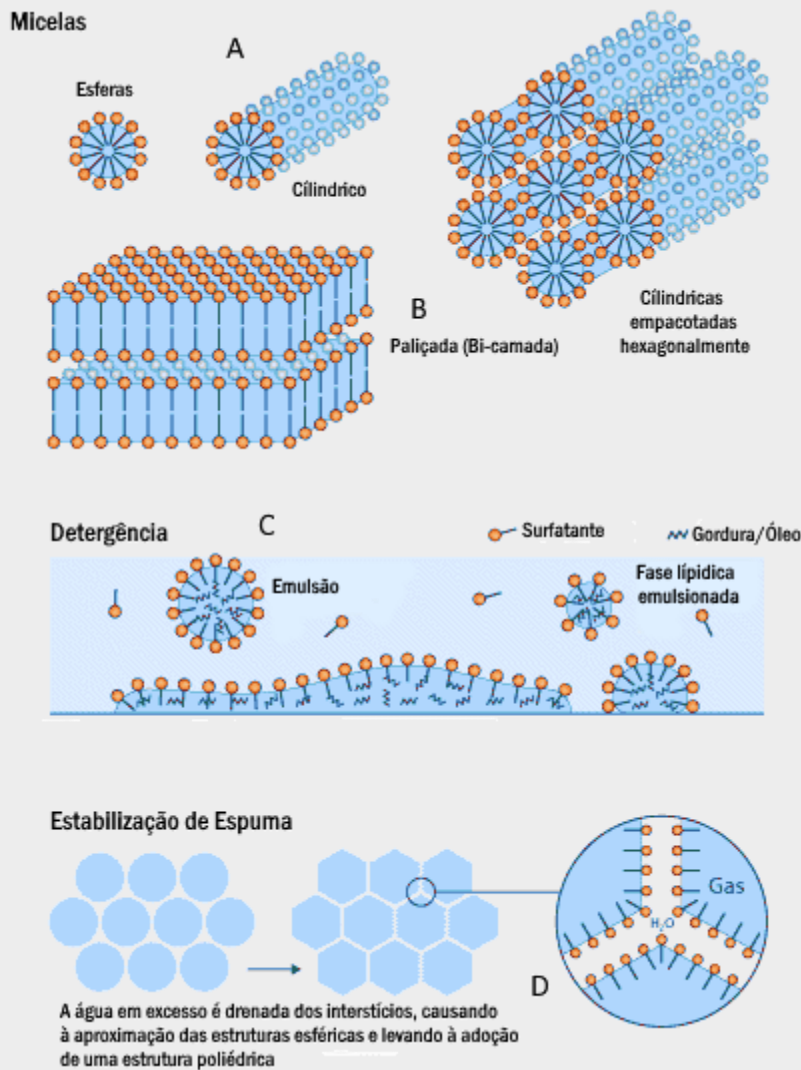


Figura 2-6 - Estruturas formadas por diferentes tipos de tensoativos em função da concentração. Adaptado de [26]

É ainda importante referir que o posicionamento relativo das moléculas de surfactante nas micelas depende da polaridade dos compostos a solubilizar: substâncias não polares (como hidrocarbonetos) solubilizam tipicamente no “núcleo” da micela, sendo que os surfactantes se orientam com a cadeia longa de carbonos para o seu interior. No entanto, caso se verifique que as substâncias solubilizadas apresentam polaridade, as micelas orientam-se com a parte hidrofílica voltada para o interior. Em alguns casos, quando a concentração do surfactante é elevada, as estruturas das micelas deixam de ser esféricas, assumindo outras geometrias. A energia associada à solubilização (designada habitualmente como potencial de solubilização) de um surfactante varia com a estrutura do mesmo, presença de aditivos (como sais inorgânicos) e com a temperatura [23].



No entanto, dado que a adição de sais a soluções de lavagem pode provocar o aparecimento de resíduos quando o solvente evapora, esta contribuição para a estabilização do surfactante deve ser cuidadosamente estudada para que evite efeitos indesejáveis na formulação final. Para além disso, a temperatura é também um parâmetro que se encontra limitado pela gama de temperaturas ótimas para o solvente; no caso da água, a temperatura deverá sempre ser superior aos 0-5 °C e inferior aos 80-90 °C. Se este intervalo não for respeitado, a solubilização dos tensioativos pode ser ineficaz, levando a uma *performance* inferior do produto final de lavagem. Além da limitação imposta pelo solvente, é necessário ter em conta o tipo de superfície ou material a lavar: no caso de materiais com suscetibilidade a temperaturas elevadas, a mistura aquosa de surfactante deve ser aquecida até temperaturas que não danifiquem o material.

O potencial de solubilização é normalmente maior para substâncias com cadeias orgânicas maiores (zona hidrofóbica), dado que contribuem para o aumento do tamanho das micelas, interferindo assim com a quantidade de moléculas de água necessária para a criação de esferas de hidratação [23]. Quando se faz a adição de sais inorgânicos a soluções aquosas de surfactante, as forças eletrostáticas de repulsão entre os grupos hidrofílicos do tensioativo são mitigadas, contribuindo para uma redução na concentração micelar crítica. Dado que a tendência para agregação das moléculas é maior, as micelas vão ter maior massa molecular média, sendo que o potencial de solubilização aumenta. No caso de surfactantes não iónicos com boa afinidade para soluções aquosas, o número de moléculas médio por micela aumenta com o incremento da temperatura, levando a que a dimensão média das micelas também se eleve. Este fenómeno permite assim a maior solubilização de impurezas e sujidade a temperaturas mais elevadas [23].

No caso do fenómeno de detergência (que se refere à capacidade de um detergente isolar e remover sujidade/impurezas [26]), a necessidade de formar uma fase separada para posteriormente a remover é essencial para o processo. Para que se consiga isolar as impurezas, a formação de emulsões é crucial - no entanto, os tensioativos têm a propriedade de diminuir significativamente um parâmetro que permite a formação de agregados em superfícies: a tensão superficial, representada pelo símbolo σ (*sigma*) ou γ (*gama*), se for na interface de dois meios [24, 26]. Esta propriedade física está relacionada com o excesso de energia presente na interface entre dois meios (por exemplo, ar-água), sendo que as moléculas que estão nessa interface têm menos hipótese de formar ligações (de hidrogénio, no caso da água) e conseqüentemente de se estabilizarem. Como



tal, para colmatar este efeito, dá-se um aumento das tensões entre as moléculas na interface, criando uma fronteira arredondada devido à tensão superficial. Este fenómeno explica a formação de gotas: para substâncias com elevada tensão superficial (como a água e o mercúrio), os constituintes (moléculas ou átomos) na superfície tendem a formar ligações de intensidade considerável, criando estruturas esféricas. Em alguns casos, a interação é de tal forma intensa que permite a existência destas substâncias sobre superfícies, formando gotículas (que trazem fenómenos de escorrência) [28]. É importante ainda referir que esta propriedade física depende de parâmetros como a temperatura da solução, composição e pressão [27].

A vantagem da utilização dos tensoativos é então diminuir a tensão superficial - o posicionamento destes compostos junto da interface estabiliza as moléculas de solvente, permitindo a redução da tensão existente [27]. Este fator é essencial para a “molhabilidade” da superfície a lavar, já que se pretende a solubilização dos contaminantes e impurezas existentes [29]. Esta característica pode ser considerada como a tendência de uma solução ser atraída pela superfície, criando uma geometria mais elíptica, em detrimento da tradicional gotícula esférica [29]. Soluções com maior energia de atração pela superfície terão menor tensão superficial, formando uma estrutura semielíptica de solução. Um dos conceitos que explica a formação de gotículas e a “molhabilidade” das superfícies é o ângulo de contacto entre a gotícula e a superfície, encontrando-se correlacionado com a tensão superficial [29]. Este parâmetro pode ser definido como o ângulo medido no contacto de um fluido (líquido ou gasoso, tipicamente líquido) com uma superfície sólida. Um valor elevado (tipicamente superior a 90°) corresponde a uma “molhabilidade” da superfície baixa, já que a solução tende a formar gotas com formato próximo do esférico; um valor reduzido (tipicamente inferior a 90°) indica que a energia de superfície é maior, assim como a “molhabilidade”. A figura 2-7 representa o anteriormente exposto: à esquerda (A) apresenta-se o esquema de um ângulo de contacto elevado (e baixa molhabilidade) e à direita (B) o de ângulo de contacto reduzido (levando a maior molhabilidade da superfície) [29].

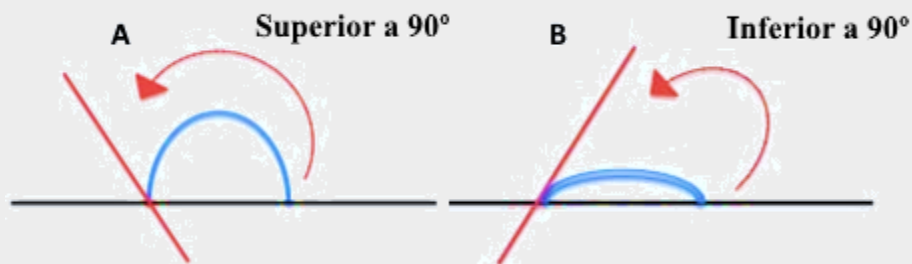


Figura 2-7 - Esquema representativo de ângulo de contacto entre um fluido e superfície sólida. Adaptado de [29]

No que diz respeito à determinação da tensão superficial, é possível utilizar diversas técnicas para a quantificação deste parâmetro. Destacam-se as análises da tensão superficial na interface dos meios por métodos clássicos, nomeadamente o ensaio por placa de Wilhelmy e o de anel de Du Nouya. A figura 2-8 demonstra estes métodos diretos, assim como outros que possam conferir dados para a análise da tensão superficial de forma indireta: na coluna I estão representados os métodos diretos de ensaio por placa de Wilhelmy e o de anel de Du Nouya. Nas colunas II a V estão indicados dois métodos de determinação deste parâmetro de forma indireta, através da pressão capilar, análise das forças gravíticas capilares, análise de gota por distorção da gravidade e a distorção das mesmas, respetivamente. [30].

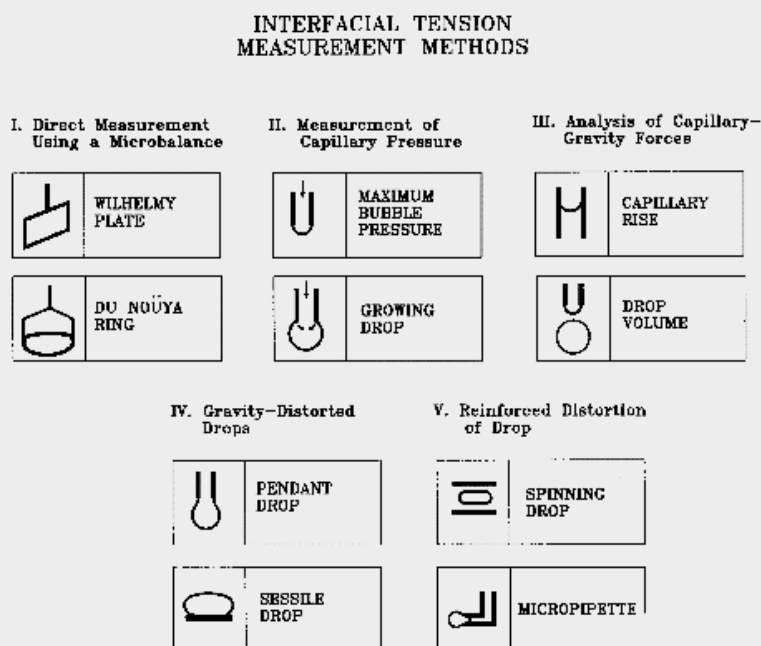


Figura 2-8 - Exemplos de diferentes métodos para a análise da tensão superficial na interface de dois meios (ar-líquido). Adaptado de [30]

No que diz respeito aos métodos clássicos, verifica-se mais uma vez a importância do ângulo de contacto para que se consiga obter os valores da tensão superficial. A figura 2-9 representa o esquema dos métodos diretos de análise deste último parâmetro [30].

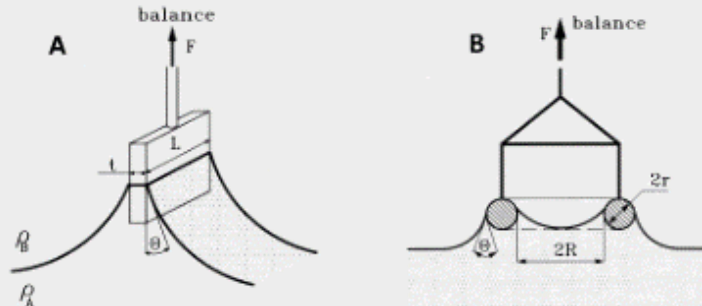


Figura 2-9 - Esquemas detalhados de análise da tensão superficial de uma substância pelos métodos clássicos de placa de Wilhelmy (esquerda, A) e o de anel de Du Noüy (direita, B). Adaptado de [30]

Como é possível verificar na equação 2-1, a tensão superficial depende de vários fatores: a massa volúmica dos meios A e B (ρ_A , ρ_B), o ângulo de contacto (θ) entre o fluído e a placa, das dimensões desta (t e L) e da força obtida através da microbalança (F). A tensão superficial (γ) pode ser obtida pelo quociente entre a força registada na microbalança (F) e o produto do perímetro da placa ou anel (p) e o cosseno do ângulo de contacto. É importante referir que o método do anel necessita de um fator de correção (f) para contabilizar o volume adicional de fluído que sofre elevação por contacto com o anel. A equação 2-1 indica a relação destas propriedades e o respetivo cálculo da tensão superficial na interface dos meios (γ) pelo método de Wilhelmy, enquanto a equação 2-1 ilustra o cálculo pelo método de Du Noüy [30].

$$\gamma = \frac{F}{p \cos \theta} \text{ Equação 2-1}$$

$$\gamma = \frac{F}{p \cos \theta} f \text{ Equação 2-1}$$



2.1.3. Síntese de Tensioativos

A indústria de produção de detergentes sintéticos teve um grande crescimento no período imediatamente após a II Guerra Mundial. Este ramo industrial apresentava valores de produção de 180.000 toneladas de produtos em 1948, registando um aumento para aproximadamente 770.000 toneladas em 1952, decorridos apenas 4 anos [31].

A indústria petrolífera é um dos principais fornecedores de matéria-prima para a maioria dos detergentes clássicos. A escala de operações da indústria petroquímica permite a obtenção de matérias-primas com facilidade, sendo que a produção de hidrocarbonetos intermediários como o dodecilbenzeno ou ácido sulfónico é essencial para a formulação de detergentes [32].

A síntese destes precursores do respetivo surfactante é de relativa simplicidade, com um passo de alquilação ou sulfonação a partir das respetivas cadeias lineares, obtidas através de frações da destilação de petróleo. As figuras 2-10 e 2-11 ilustram cada uma destas reações de síntese: a primeira diz respeito à sulfonação de um álcool de cadeia longa, enquanto que a segunda figura ilustra a alquilação benzénica de um alceno linear e posterior sulfonação. No caso específico do dodecilbenzeno, a cadeia linear terá doze carbonos na sua constituição. A reação de sulfonação permite a introdução de um grupo sulfónico com subsequente libertação de água. No que diz respeito à reação de alquilação de um alceno com recurso a um anel benzénico e sob a presença de cloreto de alumínio (III) anidro, é possível obter um composto alquilo com um substituinte benzénico. Caso se verifique o excesso do alceno em solução, podem verificar-se várias substituições no anel aromático. Para além disso, a formação deste tipo de compostos dá origem a vários isómeros estruturais, fenómeno que será abordado seguidamente. Após alquilação, dá-se a respetiva sulfonação com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , vi) para originar o ácido dodecilbenzenosulfónico (vii) e água (viii) [32].

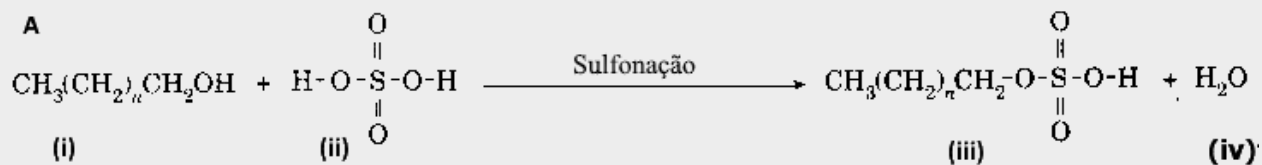


Figura 2-10 - Esquema reacional (A) de sulfoação. Adaptado de [32]

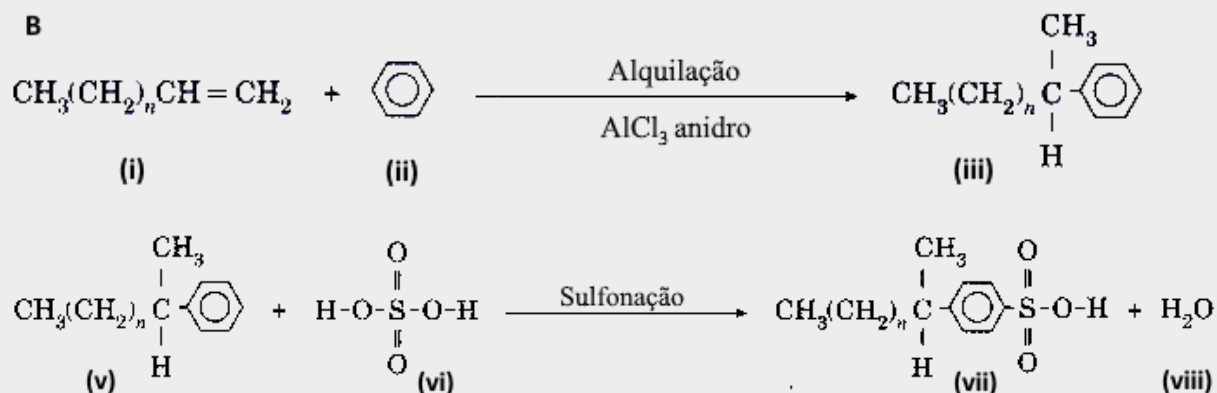


Figura 2-11 - Esquema reacional (B) de alquilação. Adaptado de [32]

A existência de possíveis pontos de ligação do anel benzénico permite que se formem vários isómeros estruturais. A figura 2-12 indica a possibilidade de obtenção de diferentes isómeros para a posição *para*- do grupo benzénico. A ligação do anel benzénico traz diferentes propriedades e comportamentos ao surfactante obtido através destes intermediários. É importante referir que as formulações comerciais geralmente são misturas destes isómeros estruturais [33].

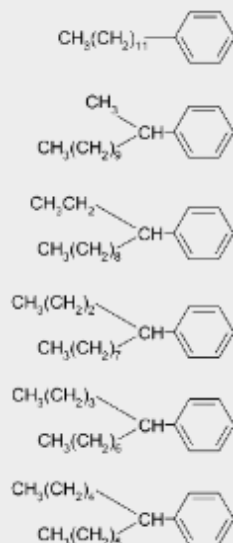


Figura 2-12 - Estruturas para os diferentes isómeros de para-dodecilbenzeno. Adaptado de [33]

A síntese de tensoativos aniónicos como o sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS, *Linear Alkylbenzene Sulphonate*) ou o sulfonato de dodecilbenzeno (ABS, *Alkyl Benzene Sulphonate*) é conseguida com uma última etapa de neutralização dos respetivos ácidos sulfónicos, como é possível verificar na figura 2-13, onde o esquema **A** representa o primeiro caso pela neutralização de um ácido sulfónico de cadeia longa (i) com NaOH (iii), enquanto que o **B** ilustra a neutralização do ácido benzénico (ii) com a mesma base [32].

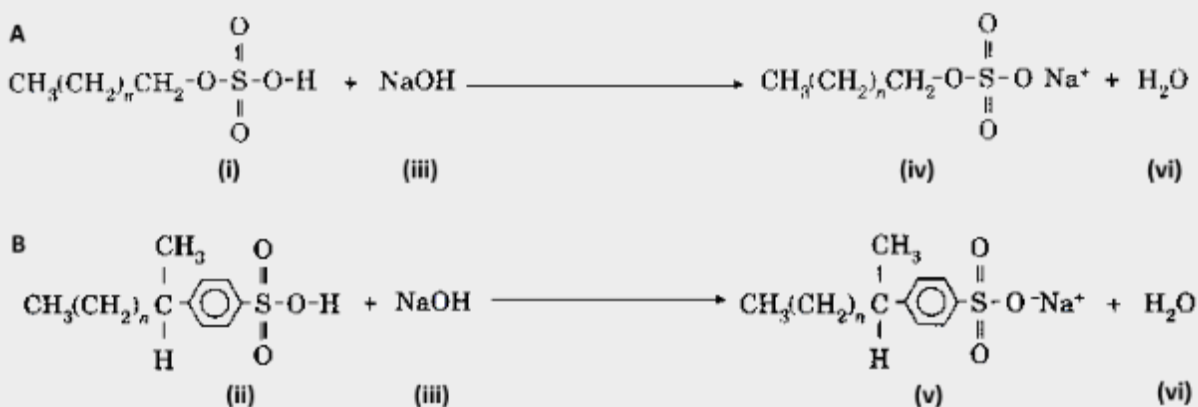


Figura 2-13 - Esquema reacional de neutralização de um ácido sulfónico linear (A) e de um ácido sulfónico benzénico (B). Adaptado de [32]

Conforme referido anteriormente, é possível realizar a síntese de diferentes surfactantes aniónicos consoante o local onde se realiza a ligação do anel benzénico. Para além de diferentes

estruturas isoméricas, os compostos obtidos podem apresentar ligeiras variações em determinadas propriedades, como é o caso da solubilidade, tensão superficial, ponto de Kraft, entre outros. A figura 2-14 representa os diferentes isómeros estruturais para a série de surfactante de sulfonato de dodecilbenzeno. assim como as nomenclaturas atribuídas aos mesmos. A ligação do anel benzénico em local diferente da cadeia implica comportamento diferente para a mesma propriedade, como é possível verificar para o gráfico à direita, onde se apresenta o detalhe da solubilidade (através do ponto de Kraft) para três dos compostos da série (Na-1-DBS, Na-2-DBS e Na.3-DBS) a diferentes concentrações [33].

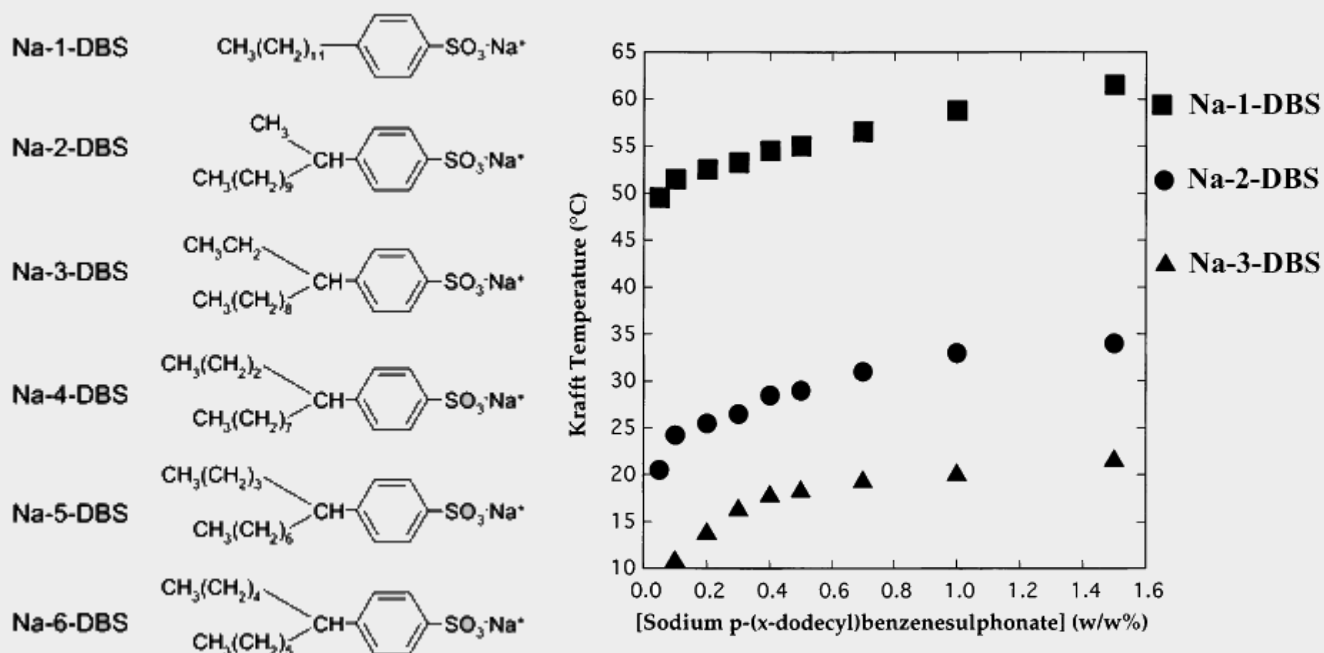


Figura 2-14 - Estruturas e respetiva nomenclatura para os isómeros de sulfato de para-dodecilbenzeno (esquerda). Direita: dependência do ponto de Kraft com a concentração mássica de surfactante três tensoativos aniônicos desta classe. Adaptado de [33]

Apesar da abundância das matérias-primas provenientes da indústria petrolífera, a única vantagem da sua utilização (além da sua disponibilidade e valor baixo de compra) é a recuperação de valor residual e revalorização das mesmas enquanto subprodutos da indústria petroquímica. Contudo, a baixa biodegradabilidade de alguns destes surfactante e a origem proveniente de matérias-primas não renováveis causa impactos a nível ambiental e de saúde humana. Num esforço para reduzir esses mesmos impactos, a indústria dos detergentes e tensoativos tem apostado na pesquisa e desenvolvimento de soluções com maior compatibilidade ambiental, fomentando a sustentabilidade. Um dos casos de sucesso nessa procura de soluções é a síntese de surfactante à base de aminoácidos, sendo já possível comparar a sua *performance* com os homólogos tradicionais [34].

Apesar de existirem na natureza substâncias com capacidade tensoativa, a produção de biossurfactantes é baseada em culturas de algumas espécies bacteriológicas. A título de exemplo, a surfactina, a iturina e a fengicina B podem ser produzidas pela subespécie *Bacillus subtilis* [34-37]. A vantagem associada a este tipo de tensoativos é a sua biodegradabilidade, assim como biocompatibilidade, causando assim menor impacto nos ecossistemas e nos biomas nestes

2.1.4. - Aditivos

A formulação de agentes de limpeza comerciais e/ou industriais não se resume à solubilização de surfactantes dado que algumas das necessidades dos consumidores implicam a utilização de aditivos que cumpram com o requisito proposto. Assim sendo, a adição de compostos promove a eficácia de limpeza e cumpre funções ou requisitos para o produto comercializado. A tabela 2-1 indica alguns dos aditivos que se podem juntar a soluções de limpeza, assim como exemplos de substâncias e a sua respetiva função [32].

Tabela 2-1- Diferentes aditivos utilizados em formulações de lavagem, exemplos e respetivas funções. Adaptado de [32]

Aditivo	Exemplo	Função
Enzimas biológicas	Amílases, proteases, lípases e celulasas	Remoção de sujidade proteica, nomeadamente de origem animal/vegetal, como nódos de sangue
Agente lixiviante	Perborato de sódio $[\text{Na}^+]_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_4]^{2-}$	Fonte ativa de peróxidos de hidrogénio, remove a cor da sujidade
Agente de branqueamento ótico	Pigmentos fluorescentes (ácido 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedissulfónico)	Acrescentar brilho e intensidade da cor branca em superfícies/tecidos brancos
“Builder”, Corretor de dureza da água	Tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	Corrige a dureza da água, complexando com os iões divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+})
Agente emulsionante	Carboximetilcelulose	Previne nova deposição das partículas de sujidade/impurezas nas superfícies lavadas
“Filler”	Sulfato de sódio (Na_2SO_4), Silicato de Sódio ($[\text{Na}_2\text{O}]_x[\text{SiO}_2]_y$)	Compostos solúveis que auxiliam na solubilização do detergentes, permitindo a sua fácil aplicação
Agente de controlo de espuma	Silicones	Controla a formação de espuma na formulação
Fragância	-	Adiciona fragância à formulação e tecidos/superfícies lavadas



2.2. Estado da Arte - Revisão de patentes de produtos para lavagem ecológica

A conceção e desenvolvimento inicial de lavagem automóvel com pouco ou nenhum recurso a água surgiu em Singapura na década de 2000 pela implementação de medidas obrigatórias de economia deste recurso. Dado que o governo decretou obrigatória a necessidade de redução de consumos de água (nomeadamente ao nível da lavagem automóvel), a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias alternativas tornou-se fulcral para a sobrevivência desta indústria [38].

O interesse da lavagem a seco é transversal a vários países, nos quais se inclui a China. Este país tem demonstrado um crescimento no mercado automóvel, com dados de 2012 a apontar para aumentos nas vendas na ordem dos 4,6% anuais. Como tal, a lavagem a seco torna-se uma ferramenta para dar resposta a este aumento de forma sustentável. Apesar da sua dimensão e distribuição demográfica, a escassez de recursos hídricos na China é considerável, principalmente no Norte: das 688 cidades existentes, 400 têm escassez de água para as necessidades totais [38]. A necessidade de alteração de hábitos de lavagem automóvel leva à adoção de técnicas que reduzam a quantidade de água gasta em cada ciclo [39].

A maioria dos estudos realizados no âmbito de consumo de água em lavagens automóveis aponta para a utilização de quantidades compreendidas entre os 80 e os 100 L de água na lavagem de um único veículo. Com a lavagem de automóveis a seco verifica-se uma diminuição em cerca de 90-95% no consumo deste recurso e subsequente produção de efluentes com contaminantes potencialmente danosos aos meios de descarga [40]. Para além disso, os produtos desenvolvidos para a lavagem a seco asseguram que o processo é realizado de forma análoga à lavagem tradicional, incorporando na sua composição compostos cuja função é a descontaminação da superfície lavada (pela remoção de incrustações e retardamento no novo aparecimento) e criação de uma camada à base de cera com propriedades de proteção [38-40].

A procura de soluções técnicas para esta necessidade ecológica fez com que se desenvolvessem alguns estudos sobre a viabilidade de detergentes de lavagem a seco automóvel. Seguidamente serão apresentados e analisados alguns dos produtos desenvolvidos até à data.

A primeira preparação de um produto para a lavagem automóvel a seco analisada trata-se da patente chinesa CN 104498211 A [38]. Este documento apresenta um detergente com



nanotecnologia, capaz de remover sujidade com um grau de eficácia elevada. De acordo com esta patente, o produto apresenta a seguinte constituição mássica:

1. 6 a 8% de um líquido de dispersão de nanopartículas;
2. 6 a 8% de octilfenoléter de polioxietileno;
3. 6 a 8% de dodecil de óxido de dimetilpotássio;
4. 6 a 12% de emulsão de cetonas e silano;
5. 1 a 2% de glicerina;
6. 2 a 5% de solução aquosa de ácido bórico com concentração de 0,2% (solução tampão);
7. 58 a 77% partes de água destilada.

A suspensão de nanopartículas é uma dispersão de SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 em água. O teor de sólidos do líquido de dispersão de nanopartículas descrito é de 10 a 30%. A introdução de nanopartículas aumenta a capacidade de remoção de sujidade sólida e permite a absorção de radiação ultravioleta, possibilitando uma proteção extra da tinta da superfície contra o envelhecimento. Os restantes componentes apresentam diferentes funções, sendo que o éter e o composto de dodecil agem como compostos de limpeza, a emulsão de silano e cetonas confere um acabamento brilhante à superfície, o ácido bórico remove os compostos ácidos nocivos aos metais e a glicerina introduz uma camada com propriedades anti congelamento. Quando comparada com os métodos de lavagem tradicional, o modo de uso desta formulação permite a limpeza da carroçaria do veículo com recurso a volumes quase irrisórios de água. Para além disso, os componentes utilizados nas proporções apresentadas possibilitam a remoção e prevenção de possíveis incrustações, descontaminando e polindo as superfícies lavadas. Outra vantagem é a facilidade de preparação do produto, descrita com detalhe na patente [38].

A patente CN 106190597 A [39] contempla a produção de um detergente automóvel a seco com capacidade de limpeza, remoção de partículas de sujidade e tratamento da pintura (enceramento e polimento das superfícies). A sua composição é descrita da seguinte forma:



1. Adicionar 0,5 a 3 % (m/m) de soluto alcalino à água para preparação de uma solução alcalina (sugestão é hidróxido de sódio, NaOH);
2. Adicionar 0,1 a 5 partes de celulose (de preferência metilcelulose ou etilcelulose);
3. Adicionar 10% de partículas de sílica ativada, garantindo agitação uniforme;
4. Acrescentar 0,1 a 5% de surfactante aniónico (segundo os autores, os compostos sugeridos são à base de dodecil sódico, nomeadamente dodecilsulfato de sódio e dodecilcarbonato de sódio);
5. Adicionar 0,1 a 20 % de emulsão de cera de palma, garantindo a sua solubilização;
6. Deve adicionar-se um soluto ácido para neutralizar o pH para neutro, finalizando assim a preparação da solução de lavagem anidra. Quanto à natureza do soluto, os autores referem a possibilidade de neutralização com ácido fórmico ou sulfúrico)

Esta formulação tem na sua composição diferentes elementos que auxiliam de forma distinta na remoção de sujidade e promovem a limpeza das superfícies onde é aplicada. A solubilização das partículas de sílica ativada em meio alcalino permite a formação de grupos silanol na sua superfície. Estes grupos funcionais interagem com a terminação hidróxido do grupo álcool da celulose, aumentando assim a compatibilidade de ambos os compostos e permitindo a sua estabilização em solução. As partículas de sílica ativada devem ter dimensão compreendida entre 2 e 6 μm , dado que este intervalo de diâmetros é aproximado do tamanho das partículas presentes na emulsão de cera. A mistura de sílica ativada e cera permite assim a remoção de sujidade e a sua permanência em solução, conferindo simultaneamente um acabamento brilhante à superfície [39].

Outro estudo na área da lavagem automóvel ecológica encontra-se apresentado na patente CN 102586036 B [40]. Este documento refere-se à produção de um detergente automóvel de baixo consumo de água cuja composição mássica se apresenta seguidamente:

- 1- 15% de dodecilcarbonato de sódio;
- 2- 5% de cera de Montan (também denominada como cera de linhita ou cera OP);
- 3- 20% de óleo de silicone (dimetil polixiloxano);
- 4- 3% de Ácido oleico;
- 5- 15% de glicerol;

- 6- 5% de éter de polioxietileno de ácidos gordos (classe AEO de surfactantes);
- 7- 3% de agente emulsionante;
- 8- 32,5% de água desionizada;
- 9- 1,5% de agente hidrofóbico (à prova de água) para proteção da pintura.

Tal como as formulações anteriormente mencionadas, as vantagens começam pela baixa necessidade de lavagem prévia da viatura (a não ser que a mesma apresente sujidade encrustada). Para além disso, a rápida penetração do agente de lavagem permite a remoção fácil da sujidade e partículas presentes na superfície, enquanto que o glicerol cria uma camada crioprotetora que se alia ao agente hidrofóbico para a manutenção do estado da superfície durante intervalos de tempo mais longos [40].

A patente CN 102373129A [41] relata a produção de um detergente automóvel a seco com a composição mássica descrita seguidamente:

- 1- 40 a 50% de cera de carnaúba;
- 2- 5 a 12% de óleo de silicone;
- 3- 3 a 10 % de agente penetrante (capaz de selar fissuras na carroçaria);
- 4- 1 a 9% de alquifenol polioxietileno;
- 5- 1% de agente antioxidante com efeito protetor de radiação ultravioleta (UV);
- 6- 1 - 3% de agente conservante;
- 7- 0,01% de fragrância;

A presença de agentes com propriedades antioxidantes e protetoras contra a radiação incidente permite que as superfícies lavadas apresentem um brilho e cor mais prolongado quando comparado a superfícies lavadas de modo tradicional. Para além disso, a adição de um agente penetrante permite que pequenas imperfeições ou riscos presentes nos painéis de carroçaria sejam recobertos, evitando a exposição aos elementos e atrasando fenómenos de corrosão. O procedimento de preparação desta formulação possui as seguintes etapas:

1. Dissolver a cera de carnaúba com recurso a aquecimento;
2. Adicionar o óleo de silicone à cera de carnaúba, assegurando a homogeneização num misturador durante 10 minutos, com temperaturas entre os 80-90 °C e com centrifugação a 1.000 rpm;



3. Transferir a mistura para um reator de emulsão;
4. Adicionar os restantes componentes pela ordem descrita acima, permitindo a emulsão da mistura final por períodos compreendidos entre os 20 e 25 minutos.

Esta formulação tem na sua constituição diferentes compostos que auxiliam na remoção de sujidade, proteção e embelezamento das superfícies onde é aplicada [41].

Outro estudo publicado na área da limpeza e lavagem automóvel ecológica é a patente CN 102703248A [42]. Este relatório detalha a produção de um detergente automóvel a seco com uma panóplia de compostos tensoativos na sua composição mássica, utilizados em sinergia para que se obtenham resultados fiáveis sem que haja danos na carroçaria das viaturas submetidas ao processo de lavagem. A composição mássica dos componentes utilizados para síntese desta formulação é a seguinte:

1. 2 a 15% de tensoativos aniónicos;
2. 2 a 15% de tensoativos não iónicos;
3. 0,5 - 15% de tensoativos zwitteriónicos;
4. 2 a 15% de alquil poliglicosídeos (fórmula genérica é $[C_6H_6O_5]_n C_m H_{2m+1}$);
5. 0,5 a 10% de solvente (pode ser D-Limoneno ou oleato de metilo);
6. 0,1 a 15% de agente quelante (é mencionado o sal tetrassódico de EDTA ou sal tetrassódico de etilenodiamina);
7. Agente polimerizante (“*builder*” - é referida como hipótese de escolha o citrato de sódio, silicato de sódio ou mistura de ambos);

No total, a concentração total de tensoativos aniónicos, iónicos e zwitteriónicos deve estar compreendida entre os 15 e 35%. No que diz respeito aos tensoativos a utilizar, são mencionados vários compostos possíveis: éster metílico sulfonato de sódio, alquilsulfonato de sódio (LAS), lauril sulfato de sódio e lauril sulfato de amónio.

O procedimento de preparação desta formulação possui as seguintes etapas:

1. Adicionar os tensoativos iónicos, não iónicos, zwitteriónicos e alquil poliglicosídeos num reator de mistura, promovendo a agitação constante;
2. Assegurando sempre a homogeneização da mistura, adicionar o agente polimerizante;

O aspeto final desta formulação será sob a forma de pó - para que se possa proceder à lavagem dos automóveis, é necessário fazer a dissolução do mesmo em água. De acordo com os autores, os fatores de diluição mássicos aconselhados são de 1:100 a 1:150 (detergente:água).

Uma das limitações desta formulação é a necessidade de diluição em água, o que leva a um maior dispêndio deste recurso. Contudo, a lavagem com instrumentos de alta pressão permite remover eficazmente a sujidade presente nas superfícies da carroçaria. Ao contrário do que se verifica nas patentes anteriormente descritas, a ausência de compostos voláteis permite realizar uma higienização da carroçaria sem que haja perda de *performance* por evaporação dos mesmos; contudo, a necessidade de secagem eficiente torna-se imperativa, já que a secagem mais demorada promove o aparecimento de manchas e depósitos de sólidos anteriormente dissolvidos nas superfícies lavadas.

2.3. Formulações de lavagem ecológica utilizadas pela *EcoCarWash*

A *EcoCarWash* distingue-se por ser uma empresa de lavagem automóvel com foco na sustentabilidade e redução de consumo de água. Como tal, tem ao seu dispor uma panóplia de produtos de lavagem de interior e exterior (dentro destes, ainda é possível distinguir os mesmos pela zona de aplicação, como jantes, carroçaria, borrachas e plásticos, entre outros). O Anexo A contém a lista de produtos disponíveis na *EcoCarWash* para comércio e lavagem automóvel, elencando na mesma a respetiva função [43].

Ao contrário do que acontece na lavagem automóvel tradicional, estas formulações destacam-se pela escassa necessidade de utilização de água. Como tal, os produtos são normalmente empregues com recurso a um pano de microfibras, sendo assim possível remover de forma eficaz a sujidade. É importante lembrar que a eficiência deste tipo de lavagem depende sempre do estado inicial da viatura: se existirem partículas de sujidade fortemente encrustadas na superfície, pode ser necessária uma pré-lavagem para aumentar a eficácia da lavagem a seco. Comparando o dispêndio de água no final de cada processo, é óbvia a poupança conseguida com a aplicação de detergentes para lavagem a seco. Os detergentes visados no estudo realizado durante esta dissertação foram os adequados à lavagem de carroçaria (exterior), pelo que serão discutidos em maior detalhe seguidamente. Todos os produtos abordados são fabricados de acordo com a norma ISO 9001, respeitando os requisitos da ECO LSE (ECO *Lavage Sans Eau*, do francês Lavagem Sem Água) [44]. As Fichas Técnicas e Fichas de Segurança do Diamond Blue[®] e do Diamond Tropical[®] encontram-se no anexo B: Fichas Técnicas e Fichas de Segurança dos Produtos da *EcoCarWash* [43]

2.3.1. - Diamond Blue[®] e Diamond Tropical[®]

O detergente Diamond Blue[®] (ou Diamond NET[®]) é uma formulação adequada à lavagem de carroçaria (sem restrições de veículos ou materiais) com capacidade de lavagem e acabamento brilhante. A sua aplicação confere à superfície um filme protetor contra os elementos, atrasando a necessidade de nova lavagem. A formulação é preparada por diluição a 10% (m/m), não sendo necessária diluição posterior. Este detergente é sustentável, dado que é biodegradável. Para além disso, é não combustível e de baixa volatilidade. No que diz respeito aos parâmetros organoléticos (que serão discutidos em pormenor no seguinte capítulo), apresenta cor azulada e aroma fresco a menta (ou hortelã-pimenta).

O Diamond Tropical[®] é um detergente com funções similares ao anteriormente descrito, sendo mais adequado para a lavagem de automóveis em clima quente/tropical, dado que possui volatilidade reduzida. Apresenta cor branca com nuances pérola e odor a citrinos. Tal como o Diamond Blue[®], pode ser utilizado para a lavagem de materiais de embelezamento exterior, como lacado, banhado, cromado, vidro ou borracha. É biodegradável e não combustível.

Estes produtos são produzidos de acordo com as normas ISO 9001 e 14001, assegurando a melhoria contínua no desempenho dos mesmos em termos de impacto ambiental. Este tipo de desenvolvimento assegura que as melhores práticas disponíveis são utilizadas para a melhoria da *performance* das formulações, tanto em termos de eficácia de lavagem como sustentabilidade. Conforme referido anteriormente, outra certificação importante é a presença do selo de produto ECO LSE [44]. Assim sendo, é necessário que os produtos cumpram requisitos para a atribuição desta certificação, tais como processos de fabrico de baixo impacto ambiental, consumo reduzido de água e geração diminuta de resíduos. Para além disso, a sua composição deve respeitar a integridade dos solos e assegurar que não há impacto considerável na camada de ozono após utilização [44]. De acordo com as Fichas Técnicas destes produtos, conhece-se cerca de 2,0% da sua composição. A tabela 2-2 apresenta a composição conhecida destas formulações, assim como a respetiva função de cada composto [43].

Tabela 2-2 - Composição e função dos compostos presentes nos produtos de lavagem exterior disponíveis na EcoCarWash [43]

Composto	Teor [% (m/m)]	Função	CAS
Álcool Isopropílico (C ₃ H ₈ O)	<1,0%	Limpeza de carroçaria	67-63-0
D-Limoneno (C ₁₀ H ₁₆)	<1,0%	Limpeza de carroçaria e Fragrância;	5989-27-5

Os compostos presentes no Diamond Tropical[®] e Diamond Blue[®] têm como principal função a limpeza da carroçaria. Contudo, o D-Limoneno caracteriza-se por conferir um aroma a citrinos ao detergente, pelo que confere características à formulação que permitem melhorar a experiência de lavagem e transmitem ao cliente uma sensação agradável de limpeza da sua viatura. Este composto orgânico pertence à classe dos terpenos (neste caso, dos monoterpenos), uma família de substâncias encontrada predominantemente em fontes vegetais, nomeadamente em citrinos, coníferas, entre outros [45]. A nomenclatura IUPAC deste composto indica que a sua designação é (4R)-1-metil-4-prop-1-en-2-ilciclohexeno [46] Apesar de apresentar diversos isómeros estruturais, é encontrado principalmente sobre a forma “D”, conforme ilustrado na figura 2-16 [46].

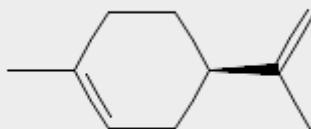


Figura 2-16- Estrutura do D-Limoneno (C₁₀H₁₆). Adaptado de [46]

Este composto apresenta-se como um líquido com uma ligeira coloração amarela na sua forma pura. Possui ainda um aroma cítrico característico desta classe de compostos. Apesar de existirem estudos apresentados para os benefícios gástricos quando ingerido [47], o D-Limoneno pode apresentar efeitos de irritação cutânea e para as mucosas. Tem massa molecular de 136,23 g/mol, ponto de ebulição de 177,6 °C, ponto de fusão de -74,35 °C e massa volúmica de 0,8411



kg/m³ a 20,0 °C [46]. A sua solubilidade em água a 25 °C é de 13,8 mg/L - ou seja, é muito pouco solúvel em água, sendo solúvel em glicerol, etilenoglicol, etanol ou óleos [46]. Pode ser encontrado em diversos produtos de consumo, como suplementos dietéticos, cosméticos, produtos de lavagem e limpeza, biocidas e inseticidas (tem função repelente) e produtos de acabamento e ceras [46].

Apesar de apresentar efeitos potencialmente irritantes para as mucosas e pele, a utilização do D-Limoneno em produtos de limpeza e lavagem a seco tem aumentado, dado que é biodegradável e por ser concomitantemente uma fragrância e um solvente. Para além disso, tem a vantagem de ter efeitos menos nocivos do que os solventes habitualmente utilizados, possuindo um efeito desengordurante que auxilia na dissolução de sujidade [46].

Outro composto presente nos detergentes anteriormente mencionados é o 2-propanol (ou álcool isopropílico). Sendo um isómero estrutural do 1-propanol, pertence à classe dos álcoois alifáticos de baixo peso molecular. Apresenta a fórmula química C₃H₇OH. A estrutura molecular deste composto encontra-se representada na figura 2-17[48].

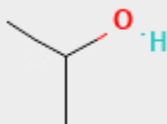


Figura 2-17 - Estrutura do 2-propanol ou álcool isopropílico (C₃H₇OH). Adaptado de [48]

A presença de álcool isopropílico em formulações de revestimentos, adesivos, selantes, anticongelantes e lubrificantes deve-se à sua capacidade de solubilizar compostos orgânicos e volatilidade elevada [48]. Apresenta-se como um líquido incolor à temperatura ambiente, com efeitos irritantes para os olhos e mucosas [48]. A sua massa molecular é de 60,10 g/mol, o ponto de ebulição tabelado é de 82,3 °C, ponto de fusão de -89,5 °C e massa volúmica de 0,78509 kg/m³ a 25,0 °C [48]. É solúvel em água (solubilidade é superior a 100 mg/mL de H₂O) [48].

2.3.2. Outros Detergentes utilizados pela *EcoCarWash* - compostos de interesse

Seguidamente são apresentados alguns dos produtos de lavagem existentes ao dispor da *EcoCarWash* cuja composição poderá ser de interesse para o estudo a desenvolver. A presença de compostos-chave para melhoria da performance das formulações a preparar leva à necessidade de rever os restantes detergentes ao dispor da *EcoCarWash*, ainda que superficialmente.

O detergente Diamond Ultimate[®] é uma formulação adequada à lavagem de carroçarias cuja pintura tenha acabamento mate. Para além disso, pode ser utilizado sem qualquer restrição ou cuidado adicional para a lavagem de lacados e borrachas. No que diz respeito às suas características organoléticas, tem cor azulada e odor agradável a menta (tal como o Diamond Blue[®]). É importante salientar que a composição deste produto é similar á do Diamond NET[®] e Diamond Blue[®], embora tenha sido especificamente desenhado para a lavagem de carroçarias com pintura mate.

O detergente Diamond Car[®] é um produto de lavagem automóvel com diversas funções: além de permitir a higienização das superfícies, a sua composição possibilita o polimento e preenchimento de micro-abrasões existentes nas mesmas. Para além disso, a descrição presente na ficha técnica afirma que a sua composição permite reavivar as cores das carroçarias. A tabela 2-3 contém a composição adequada à lavagem de carroçarias cuja pintura tenha acabamento mate. Para além disso, pode ser utilizado sem qualquer restrição ou cuidado adicional para a lavagem de lacados e borrachas. No que diz respeito às suas características organoléticas, tem cor azulada e odor agradável a menta (tal como o Diamond Blue[®]).

No que diz respeito à sua composição, a tabela 2-3 contém os constituintes conhecidos desta formulação, assim como a sua função e propriedades [43].

Tabela 2-3 - Composição e função dos compostos presentes no produto Diamond Car® [43]

Composto	Teor [%(m/m)]	Função	CAS
Nafta pesada hidrotratada	10-25 %	Polimento de carroçaria	64742-48-9
D-Limoneno (C₁₀H₁₆)	<1,0%	Limpeza de carroçaria e Fragrância;	5989-27-5

A nafta pesada hidrotratada é uma mistura complexa de hidrocarbonetos provenientes da destilação do petróleo que são posteriormente tratados com hidrogénio na presença de um catalisador (tipicamente Co-Mo suportado em alumina) para remoção de impurezas, nomeadamente metais e enxofre [50]. Dada a sua composição rica em compostos orgânicos, é volátil e relativamente inflamável (nomeadamente acima dos 40,0 °C, devido à elevada pressão de vapor). Apresenta-se como um líquido incolor à temperatura ambiente, tendo uma massa volúmica de 0,76 a 0,79 kg/m³ a essa temperatura. As temperaturas de ebulição dependem da sua composição; o intervalo presente na literatura aponta pontos de ebulição entre 155 e 217 °C [51].

O detergente Diamond Engine[®] é um produto de lavagem especificamente desenvolvido para a remoção de gordura e sujidade mais exigente, nomeadamente no compartimento do motor e chassis dos veículos. Tal como o Diamond Blue[®] e o Diamond Tropical[®], esta formulação é fabricada de acordo com as diretrizes impostas pela ISO 9001. A composição conhecida encontra-se na tabela 2-4, assim como as respetivas funções dos compostos [43].

Tabela 2-4 - Composição e função dos compostos presentes no produto Diamond Engine® [43]

Composto	Teor [% (m/m)]	Função	CAS
Isotridecanol etoxilado ((C ₂ H ₄ O)-3C ₁₃ H ₂₈ O)	<1,0 %	Desengordurante/Tensioativo	69011-36-5
Trietanolamina (C ₆ H ₁₅ NO ₃)	<1,0%	Solvente/estabilizante	102-71-6
Sal de EDTA di-hidratado* (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Na ₄ O ₁₀)	1,0-2,5%	Agente quelante	10378-23-1
Hidróxido de sódio (NaOH)	<1,0%	Estabilizante/ <i>buffer</i>	1310-73-2

*Nota: EDTA é o acrónimo do ácido etilenodiaminotetraacético (do inglês *EthyleneDiamineTetraacetic Acid*) O sal é tetrassódico.

O primeiro composto presente na ficha técnica do produto é o isotridecanol etoxilado. Esta mistura é constituída por ácidos gordos de cadeia longa com grupos carboxílicos. A sua estrutura está representada na figura 2-18 [51].

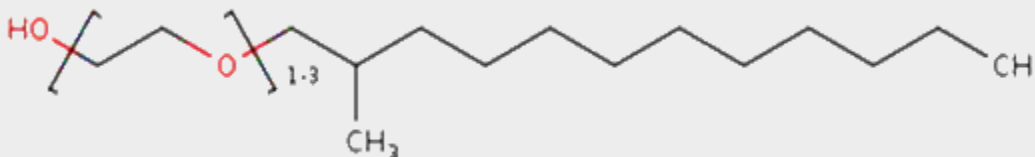


Figura 2-18 - Estrutura do isotridecanol etoxilado ((C₂H₄O)-3C₁₃H₂₈O). Adaptado de [51]

Esta substância pertence à classe dos álcoois etoxilados derivados de ácidos gordos de cadeia longa. Como tal, apresenta propriedades tensioativas. Para além disso, verifica-se que esta formulação tem as seguintes características [52]:

1. Bom emulsionante e dispersante;
2. Agente molhante;
3. Excelente capacidade de detergência;
4. Propriedades hidrofílicas;
5. Estabilidade mesmo em atmosfera ou ambiente redutor, oxidante e em soluções aquosas de elevada dureza;
6. Compatibilidade com soluções de carácter alcalino e ácido;
7. Biodegradabilidade elevada;

É frequente encontrarem-se compostos deste grupo em diversas áreas e formulações. Contudo, dadas as características anteriormente enunciadas, é utilizado normalmente em produtos de lavagem comerciais, detergentes e amaciadores (mesmo os utilizados para lavagem de utensílios alimentares), lubrificantes, ceras, produtos de polimento e produtos especializados para lavagem e desengorduramento de superfícies [52,53] Apesar das vantagens enunciadas anteriormente, esta substância é nociva para os organismos aquáticos, podendo apresentar efeitos negativos na vida aquática com efeitos a longo prazo [51].

A tabela 2-5 apresenta um conjunto de propriedades físicas desta substância líquida e incolor à temperatura ambiente [51,54].

Tabela 2-5 - Propriedades do isotridecanol etoxilado ((C₂H₄O)-3C₁₃H₂₈O) [51, 54]

Propriedade	Unidades	Valor
Massa molar	g/mol	645,13
Massa volúmica a 25 °C	kg/m ³	0,9 (DIN 51757)
Solubilidade em água	g/L	Insolúvel (≈ 0 g/L)
Miscibilidade com água	g/L	50,0 g/L a 15 °C
Tensão superficial	mN/m	27 (23 °C, 1 g/L)
Ponto de ebulição	°C	>250

Outro composto presente nesta formulação é a trietanolamina (geralmente é abreviada para o acrónimo das iniciais dos grupos funcionais, TEA). A nomenclatura IUPAC desta substância é 2-[2,2-hidroxietil)amino)etanol. Sendo uma amina terciária cujos substituintes são grupos álcool, apresenta propriedades comuns a ambas as classes de compostos. Assim sendo, esta substância é quimicamente versátil, já que é simultaneamente uma amina (terciária), um triol e uma alcanolamina [55]. Dada a presença do grupo amina tri-substituído, a presença de um par de eletrões de valência numa orbital não ligante permite a reatividade com átomos de hidrogénio, fazendo com que o composto se comporte como uma base fraca de Lewis em solução aquosa. A estrutura molecular presente na figura 2-19 evidencia este facto [55]

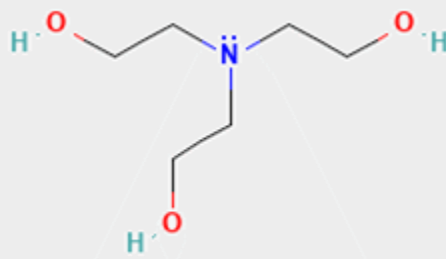


Figura 2-19 - Estrutura da trietanolamina (TEA) ($C_6H_{15}NO_3$). Adaptado de [55]

A trietanolamina apresenta-se como um líquido à temperatura ambiente, com a particularidade de ser mais denso do que a água. No que diz respeito às suas propriedades organolépticas, é um líquido viscoso, com uma coloração ligeiramente amarelada e com um odor característico amoniacal. É um composto higroscópico, volátil, miscível em água e em solventes orgânicos comuns, como o clorofórmio, benzeno e éter de petróleo [55].

A TEA é também um composto com uma vasta gama de aplicações, desde preparação de fármacos (como as mostardas azotadas, um dos primeiros agentes anticarcinogénicos sintetizados [56]), emulsionante em formulações de surfactantes e até mesmo como agente alcalinizante em cosméticos [55]. Uma vez que a amina tem um pH ligeiramente alcalino, a sua utilização permite estabilizar tensoativos em solução; para além disso, a adição de TEA permite controlar a densidade de formulações, dado que tem uma massa volúmica superior à da água (à temperatura ambiente) [55]. É um composto frequentemente utilizado como base de agentes surfactantes, ceras, polimentos, artigos têxteis de especialidade, herbicidas, aditivos de cimento, tintas ou até mesmo como emulsionante de óleos minerais, vegetais e parafinas. Outra característica útil deste composto é a sua capacidade de saponificar na presença de ácidos gordos (como o ácido esteárico e oleico) [55]. A tabela 2-6 contempla algumas propriedades físico-químicas de interesse deste composto [55].

Tabela 2-6. - Propriedades físico-químicas da trietanolamina, $C_6H_{15}NO_3$ (TEA) [55]

Propriedade	Unidades	Valor
Massa molecular	g/mol	149,19
Massa volúmica a 25 °C	kg/dm ³	1,13 (DIN 51757)
pH	-	10,5 (0,1 mol/L, sol. aquosa)
Densidade de vapor	-	5,14 (relativo ao ar)
Pressão de Vapor	mmHg	< 0,01 a 25,0 °C
Miscibilidade com água	mg/L	>1,0 x 10 ⁻⁶ a 15 °C
Tensão superficial	mN/m	48,47 (20 °C)
Ponto de fusão	°C	21,6
Ponto de ebulição	°C	335,4
Ponto de <i>Flash</i>	°C	179,0 (vaso fechado); 190,5 (vaso aberto)

Apesar das vantagens inerentes à utilização deste composto nas formulações de lavagem, a exposição cutânea causa dermatite atópica e a inalação provoca irritação das mucosas, asma e possíveis danos nos rins e fígado [55,57], levando à necessidade de especiais precauções na sua utilização e manuseamento.

Outra substância presente nas formulações é o sal trissódico de EDTA (Ácido etilenodiaminotetracético) dihidratado. Este composto é um sal cujo anião tem comportamento de agente quelante de iões positivos, nomeadamente divalentes (como o cálcio e magnésio). Assim sendo, é frequentemente utilizado para o tratamento de água residual, dado que diminui a dureza da mesma e remove potenciais contaminantes decorrentes de atividades industriais. No entanto, dada a sua natureza não-biodegradável, a persistência nos meios hídricos é um risco a considerar [58, 59]. Para além dos catiões anteriormente mencionados, o EDTA tem capacidade de se ligar a metais pesados como chumbo (II), sendo um dos tratamentos aplicáveis em caso de exposição ou envenenamento causado por este elemento, ou zinco (II), ferro(II), ferro (III), entre outros. A versatilidade do EDTA faz deste um dos agentes quelantes mais economicamente relevantes para a indústria química; a sua elevada afinidade para iões metálicos faz com que seja utilizado amplamente na indústria alimentar como agente de “sequestro” de catiões que possam conferir um paladar desagradável. Alguns exemplos de alimentos que utilizam este aditivo para controlo da concentração de catiões metálicos livres são a maionese Hellmans[®], algumas marcas de feijões

enlatados ou até mesmo o molho “*Special Sauce*” do hamburger mais famoso do franchise McDonalds[®], o *Big Mac* [59-61].

O facto de ter baixa biodegradabilidade leva a que este composto tenha sido recentemente desaconselhado em concentrações superiores a 0,2% (m/m) em formulações de detergentes pela OCDE, nomeadamente para uso humano [62]. Contudo, dado que as formulações preparadas no âmbito desta dissertação são de utilização em automóveis, a regulamentação não se aplica. É importante salientar que a concentração deste aditivo é de 0,5% (m/m) em todas as amostras preparadas, valor que se aproxima do limite legal. Na tentativa de encontrar alternativas sustentáveis com funcionalidade equiparada ao ácido etilenodiaminotetracético sódico, a comunidade científica tem discutido a utilização de quelantes em formulações de consumo [58,63]. De acordo com Hyvonen *et al.* os agentes quelantes inovadores devem ter as seguintes características [63]:

1. Capacidade de formar complexos estáveis de forma similar ao EDTA;
2. Capacidade de remover o ferro e manganês como o EDTA;
3. Formação de complexos com o magnésio desfavorecida;
4. Baixo teor de azoto nos ligandos;

Nesse sentido, corporações como a Innospec[®] (anteriormente designada como Octel[®]) produzem alternativas viáveis ao sal. No caso da entidade anteriormente mencionada, a produção de EDDS (Ácido etilenodiaminodissucínico, um agente quelante cujo estereoisómero [S,S] é altamente biodegradável [63]) ultrapassou as 10.000 toneladas em 2002 [59].

A figura 2-20 ilustra a estrutura molecular do sal EDTA [64].

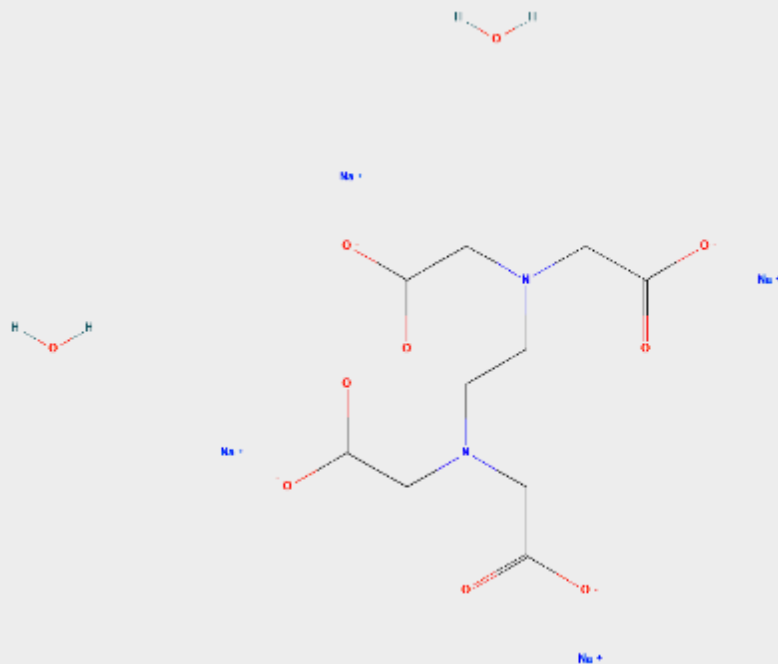


Figura 2-20. - Estrutura do sal tetrassódico de ácido etilenodiaminotetracético dihidratado ($C_{10}H_{16}N_2Na_4O_{10}$). Adaptado de [64]

A estrutura presente na figura acima permite perceber o comportamento quelante do composto: a possibilidade de formar um ligando hexadentado com metais torna-o excepcional na remoção dos mesmos. No entanto, o facto de possuir grupos carboxílicos (COO^-) como extremidades ligantes limita a sua utilização em meios com pH muito ácido; a hidrogenação destes grupos funcionais torna o composto insolúvel em água e, como tal, impossibilita ou diminui a sua eficiência. Assim sendo, é comum utilizarem-se *buffers* de ajuste de pH para impedir a precipitação de EDTA, como NaOH [65].

A figura 2-21 representa a estrutura molecular da alternativa mais promissora ao EDTA, o [S,S]-EDDS; para efeitos de comparação é acrescentada também a estrutura do primeiro, proveniente da figura 2-20 [64,66].

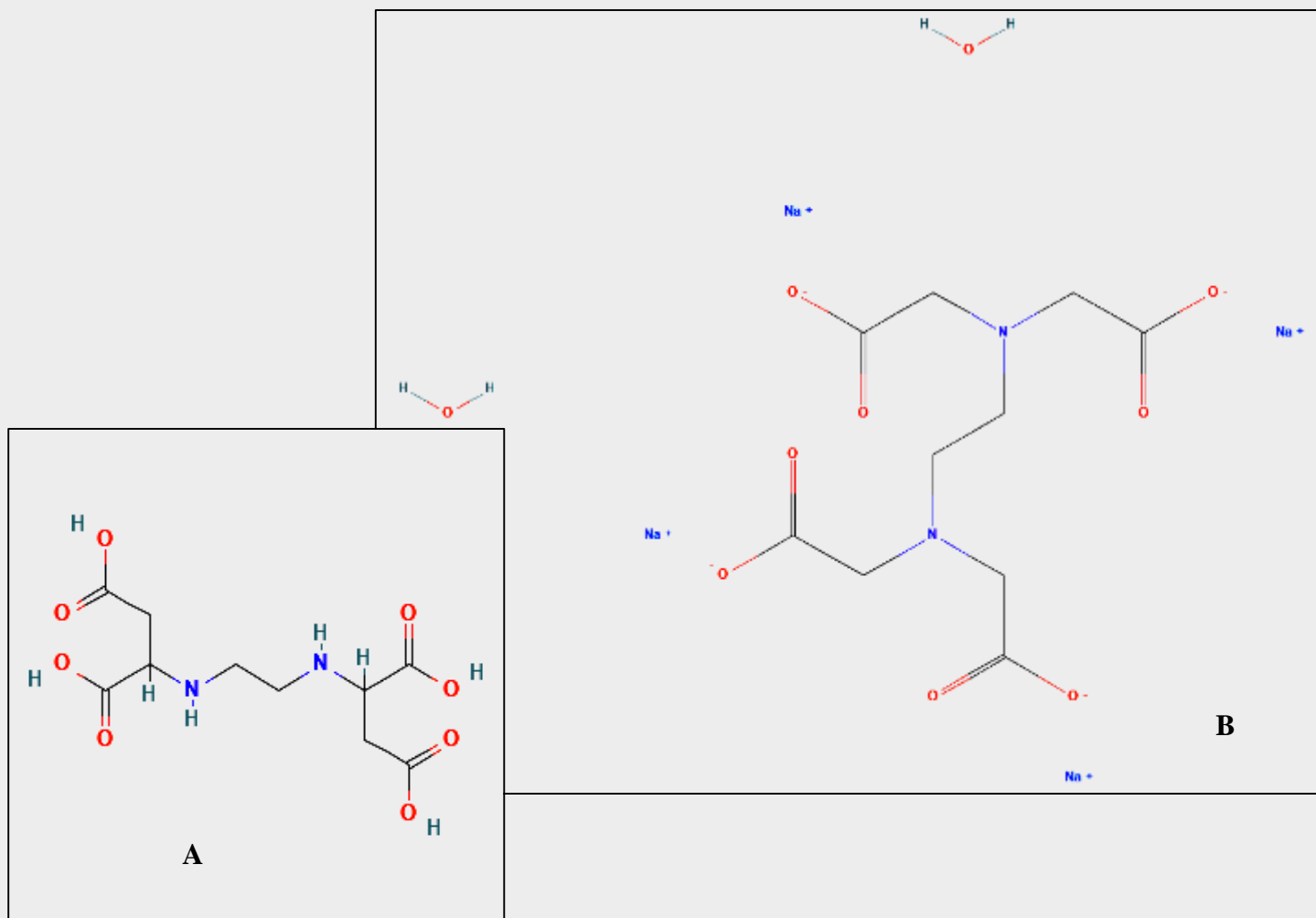


Figura 2-21- A: Estrutura do ácido etilendiaminodissucínico ($C_{10}H_{16}N_2O_8$); B: Estrutura do sal tetrassódico de ácido etilendiaminotetracético dihidratado ($C_{10}H_{16}N_2Na_4O_{10}$). Adaptado de [64, 66]

A tabela 2-7 apresenta algumas propriedades físico-químicas de interesse do sal de EDTA tetrassódico dihidratado [64,67].

Tabela 2-7 - Propriedades do sal de EDTA tetrassódico dihidratado ($C_{10}H_{16}N_2Na_4O_{10}$) [64, 67]

Propriedade	Unidades	Valor
Massa molecular	g/mol	416,20
Miscibilidade com água	mg/L	≈ 0
Ponto de fusão	°C	245

Outro agente presente no detergente Diamond Engine[®] é o hidróxido de sódio em base aquosa (NaOH). Esta base forte é habitualmente utilizada numa vasta gama de aplicações, desde a indústria química pesada à inclusão em artigos de consumo, a presença deste composto é frequente em formulações de diferentes produtos. Conforme referido anteriormente, este composto é uma das opções de eleição no leque de bases fortes inorgânicas; como tal, considera-se que a sua dissolução em água leva à sua dissociação total, isto é, toda a concentração de sal se transforma no conjunto dos iões que o formam. Esta substância apresenta-se naturalmente como um sólido de coloração esbranquiçada e sem odor, com a particularidade de ser macia ao toque, característica que partilha com outras bases fortes. Dada a sua natureza fortemente alcalina, é fundamental exercer precaução no manuseamento desta substância, nomeadamente no seu estado sólido, uma vez que é corrosiva para tecidos e até mesmo metais [68]. O contacto cutâneo pode provocar lesões (queimaduras), enquanto que a ingestão leva a irritação nas mucosas, náuseas e outras reações adversas, uma vez que o composto é tóxico por ingestão. Outra característica de interesse é o facto de ser uma substância higroscópica: quando exposto a atmosfera com vapor de água, absorve o mesmo. Para além disso, reage com o dióxido de carbono presente no ar, formando carbonato de sódio (Na_2CO_3). Este facto é crucial para a realização de análises como a CBO, nomeadamente pelo método respirométrico [69].

Para além da sua utilização em indústrias como a petrolífera ou de polímeros, a sua ação corrosiva contribui para a sua aplicação em especialidades médicas para destruição de tecidos ou até mesmo para remoção de chifres em vitelos (vulgo “descorna”) [70].

A tabela 2-8 contempla algumas propriedades físico-químicas do hidróxido de sódio [68].

Tabela 2-8 - Propriedades do hidróxido de sódio (NaOH) [68]

Propriedade	Unidades	Valor
Massa molecular	g/mol	39,997
Massa volúmica a 25 °C	kg/dm ³	2,13
pH	-	13 (0,5% (m/m))
Viscosidade	cP	4,0 a 350 °C
Pressão de Vapor	mmHg	≈ 0,00 a 25,0 °C
Miscibilidade com água	g/100 mL	109 a 20 °C
Tensão superficial	mN/m	7,585x10 ⁻³ a 20 °C, 5,66 (m/m)
Ponto de fusão	°C	323
Ponto de ebulição	°C	1388

Após análise detalhada das formulações de lavagem, verifica-se que a base é relativamente similar (com exceção do Diamond Engine[®], dada a necessidade de limpeza mais profunda das superfícies do compartimento do motor). Confirma-se assim a presença de compostos cujas características são comuns em todos os detergentes: é possível encontrar um solvente e um tensoativo em todas os produtos anteriormente mencionados. Para além disso, a presença de substâncias cujo comportamento químico se alia ao aroma agradável que conferem ao detergente permite elevar a qualidade do mesmo, possibilitando assim aumentar o grau de satisfação dos clientes. No caso do aroma, a maioria dos produtos utiliza o D-Limoneno, um terpeno com aroma característico a citrinos; a vantagem da utilização deste composto é a sua função desengordurante e biodegradabilidade no meio ambiente, factos que aumentam a eficácia da lavagem e permitem limitar o impacto no ambiente. No que diz respeito a solventes, a presença de álcoois permite a solubilização de impurezas e gordura presentes na superfície. Para além disso, a sua aplicação garante a desinfeção dos painéis da carroçaria, evitando a presença de microrganismos potencialmente nocivos para a carroçaria.

Tendo em conta a tipologia dos componentes de cada um destes detergentes, é importante a escolha de compostos cujas propriedades sejam similares às apresentadas, substituindo quando possível as substâncias acima mencionadas por alternativas mais ecológicas, eficazes ou baratas.



3. Caracterização físico-química das formulações em estudo

Apesar de existirem diversos produtos disponíveis para a lavagem a seco na *EcoCarWash*, os mais utilizados são atualmente o Diamond Tropical[®] e o Diamond Blue[®] (ou Diamond NET[®]). Assim, estas formulações serão a base de comparação nos ensaios de caracterização físico-química das alternativas sintetizadas no laboratório do CIETI. É importante referir que estes detergentes são de utilização para a carroçaria, sendo que se distinguem pela melhor *performance* do Diamond Tropical[®] em climas quentes, dado que apresenta menor volatilidade do que o Diamond NET[®].

Estas formulações são adquiridas no seu formato concentrado, sendo necessário proceder à diluição das mesmas a 10% (m/m) para aplicação nas viaturas. As análises físico-químicas foram realizadas nas duas versões dos produtos (concentrado e diluído), tanto para os detergentes cedidos pela *EcoCarWash* como para as diferentes amostras sintetizadas. As amostras sintetizadas têm como base a melhor *performance* do estudo anterior efetuado no CIETI [43]. A composição base das formulações a preparar é a seguinte:

1. 25% de 1-propanol;
2. 25% de álcool isopropílico;
3. 10% de D-Limoneno;
4. 10% de trietanolamina;
5. 0,5% de sal tetrassódico de EDTA;
6. 4% de laurilsulfato de sódio;
7. 25,5% de água desionizada.

As amostras sintetizadas têm como principal diferença entre si a concentração de laurilsulfato de sódio (amostras A_2 a A_5) e a presença de cera de abelha (amostra B). Os detalhes de preparação de todas as amostras encontram-se condensados no anexo H. Outra das alternativas estudada foi a análise do impacto ambiental dos reagentes incorporados na melhor formulação em estudo. Como tal, tendo em conta os prós e contras da utilização de cada composto descritos no capítulo anterior e a respetiva fração no produto final, verificou-se que a trietanolamina pode constituir um fator de risco ambiental. Apesar de existir em concentrações mássicas na ordem dos



1% no formato diluído do detergente, a sua presença pode levar a danos nos ecossistemas aquáticos. Para além disso, a biodegradabilidade deste composto é reduzida, o que leva a tempos de permanência elevados nos recursos hídricos. Como tal, foi substituída a trietanolamina por uma solução aquosa de 4% (m/m) de hidróxido de sódio. A preparação de amostras com substituição da trietanolamina por hidróxido de sódio revelou-se desafiante, dado que a troca de um composto não é uma operação simples. Foram tidos em consideração os seguintes aspetos para a escolha do hidróxido de sódio:

1. O comportamento de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (ainda que bastante diluída) corresponde ao mesmo tipo de ação com a trietanolamina no seu estado concentrado, isto é, é possível observar basicidade e massa volúmica superior à da água em soluções de NaOH com cerca de 4% (m/m) [49];
2. A presença de NaOH em solução permite manter o sal tetrassódico de EDTA solubilizado, o que promove uma remoção de iões metálicos na lavagem e, como tal, aumenta a performance do detergente;
3. A dissolução de NaOH permite promover fenómenos de estabilização das moléculas de tensioativos por interação eletrostática dos iões provenientes da base inorgânica e as terminações hidrofílicas dos surfactantes, levando a uma diminuição da tensão superficial.

Assim, a presença deste composto nesta concentração assegura a mesma densidade do que a amina e eleva o pH para os mesmos valores. A tabela 3-1 apresenta a composição química de todas as formulações preparadas no âmbito deste estudo; nos casos em que é realizada alteração, o composto alterado encontra-se marcado com um asterico (*), indicando que a sua percentagem mássica é nula. Não se diferencia a dissolução de hidróxido de sódio diretamente na fração de água a adicionar dos casos em que é adicionada uma alíquota de solução de NaOH; contudo, as respetivas frações mássicas são diferentes.

Tabela 3-1. - Composição dos detergentes formulados no CIETI como alternativa aos adquiridos pela EcoCarWash

Composição (% m/m (%)) Formulação	1-Propanol	Álcool Isopropílico	D- Limoneno	Sal tetrassódico de EDTA	Lauril Sulfato de Sódio	Cera de abelha	TEA*	Solução NaOH	Água
A_2	25	25	10	0,5	4	0	10	0	25,5
A_3	25	25	10	0,5	3	0	10	0	26,5
A_4	25	25	10	0,5	2	0	10	0	27,5
A_5	25	25	10	0,5	1	0	10	0	28,5
B	25	25	10	0,5	4	4	6	0	25,5
A_2_NaOH	25	25	10	0,5	4	0	0	10	25,5
A_3_NaOH	25	25	10	0,5	3	0	0	10	26,5
A_4_NaOH	25	25	10	0,5	2	0	0	10	27,5
A_5_NaOH	25	25	10	0,5	1	0	0	10	28,5
B_NaOH	25	25	10	0,5	4	4	0	6	25,5
A_2_NaOH (2)	27,8	27,8	11,1	0,6	4,4	0	0	28,3	0
A_5_NaOH (2)	27,8	27,8	11,1	0,6	1,1	0	0	31,6	0

*TEA = Trietanolamina

3.1. Análise Sensorial e Características das Amostras

A caracterização sensorial dos detergentes pretendeu avaliar parâmetros organoléticos como a cor e aroma. Assim, avaliaram-se as formulações disponibilizadas pela *EcoCarWash* e as amostras preparadas. O detergente Diamond Blue[®] apresenta uma coloração azulada e odor forte a menta, tanto no formato diluído e concentrado. Quanto ao Diamond Tropical[®], a cor esbranquiçada do produto concentrado permanece mesmo quando diluído. O limoneno confere a este detergente um odor cítrico característico. A figura 3-1 apresenta o aspeto macroscópico dos detergentes diluídos a 10x: pode verificar-se à esquerda (I) o Diamond Blue[®] e à direita (II) o Diamond Tropical[®].

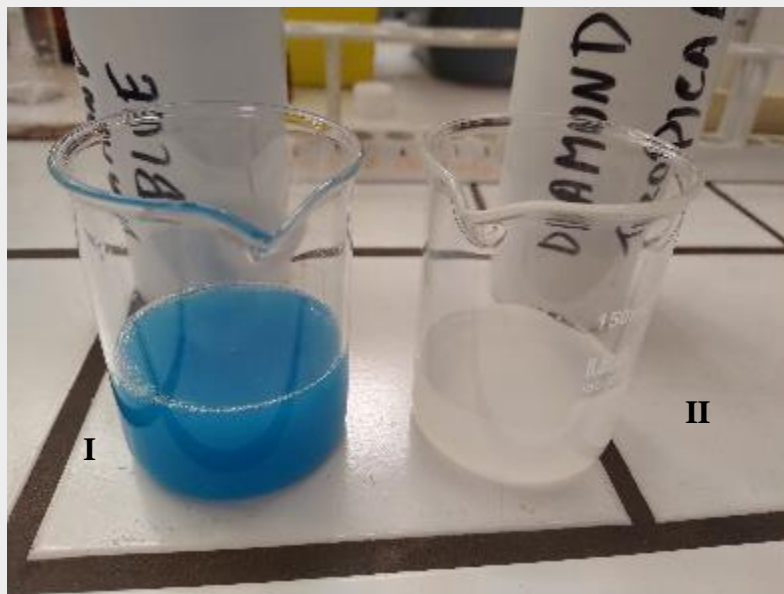


Figura 3-22 - Aspeto macroscópico das amostras de detergente utilizados pela *EcoCarWash* diluídas a 10% (m/m): I - *Diamond Blue*[®]; II - *Diamond Tropical*[®]

Quanto aos detergentes sintetizados no laboratório do CIETI, a sua coloração apresenta-se similar nas composições com diferentes concentrações de laurilsulfato de sódio (SLS). As formulações têm um aspeto transparente no seu formato concentrado, adquirindo uma ligeira turvação quando diluídos. Quanto à formulação que inclui 4% (m/m) de cera de abelha, apresenta cor amarela torrada no formato concentrado e uma coloração mais ténue quando diluída. Dado que todos estes detergentes têm limoneno na sua composição, apresentam entre si o mesmo aroma

cítrico. O limoneno confere a este detergente um odor cítrico característico. A figura 3-2 apresenta o aspeto macroscópico dos detergentes concentrado: da esquerda para a direita, composição B, A_2, A_3, A_4 e A_5.



Figura 3-23- Aspeto macroscópico das amostras de detergente sintetizadas no laboratório do CIETI.

A tabela 3-2 lista as diferenças na composição das amostras sintetizadas. À medida que a concentração de tensoativo diminui, aumenta na quantidade correspondente a fração mássica de água.

Tabela 3-2. - Principais diferenças na composição dos detergentes formulados no CIETI como alternativa aos adquiridos pela EcoCarWash

Detergente	Composição %(m/m)
B	4% de cera de abelha; 4% de Laurilsulfato de sódio;
A_2	0% de cera de abelha; 4% de Laurilsulfato de sódio;
A_3	0% de cera de abelha; 3% de Laurilsulfato de sódio;
A_4	0% de cera de abelha; 2% de Laurilsulfato de sódio;
A_5	0% de cera de abelha; 1% de Laurilsulfato de sódio;

Conforme referido anteriormente, uma das alternativas à formulação base estudada foi a substituição da trietanolamina por hidróxido de sódio. Foram sintetizadas as amostras com concentração variável de laurilsulfato de sódio (de A_2_NaOH a A_5_NaOH) e uma de composição similar à com cera de abelha (B_NaOH, com substituição da trietanolamina). Desta forma, foi possível estabelecer comparações entre estas amostras e as homólogas com trietanolamina. Dado que o pH das amostras com NaOH se revelou ser bastante inferior ao das primeiras sintetizadas, optou-se por dissolver diretamente o NaOH sob a forma de pastilhas na fração de água, totalizando uma concentração de $3,4 \times 10^{-2}$ mol/L no concentrado. Neste caso, foram sintetizadas as amostras com maior e menor concentração de tensoativo (A_2_NaOH(2) e A_5_NaOH(2), respetivamente). A tabela 3-3 lista as diferenças na composição das amostras sintetizadas.

Tabela 3-3 - Principais diferenças na composição dos detergentes formulados com NaOH

Detergente	Composição %(m/m)
B_NaOH	4% de cera de abelha; 4% de Laurilsulfato de sódio; 10% de solução de hidróxido de sódio
A_2_NaOH	0% de cera de abelha; 4% de Laurilsulfato de sódio; 10% de solução de hidróxido de sódio;
A_3_NaOH	0% de cera de abelha; 3% de Laurilsulfato de sódio; 10% de solução de hidróxido de sódio;
A_4_NaOH	0% de cera de abelha; 2% de Laurilsulfato de sódio; 10% de solução de hidróxido de sódio;
A_5_NaOH	0% de cera de abelha; 1% de Laurilsulfato de sódio; 10% de solução de hidróxido de sódio;
A_2_NaOH(2)	0% de cera de abelha; 4,4% de Laurilsulfato de sódio; 0,1% de hidróxido de sódio + 28,2% de água;
A_5_NaOH(2)	0% de cera de abelha; 1,1% de Laurilsulfato de sódio; 0,1% de hidróxido de sódio + 31,5% de água;

Quanto às características organolépticas das amostras com hidróxido de sódio, não se verificam diferenças relativamente às observadas nas homólogas com trietanolamina. Tanto a coloração como o aroma se mantêm, mesmo após substituição da amina

3.2 Ensaios de pH e Densidade por Picnometria

Um dos parâmetros analisados para os detergentes sintetizados e os cedidos pela *EcoCarWash* foi o seu pH em solução aquosa. Para o efeito, foram realizadas 5 medições independentes a 22,0 °C (após respetiva calibração com soluções tampão 7→4) com recurso a um medidor de pH e eletrodo de vidro combinado. A totalidade dos valores obtidos encontra-se no anexo C. É importante referir que foram realizados ensaios para os detergentes concentrados e após diluição a 10% (m/m). Os valores finais encontram-se representados na tabela 3.4.

Tabela 3-4. - Valores de pH obtidos experimentalmente para as diferentes formulações (concentradas e diluídas).

Detergente	pH	
	Concentrados	Diluídos (10x)
Diamond Blue®	4,97	4,73
Diamond Tropical®	5,59	5,77
A_2	9,42	9,21
A_3	9,29	9,14
A_4	9,30	9,25
A_5	9,21	9,17
B	9,15	8,97
A_2_NaOH	5,28	4,40
A_3_NaOH	5,35	4,30
A_4_NaOH	5,14	4,11
A_5_NaOH	4,86	4,44
B_NaOH	5,66	4,50
A_2_NaOH(2)*	-	4,41
A_5_NaOH(2)*	-	4,25

*Só foram realizados os ensaios para as amostras diluídas.

Verifica-se assim que os detergentes cedidos pela *EcoCarWash* apresentam pH ácido, ao contrário do que se observa nas formulações sintetizadas no laboratório do CIETI. Uma vez que a maioria da composição dos detergentes da *EcoCarWash* não é conhecida, não se consegue atribuir este valor a uma espécie química ou conjunto de substâncias presentes nas formulações. Quanto aos detergentes sintetizados no laboratório do CIETI, a presença de trietanolamina na sua composição faz aumentar o seu pH, tornando os produtos básicos nos casos em que o composto existe na formulação. Relativamente às amostras com hidróxido de sódio, verifica-se que o pH das amostras se aproxima mais do comportamento dos detergentes atualmente utilizados na *EcoCarWash*. Dado que a diluição das formulações afeta a concentração da base, verifica-se uma

diminuição do pH nesta operação. Curiosamente, este facto verifica-se também nas amostras com pH na gama ácida, ao contrário do que seria de esperar; a adição de solvente deveria elevar o pH até um máximo de 7,00 (diluição infinita).

Outro parâmetro relevante para a análise e comparação dos detergentes sintetizados com os cedidos pela *EcoCarWash* é a sua densidade, ou massa volúmica. Para poder determinar esta propriedade, foi necessário recorrer a picnometria, medindo-se o volume rigoroso do picnómetro. Para o efeito, foram realizadas 5 pesagens a 22,0 °C, sendo apresentado o valor médio para cada formulação. A totalidade dos valores obtidos encontra-se no anexo D. É importante referir que foram realizados ensaios para os detergentes concentrados e após diluição a 10% (m/m). Os valores finais encontram-se representados na tabela 3-5.

Tabela 3-5. - Valores médios de massa volúmica obtidos experimentalmente para as diferentes formulações (concentradas e diluídas).

Detergente	Massa Volúmica (g/cm ³)		Δρ na diluição a 10% (m/m)
	Concentrados	Diluídos (10x)	
Diamond Blue®	0,9949	0,9951	0,02%
Diamond Tropical®	0,9942	0,9945	0,03%
A_2	0,8955	0,9908	10,64%
A_3	0,8935	0,9859	10,34%
A_4	0,8952	0,9901	10,60%
A_5	0,8991	0,9842	9,47%
B	0,9204	0,9957	8,18%
A_2_NaOH	-	0,9903	-
A_3_NaOH	-	0,9891	-
A_4_NaOH	-	0,9897	-
A_5_NaOH	-	0,9904	-
B_NaOH	-	0,9886	-
A_2_NaOH(2)	-	0,9902	-
A_5_NaOH(2)	-	0,9903	-

Verifica-se assim que os detergentes cedidos pela *EcoCarWash* apresentam uma densidade muito próxima do valor de referência para a água a 22,0 °C ($\rho = 0,99770 \text{ g/cm}^3$) [49]. No entanto, isto não se observa nos valores obtidos para as formulações sintetizadas no laboratório do CIETI.

Comparando os valores de cada formulação, verifica-se um aumento da densidade após diluição. No caso dos detergentes da *EcoCarWash*, este aumento é marginal (cerca de 0,03% em média). No entanto, este aumento é significativamente superior para as formulações sintetizadas no laboratório do CIETI, com um aumento médio de 9,85%. Isto deve-se ao aumento do teor de água no produto final (de cerca de 25% para 92,5%). No caso das amostras com NaOH, verifica-se que a massa volúmica se aproxima mais do valor de referência para a água à temperatura de ensaio. Este facto deve-se à necessidade de diluir a base em água (o reagente disponível no CIETI encontra-se sob a forma de *pellets* sólidas). Como tal, verifica-se que a massa volúmica destas amostras é superior às homólogas com trietanolamina, como seria expectável. Quando se comparam as amostras preparadas com NaOH entre si, verifica-se também que a dissolução da base diretamente no volume de água a adicionar reduz ligeiramente a massa volúmica. Esta observação enquadra-se no que seria expectável, dado que a quantidade de água diminui na amostra.

3.4. Ângulos de Contacto e Tensão Superficial

Uma das caracterizações mais importantes em formulações de detergentes é a tensão superficial e ângulos de contacto com superfícies, já que influenciam a molhabilidade das mesmas e, conseqüentemente, a eficiência da remoção de impurezas e sujidades por detergência. Como tal, torna-se essencial perceber de que forma a alteração de composição dos detergentes influencia a lavagem das carroçarias dos veículos, levando a melhoria na *performance* dos produtos finais. Para poder realizar a avaliação do ângulo de contacto dos detergentes, foi necessário proceder a ensaios com um tensiómetro equipado com câmara de infravermelhos KSV Instrumentos CAM 101 (figura 3-3).



Figura 3-24 - Tensiómetro KSV Instruments CAM 101 e detalhe da câmara de infravermelhos, disponível no Laboratório de Tecnologia do ISEP.~

Apesar da possibilidade de utilizar o equipamento em questão para a leitura de tensões superficiais pelo método da gota pendente (rever figura 2-8 no subcapítulo 2.1.2), foram realizados

ensaios recorrendo ao método clássico por anel de Du Noüy com leitura assegurada por um dinamómetro de torção Phywe (0,01N) (figura 3-4).

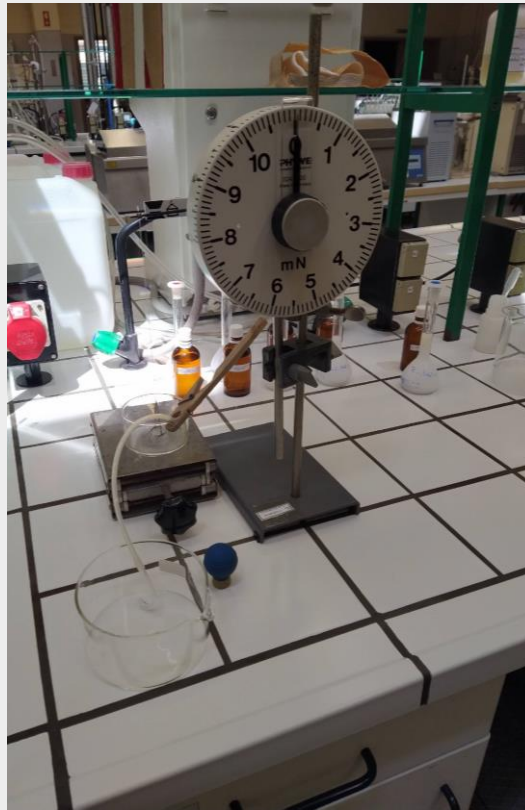


Figura 3-25 - Dinamómetro de torção Phywe 0,01 N, disponível no Laboratório de Tecnologia do ISEP.

Relativamente às medições de ângulos de contacto, o equipamento permite visualizar a formação de gotas através do software CAM - ao gravar *frames* com periodicidade definida (para o caso dos ensaios das amostras foi escolhido o modo de gravação de 10 imagens com 1 segundo entre si), é possível acompanhar o processo de formação da gota e subsequente queda na superfície em estudo. Para os ensaios descritos, foi utilizada uma amostra de carroçaria (gentilmente cedida pela Caetano Colisão) com cerca de 5x2 cm, plana e sem danos na superfície. A figura 3-5 mostra a fase de formação da gota de detergente (A) e as gotas formadas pela amostra (C) e água desionizada (B), conforme é possível visualizar pelo software CAM. Na fase de formação de gota de amostra, verifica-se que a mesma ainda se encontra pendente da seringa de dosagem. No caso da gota de água, verifica-se uma baixa molhabilidade da superfície, dado que o ângulo de contacto é superior a 90°. No entanto, a presença de tensioativos na gota de amostra sobre a superfície leva

a que a energia de atração entre moléculas no interface ar-amostra seja inferior à energia de adsorção na superfície, elevando a molhabilidade da mesma.

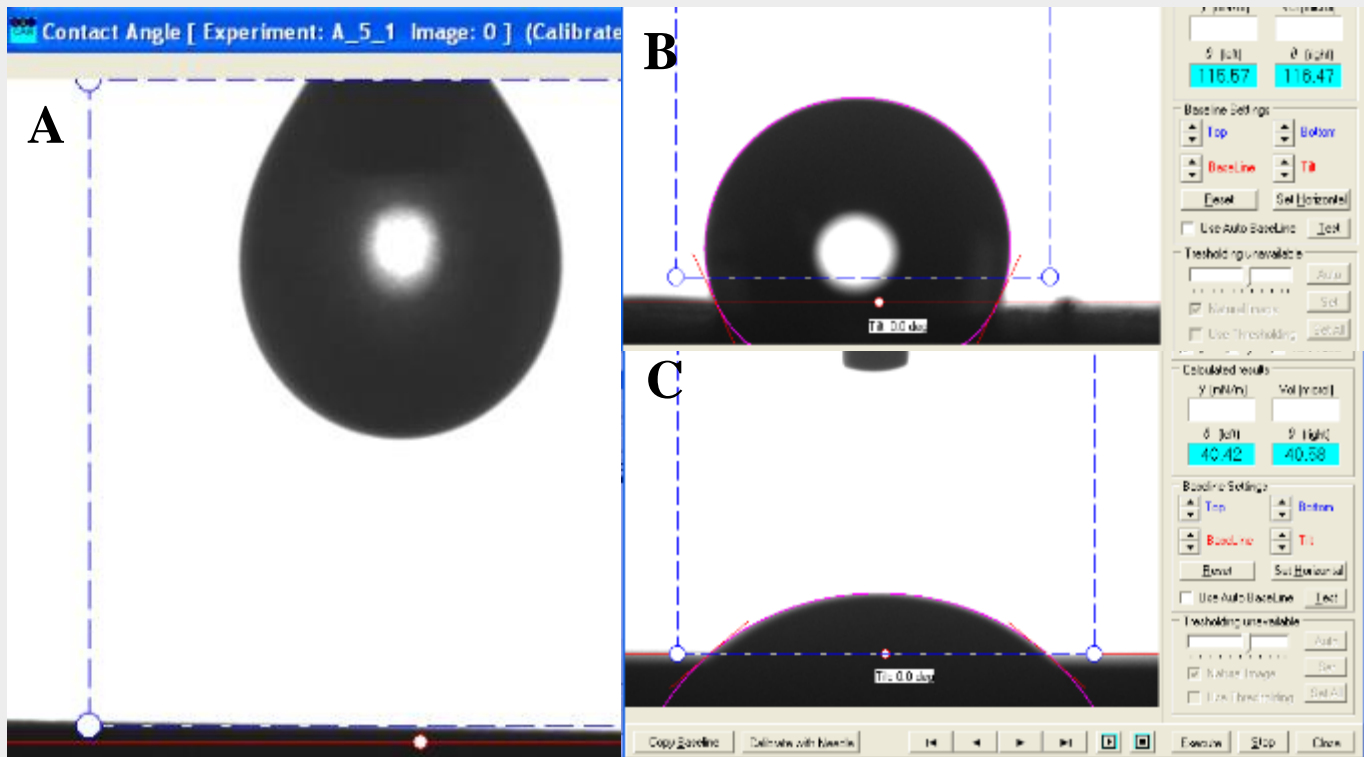


Figura 3-26 - Imagens captadas pela câmara de infravermelhos do tensiómetro KSV CAM 101

A tabela 3-6 contempla os diferentes valores de ângulo de contacto medidos para as diferentes amostras. Dado que o equipamento permite visualizar a gota logo após a formação e passados alguns segundos, foram realizadas duas medições: imediatamente após o contacto com o painel de carroçaria e 2 segundos após. É importante referir ainda que todas as corridas analíticas foram realizadas só com as amostras no formato diluído, dado ser esta a forma final de utilização nos pontos de lavagem da *EcoCarWash*. A totalidade dos valores recolhidos encontra-se no anexo F.

Tabela 3-6 - Valores médios de ângulo de contacto (imediatamente após contacto com placa de carroçaria e 2 segundos após) para as diferentes formulações sintetizadas

Amostra	$\Theta_{\text{contacto}} \text{ esquerdo } (^{\circ})$	$\Theta_{\text{contacto}} \text{ direito } (^{\circ})$	$\Theta_{\text{contacto}} \text{ esquerdo } (^{\circ}), \Delta t = 2s$	$\Theta_{\text{contacto}} \text{ direito } (^{\circ}), \Delta t = 2s$
Diamond Blue [®] Diluído (10x)	53,47	54,06	49,35	50,36
Diamond Tropical [®] Diluído (10x)	60,63	61,00	58,37	58,51
A_2 Diluído (10x)	55,56	56,20	54,04	48,08
A_3 Diluído (10x)	54,32	55,59	53,35	54,71
A_4 Diluído (10x)	61,92	63,26	61,56	61,84
A_5 Diluído (10x)	47,94	48,59	57,50	58,02
B Diluído (10x)	52,46	53,36	49,16	50,15
A_2_NaOH Diluído (10x)	42,40	43,19	36,44	37,58
A_3_NaOH Diluído (10x)	46,89	47,25	42,11	43,39
A_4_NaOH Diluído (10x)	46,51	48,37	41,74	43,34
A_5_NaOH Diluído (10x)	47,73	41,27	44,03	45,14
B_NaOH Diluído (10x)	42,39	43,22	38,26	39,76

A análise dos valores recolhidos revela uma tendência para o aumento da tensão superficial com a diminuição do teor de tensioativo nas formulações, como seria expectável. Apesar deste comportamento, verifica-se que a amostra com a designação A_5 apresentou valores fora do padrão. Como tal, o ideal será repetir estas análises de modo a confirmar se os resultados são repetíveis. A comparação das amostras com trietanolamina na sua composição e as homólogas de hidróxido de sódio revelou um facto interessante: a presença da base inorgânica leva a uma diminuição da tensão superficial em todas as amostras testadas. De acordo com fontes da literatura, esta interação pode estar relacionada com diminuição das interações eletrostáticas na interface ar-gota o que leva a menor coesão das moléculas de surfactante e, como tal, a uma maior molhabilidade da superfície [69]. Outra observação realizada no seguimento dos ensaios de medição de ângulo de contacto foi a diminuição dos valores dos mesmos quando recolhidos 2 segundos após queda da gota na superfície. Este facto enquadra-se no que seria de esperar *a priori*, dado que a gota terá maior tendência para adsorver à placa de carroçaria, estabilizando e levando a que os ângulos de contacto diminuam. O único valor que não se enquadra nesta observação é o da amostra A_5_NaOH diluída dez vezes - dado que todos os outros resultados confirmam esta hipótese, é aconselhável a repetição do ensaio desta amostra em concreto. O valor recolhido poderá ser resultado de má configuração da janela de leitura ou possível erro do operador.



Quanto aos ensaios realizados para as medições de tensão superficial através do anel de Du Noüy, devem ter-se em consideração alguns fatores-chave para que os valores possam ser considerados representativos da realidade; primeiramente, o ideal será utilizar recipientes (neste caso, tinas) de volumes elevados, simulando assim volumes infinitos (face às dimensões do anel). Assim, limitam-se as interações entre as moléculas de água junto ao anel e as paredes do recipiente, levando a leituras mais fidedignas da tensão superficial. Para além disso, é essencial assegurar um fluxo contínuo de fluído pelo canal de drenagem entre tinas, levando a uma diminuição constante do nível da amostra a medir. Desta forma, é possível assegurar que a descida da altura de fluído é realizada a uma velocidade adequada, o que permite acompanhar as leituras com o dinamómetro. Outro ponto essencial para a realização deste tipo de ensaios (especificamente com amostras que contenham tensioativos ou possam criar emulsões) é a necessidade de ter uma superfície de fluído livre de bolhas ou emulsões. Caso aconteça, pode levar a diferenças entre a tensão estabelecida no anel, o que gera leituras erróneas. Finalmente, a limpeza eficaz de impurezas ou gorduras na superfície do anel é fulcral para a correta realização destes ensaios. Dado que geralmente são de natureza metálica (por vezes platina), a adsorção de impurezas ou gorduras é facilmente estabelecida na superfície do anel que ficará em contacto com a interface do fluído. Como tal, deve assegurar-se que o material se encontra devidamente limpo e seco - o ideal é realizar a lavagem com solventes voláteis (como etanol) entre análises.

Tendo em conta os volumes diminutos de amostra, foi necessário adaptar ligeiramente o método experimental para leitura das tensões superficiais. Como tal, a tina de colocação de amostra utilizada tinha 500 mL de capacidade, ao contrário dos 900 mL do recipiente fornecido pelo fabricante. No entanto, foram realizados ensaios com água na tina de maior dimensão de modo a poder determinar o impacto que esta adaptação do método poderá ter surtido nos resultados obtidos. A tabela 3-7 resume os resultados obtidos através desta técnica experimental. Para efeitos de cálculo da tensão superficial, verificou-se que o anel utilizado tem 19,50 mm de diâmetro.

Tabela 3-7- Valores médios de tensão superficial para as diferentes formulações de detergentes sintetizados e comparação com água desionizada (através do recipiente de elevado volume e tina utilizada para ensaios das amostras).

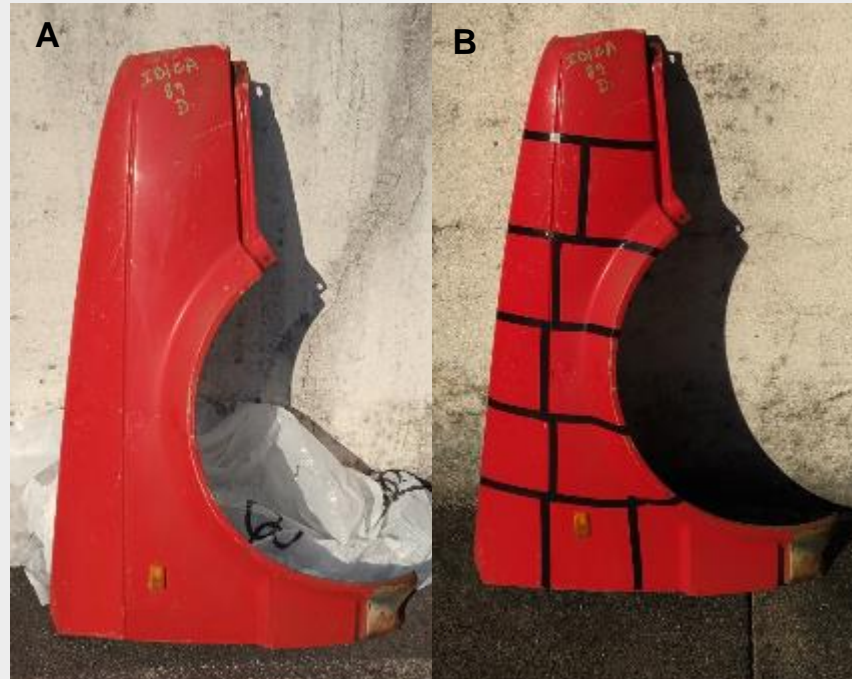
Amostra	F (mN)	γ (mN/m)
Água (Tina de 900 mL)	9,15	74,70
Água (Tina de 500 mL)	6,73	54,95
Diamond Blue® Diluído (10x)	5,39	44,02
Diamond Tropical® Diluído (10x)	5,51	45,00
A_2 Diluído (10x)	4,94	40,30
A_3 Diluído (10x)	5,12	41,77
A_4 Diluído (10x)	4,96	40,45
A_5 Diluído (10x)	5,21	42,54
B Diluído (10x)	7,81	63,71
A_2_NaOH Diluído (10x)	5,25	42,83
A_3_NaOH Diluído (10x)	5,36	43,78
A_4_NaOH Diluído (10x)	5,46	44,55
A_5_NaOH Diluído (10x)	5,44	44,42
B_NaOH Diluído (10x)	6,63	54,10

O valor de referência da água desionizada a 20,0 °C é de 72,8 mN/m [71]. Assim sendo, verifica-se que as medições efetuadas empiricamente através da tina de maior volume possuem um desvio de 2,54 % face ao valor da literatura, enquanto que os valores recolhidos com recurso à tina adaptada apresentam um desvio de 24,52% relativamente ao mesmo. Apesar desta diferença, é possível recolher alguma informação relativamente aos realizados. Assim sendo, verifica-se que a presença de tensioativo em maior concentração faz diminuir os valores de tensão superficial. Esta observação enquadra-se no conjunto de expectativas existentes *a priori*: a acumulação de moléculas do tensioativo na interface ar-água faz diminuir a tensão superficial do meio, substituindo as moléculas de água que estariam no mesmo. Dada a interação relativamente forte entre as moléculas de solvente no seio da solução, é mais favorável a presença de água no interior do fluído em detrimento do posicionamento na superfície em contacto com o ar, dado que a quantidade de interações com moléculas vizinhas é menor. Para além disso, a realização dos ensaios de tensão superficial permitiu verificar que as amostras com NaOH têm maior valor de tensão superficial do que as homólogas com trietanolamina, com exceção da formulação com cera de abelha. A presença da base inorgânica faz aumentar a atração eletrostática na superfície da amostra que fica em contacto com o ar, o que leva a maiores interações entre os compostos

presentes na interface e conseqüentemente a maiores tensões superficiais. No entanto, a diferença verificada na amostra com cera de abelha na sua constituição pode ser atribuída à saponificação dos ácidos gordos presentes na mesma; quando se adiciona uma base forte à cera, dá-se a formação de compostos com comportamento idêntico aos dos tensoativos adicionados na preparação da formulação, o que explica a diminuição da tensão superficial. Para efeitos de molhabilidade das superfícies das carroçarias, as amostras sintetizadas sem cera de abelha apresentam resultados promissores, uma vez que apresentam tensões superficiais inferiores às dos detergentes atualmente em utilização pela *EcoCarWash*.

3.5 Testes de aplicação das amostras

A caracterização física e química das formulações sintetizadas e dos detergentes mais utilizados pela *EcoCarWash* revelou-se fulcral para perceber o impacto da composição nas propriedades dos detergentes. Contudo, foi necessário proceder a ensaios de aplicação em ambiente real de utilização. Para tal, foi adquirida uma porção de carroçaria exterior (painel lateral) de um automóvel. De modo a ser possível conduzir os ensaios da totalidade de amostras, a zona de testes foi previamente preparada com fita adesiva, subdividindo a área da superfície em diferentes porções (afetas a cada amostra). Para além disso, foi colocado no exterior para que pudesse ficar exposto aos elementos durante um período compreendido entre 7 e 15 dias corridos. A figura 3-6 apresenta a zona de testes (simplex e já preparada para ensaios, antes da aplicação de



detergentes).

Figura 3-27 - Porção de carroçaria utilizada para testes. A - Superfície de ensaios antes da preparação; B - após divisão em zonas de teste.

A aplicação das amostras foi realizada em duas fases: em primeiro lugar, foram aplicadas todas as formulações com trietanolamina. Numa segunda etapa (com preparação e acondicionamento do painel de carroçaria idêntico), foram testadas as amostras com hidróxido de sódio. Apesar das formulações apresentarem composições distintas entre si, foi possível perceber



que têm uma *performance* relativamente próxima. As amostras com trietanolamina na sua composição apresentaram relativa facilidade na remoção da sujidade e poeiras existentes na superfície metálica. Contudo, foi possível perceber que as amostras com maior teor de tensoativo (A_2 e A_3) têm melhor comportamento, removendo as partículas de sujidade e conferindo um aspeto mais brilhante à carroçaria. No entanto, a diferença entre estas amostras e as de menor teor de surfactante (A_4 e A_5) é subtil. O ideal será conduzir mais ensaios de aplicação, com diferentes zonas de carroçaria, cores e variabilidade no tipo de sujidade/impurezas a remover. Outra sugestão será variar o fator de diluição, dado que poderá ser possível aumentar o mesmo sem comprometer visivelmente a lavagem da carroçaria automóvel. No que diz respeito à formulação com cera de abelha, a dissolução deste componente na amostra não é perfeita, deixando pequenos pontos sólidos na aplicação. Contudo, o contacto com a superfície metálica e posterior aplicação com o pano de microfibras permite eliminar estes acumulados da superfície. A vantagem da utilização desta formulação é o brilho e suavidade ao toque, o que indicia uma melhor proteção da carroçaria

A figura 3-7 apresenta o aspeto geral do pano de microfibras utilizado para a l da placa de carroçaria, antes e a pós utilização.



Figura 3-28 - Pano de microfibras utilizado para a limpeza da carroçaria. A - Antes da aplicação dos detergentes; B - Após aplicação das amostras.

Verifica-se assim uma remoção eficaz da sujidade presente na superfície metálica sujeita à aplicação do detergente.

Para além da aplicação das amostras de detergentes na peça de carroçaria adquirida especificamente para o efeito, foi feito o ensaio com uma viatura com o detergente Diamond Blue[®]. A figura 3-8 apresenta a viatura em questão antes do ensaio e o resultado após aplicação em metade do capot.



Figura 3-29- Viatura utilizada para testes com Diamond Blue[®]. A - Aspeto do painel do capot imediatamente após aplicação; B - Detalhe imediatamente após aplicação, já com evidências de secagem do painel; C - 1 minuto após aplicação, verifica-se a formação de manchas. Remoção da sujidade foi eficaz.

A figura 3-9 apresenta a peça de carroçaria sita na figura 3-6:B com os espaços devidamente identificados para ensaio, enquanto que a tabela 3-8 contempla os espaços alocados a cada amostra.

Tabela 3-8- Relação entre amostras e zona de aplicação das amostras diluídas, conforme figura 3-9 (esquerda).



Zona de aplicação	Amostras 1º Ronda Ensaios	Amostras 2º Ronda Ensaios
1	Diamond Blue®	A_2_NaOH
2	Diamond Tropical®	A_3_NaOH
3	A_2	A_4_NaOH
4	A_3	A_5_NaOH
5	A_4	B_NaOH
6	A_5	A_2_NaOH(2)
7	B	A_5_NaOH(2)
8	-	Água desionizada
9	-	-
10	-	-
11	-	-
12	-	-

Figura 3-30

A figura 3-10 apresenta o detalhe de uma destas zonas após aplicação (neste caso, a parcela de carroçaria alocada à amostra A_5). É possível verificar que o aspeto final da carroçaria se apresenta limpo e brilhante.



Figura 3-31- Detalhe de zona da superfície de ensaios. Superfície ficou livre de sujidade e brilhante.



A segunda ronda de testes foi realizada com as amostras de detergentes cuja composição inclui NaOH e com água desionizada (proveniente do laboratório do CIETI). A presença da base inorgânica torna a secagem da carroçaria mais lenta, o que promove a formação de manchas. Contudo, tal como acontece com as amostras homólogas com trietanolamina na sua constituição, as formulações de detergentes com maior percentagem mássica de tensoativo tiveram melhor *performance* face às de menor teor. A amostra com cera de abelha teve a pior *performance* do conjunto de amostras testadas, dado que a dissolução da mesma se revelou difícil e promotora do aparecimento de manchas na carroçaria. Quanto às formulações de detergente da *EcoCarWash*, a principal diferença quando comparadas com as amostras produzidas revelou ser a fragrância produzida na aplicação - apesar da presença de D-Limoneno em todos detergentes produzidos, a existência de um aroma a mentol no Diamond Blue[®] produz uma sensação agradável de frescura, promovendo no utilizador uma maior perceção de limpeza da superfície. No que diz respeito ao comportamento na remoção de sujidade e proteção do painel de carroçaria, verificou-se que a capacidade de limpeza dos detergentes da *EcoCarWash* é similar à dos detergentes sintetizados. Todavia, é aconselhável a realização de mais testes, de modo a comprovar a qualidade das formulações sintetizadas em diferentes situações e com variabilidade de parâmetros como temperatura ambiente, quantidade de sujidade, fator de diluição, entre outros. O ensaio com água revelou que a remoção da sujidade é possível com a utilização deste solvente no seu estado mais simples; contudo, este teste de controlo permitiu ter a perceção da rapidez de secagem dos detergentes face à água. Assim sendo, a utilização de água na lavagem a seco é possível, embora promova o aparecimento de manchas e não consiga remover a sujidade na totalidade nem estabelecer uma camada protetora e brilhante na carroçaria.

Para efeitos de testes de aplicação futuros, é aconselhável realizar adaptações das formulações no sentido de perceber o impacto de vários parâmetros na capacidade de limpeza. Assim, de modo a otimizar as formulações, sugerem-se os seguintes estudos:

- a) Aumento do fator de diluição até perda significativa de *performance* dos detergentes;
- b) Substituição do D-Limoneno por desengordurantes mais sustentáveis e económicos, variação da sua concentração para perceber qual o teor mínimo sem que comprometa o comportamento dos detergentes;



- c) Teste com diferentes solventes voláteis (preferencialmente mais sustentáveis do que os existentes e de baixo valor);
- d) Variação do teor de sólidos (EDTA, por exemplo) para verificar impacto no aparecimento de resíduos e manchas após aplicação;
- e) Diminuição do teor de água para estudo dos tempos de secagem;
- f) Substituição da cera de abelha por ceras ou óleos como a cera de carnaúba, óleo de azeitona, cera de soja, ente outros.
- g) Substituição do lauril sulfato de sódio por tensioativos mais sustentáveis (se possível, sem impacto significativo no valor de compra dos reagentes).

Tendo por base a melhor performance do estudo, verifica-se que as composições que apresentam os melhores resultados são a A_2 e A_3. Estas amostras apresentaram resultados deveras similares nos testes de aplicação; contudo, verifica-se que a primeira (que tem maior teor de tensioativo) mostrou uma secagem mais rápida e solubilização de sujidade e gorduras mais uniforme, tendo removido as impurezas presentes na superfície da carroçaria sem dificuldade. Assim, propõe-se como formulação definitiva a que contém 4% de tensioativo na sua composição concentrada, 25,5% de água, 10% de trietanolamina, 25% de álcool isopropílico, 25% de 1-propanol, 10% de D-Limoneno, 0,5% de sal de EDTA tetrassódico e 0% de cera ou óleo. No entanto, conforme referido acima, a adaptação desta formulação com a introdução de diferentes compostos pode revelar-se vantajosa, alterando contudo a mesma.

4. Desenvolvimento de alternativas dos produtos atualmente utilizados

4.4 - Análise Económica

4.4.1 Enquadramento do Orçamento anual atual

A *EcoCarWash* utiliza atualmente como canal de obtenção dos seus produtos a importação direta a fabricantes ou a fornecedores, tanto das formulações que utiliza para lavagem como as que disponibiliza para compra dos visitantes da sua loja *online*. De acordo com dados recolhidos anteriormente no âmbito do estudo realizado [43], as principais despesas de operação estão relacionadas com a compra de detergentes nos seus estados concentrados, da água necessária à diluição dos mesmos e dos valores associados ao engarrafamento dos produtos finais. A tabela 4-1 inclui todas as despesas atuais da *EcoCarWash*, de acordo com dados recolhidos em 2020 e ajustados de acordo com tabela de índice de preços no consumidor, disponibilizados pelo INE [43,72].

Tabela 4-1. - Valores de despesa anuais da EcoCarWash no âmbito da sua atividade. Adaptado de [43,72]

Descrição da Despesa	Unidade	Montante em 2020	Montante em final 2021 ajustado
Compra de detergente concentrado		3 600,00	3 645
Consumo de água	€ / Ano	48,54	59,94*
Embalamento / empacotamento		2 175,00	2 175,00

*Este montante foi calculado através da tabela de preço em vigor das Águas de Gaia para 2022.

O Anexo G reúne todos os cálculos realizados durante esta análise económica de operações.

Considerando como base a análise de custos do estudo anterior, todos os valores foram adaptados de acordo com a atualidade. Considera-se para efeitos de cálculo que a pandemia provocada pelo vírus SARS-Cov-2 não produziu qualquer influência no volume de negócios da *EcoCarWash* ou, caso tenha acontecido, que tal alteração no número de lavagens já não se verifica. Assim, considera-se que o número médio de lavagens efetuadas por ano no conjunto das

instalações da empresa é de 20 000. Dado que cada lavagem utiliza cerca de 150 mL de produto diluído (não contabilizando a necessidade de pré-lavagem em situações em que a viatura apresente sujidade de mais difícil remoção), o total de dispêndio de água é de 3 000 L anualmente. Desta forma, considerando o fator de diluição de 10x, o consumo total de fórmula concentrada de detergente é de 300 L por ano.

O custo de aquisição do detergente concentrado é de 12,15 €/L - este montante leva a que o total de compras da *EcoCarWash* ascenda aos 3 645,00 €/ano. Conforme referido anteriormente na tabela 4-4, o dispêndio total de água necessário à produção do detergente diluído é de 2 700 L anuais. Considerando o montante de aluguer de contador mais baixo, o custo total anual desta parcela são 59,94€/ano.

As embalagens necessárias ao embalamento do detergente diluído para futura comercialização são frascos pulverizadores de 500 mL como os da figura 4-1 (esquerda), ou *jerrycans* de 5,00 L (direita) [73].



Figura 4-32 -Esquerda: Embalagem de Limpa Exterior Ecológico (500 mL); Direita: Embalagem de Limpa Exterior Ecológico (5,00 L). Adaptado de [72]

Estas embalagens têm um custo unitário de 1,00€ e 1,50€ respetivamente, já incluindo despesas de rotulação para efeitos de venda *online* (valores a 2020). No que diz respeito aos custos de embalamento, a fração de vendas ao consumidor final ronda os 15% - como tal, são comercializados cerca de 750 L/ano em frascos com dispersor, sendo os restantes 2250 litros utilizados para consumo durante as operações de lavagem. Em suma, os custos de embalamento totalizam os 2 175,00€ por ano.

Após análise de todas as parcelas do orçamento anual, a *EcoCarWash* tem de liquidar 5879,94 € anualmente. Convém ressaltar que estes montantes não incluem despesas gerais de operação relacionadas com mão-de-obra, pequenos fornecimentos, FSE's, tratamentos de resíduos, entre outros. Analisando o montante total de custo e a quantidade de detergente diluído a 10x produzido, o custo por litro de produto é de 1,96 €/L.

De modo a otimizar a produção de detergente concentrado e reduzir o *overstock*, a *EcoCarWash* deverá adquirir as matérias-primas no estado bruto e proceder ao fabrico das formulações nos pontos de venda ou através de *outsourcing*. Como tal, existem duas hipóteses distintas para a produção dos detergentes, conforme seguidamente descrito:

1. Compra dos reagentes e equipamentos necessários para a produção dos detergentes concentrados, produzindo nas suas instalações e com recurso a mão-de-obra interna qualificada para o efeito:
2. Compra das matérias-primas necessárias à produção das formulações concentradas e contratação de entidade qualificada para a produção dos detergentes (*outsourcing*).

Estas alternativas ao modelo de negócio atual necessitam na mesma da diluição a 10 vezes e subsequente embalagem dos detergentes, mantendo-se o conjunto de despesas associadas a estas operações.

4.4.1.1 - Opção I - Produção das formulações pela *EcoCarWash*

Considerando a possibilidade de compra e produção interna dos detergentes no seu estado concentrado, a *EcoCarWash* assume assim os custos ligados à aquisição das matérias-primas e compra ou aluguer dos equipamentos indispensáveis à síntese das formulações.

Os cálculos realizados no âmbito desta análise económica podem ser consultados no Anexo G-2, sendo que o resumo desta opção é apresentado seguidamente, na tabela 4-2. Esta tabela contempla a comparação entre valores de 2020 [43], quantias ajustadas segundo o índice de preços do consumidor do Instituto Nacional de Estatística para final de 2021 [72] e os montantes sitos na cotação nº 9711, fornecida pela LaborSpirit, sita para consulta no anexo anteriormente referido.



Tabela 4-9 - Montantes de despesa anuais da EcoCarWash para produção interna de detergente concentrado.
Adaptado de [43,72]

Descrição da Despesa	Unidade	Montante em 2020	Montante em 2022
Compra de Matérias-Primas	€/ Ano	5 782,11	3 319,46*
Compra/aluguer de Equipamento		1 376,96	1 394,45

*Este montante foi retirado da cotação nº 9711 da LaborSpirit e inclui impostos à taxa legal de 23,00%.

A compra de matérias-primas tem como base a composição mássica da formulação com melhores desempenhos, descrita no ponto 4-3. A tabela 4-3 apresenta os consumos e custos de matérias-primas com base na sua composição.

Quando comparado com os custos descritos no estudo anterior, verifica-se um decréscimo nos montantes - como tal, a possibilidade de implementação deste sistema de fabrico torna-se mais plausível.

É importante referir que a cotação solicitada à LaborSpirit apresenta quantidades de reagentes com limitação da venda por lote, isto é, no caso do 1-propanol, a venda é feita em lotes de 25,00 L, o que obriga à compra de 100,00 L para que se possam ter os 89,00 litros necessários à produção. A análise da cotação disponibilizada permite verificar também que o montante com maior peso no total é o do D-Limoneno: cerca de 39% do custo total. A tabela 4-3 apresenta o custo detalhado dos reagentes e o respetivo cálculo do preço por litro ou quilograma de composto. Todos os montantes foram cedidos pela LaborSpirit.

Tabela 4-10 - Custo por reagente necessário à produção de detergente concentrado.

Reagente	Embalagem	Unidades	Custo total (C/IVA) / €	Custo unitário (C/IVA)
1-Propanol	25,00 L	4	548,00	5,48 €/L
Álcool Isopropílico	25,00 L	4	240,00	2,40 €/L
D-Limoneno	1,00 L	31	1291,15	41,65 €/L
EDTA Tetrassódico di-hidratado	0,500 kg	3	81,00	13,50 €/kg
Laurilsulfato de sódio	1,00 kg	11	550,00	50,00 €/kg
Trietanolamina	1,00 L	24	400,80	16,70 €/L

É importante salientar que os custos referidos incluem impostos à taxa de 23,00% - este tipo de despesas pode ver o seu imposto de valor acrescentado deduzido nas vendas aos clientes, situação vantajosa para a *EcoCarWash*.

Outros custos inerentes à produção das formulações de detergente são os equipamentos de agitação (tanques ou reatores) e materiais de laboratório, como gobelés, provetas, entre outros. O custo de aquisição do equipamento Brauheld Pur Fervedor varia consoante a dimensão do mesmo: para um reator de 50,00 L, a compra fica por 247,99€, enquanto que os equipamentos com capacidades de 25,00 e 35,00 L custam 157,99€ e 175,99€, respetivamente [73]. Tendo em conta a impossibilidade de fabrico da totalidade do produto necessário numa só etapa e a dificuldade de implementação de produção em modo contínuo, assume-se que serão necessários vários ciclos de produção para que se possam totalizar os 300,00 L totais de detergente concentrado. Desta forma, e minimizando os custos de operação, deverá optar-se pelas versões de 35,00 L ou 50,00 L, ressaltando a eventual necessidade de *scale-up* das operações. Para efeitos de comparação com o estudo realizado anteriormente, optou-se pela compra de um equipamento de 35,00 L (acrescendo o montante de 50,64 € para aplicação de isolamento e preparação para instalação de agitador mecânico no topo do tanque reacional).

Conforme referido no Anexo G-2, existe uma panóplia de soluções de agitação para os volumes considerados. Contudo, verificada a dificuldade de fornecimento de soluções de custo competitivo para volumes de 50 litros, considerou-se que a melhor solução seria um agitador com volume máximo de operação de 40 L [74]. O custo de equipamentos como balanças e materiais de laboratório totalizam 570,38 € [75-78] - os cálculos estão descritos no anexo G-2. Desta forma, os custos totais em equipamento reacional e de manuseamento/preparação ascendem aos 1 534,01€.

Este investimento é de carácter único (excetuando a eventual necessidade reposição de material de laboratório de uso corrente). Realizando uma análise a 5 anos, poderá ser feita uma solicitação de empréstimo a 60 meses para a aquisição de todo o material e equipamento com taxa de amortização a 20%, conforme informação legal [79]. Para o montante total de 1 534,10 € com uma taxa de amortização de 20%, cada prestação deverá ser de 306,82€ anuais.

A tabela 4-4 apresenta o plano de investimento com detalhe a 60 meses de atividade da *EcoCarWash*, considerando que a empresa passa a encarregar-se da produção própria do detergente concentrado, subsequentes diluições e embalagem. Ressalva-se novamente a inalteração de valores a cinco anos, situação que poderá não se verificar na realidade. Para além disso, assume-se a utilização de mão-de-obra previamente ao dispor da *EcoCarWash* para as operações de diluição e embalagem.

Tabela 4-11 - Plano de investimento a 5 anos em €/ano para a produção do detergente concentrado.

Componente	2022	2023	2024	2025	2025	Total a 5 anos
Equipamentos e material de laboratório	306,82 €	306,82 €	306,82 €	306,82 €	306,82 €	1 534,10€
Matérias-Primas	3 111,10 €	3 311,10 €	3 311,10 €	3 311,10 €	3 311,10 €	15 555,50€
Diluições (H₂O)	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	299,70 €
Embalamento	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	13 575,00 €
ΣTotal	6 192,86 €	6 192,86 €	6 192,86 €	6 192,86 €	6 192,86 €	30 964,30 €

A análise dos custos associados à produção interna dos produtos concentrados indica que a despesa anual é de 6 192,86 €/ano, o que se traduz num custo de produção de detergente pronto a venda de 2,06 €/L. Face ao custo atual de 1,96 €/L, verifica-se um incremento de cerca de 7,98% de despesa, quando comparado com o modelo de negócio atualmente implementado. De forma a poder melhorar as margens do negócio, será necessária verificar a isenção de IVA em alguns dos produtos (23,00% em parte das despesas) e considerar a eventual ampliação de quantidades de venda, melhorando assim as cotações dos fornecedores. Uma avaliação frequente dos parceiros de compras pode levar à procura de fornecedores que providenciem melhores valores. Para além disso, a compra recorrente aos mesmos agentes pode providenciar descontos especiais ou de *rappel* de vendas, no caso de aquisição de volumes elevados de reagentes.

4.4.1.2 - Opção II - Produção das formulações por entidade independente da *EcoCarWash*

A análise sita na opção I do subcapítulo 4.4.1.1 revela um acréscimo de cerca de 8% de custos face à importação e diluição dos produtos adquiridos. Como tal, é necessário encontrar alternativas com custo mais competitivo. Nesse sentido, face ao anteriormente descrito, seria necessário continuar a adquirir as matérias-primas e proceder à diluição dos detergentes concentrados no final da sua produção, assim como assegurar o seu embalamento no final deste processo. Desta forma, os custos associados à diluição (59,94 €/ano) e embalamento (2 175 €/ano) permaneceriam inalterados.

Uma hipótese a considerar seria a entrega da responsabilidade de produção do detergente considerado ao CIETI. Esta organização apresenta um custo de 15 € por hora de produção [43]. Desta forma, o montante referente à contratação do CIETI para produção da quantidade total de produto concentrado necessária (tendo em conta o número de ciclos e tempos totais dos mesmos) é de 450,00€. Os cálculos referentes a este valor encontram-se no anexo G-3. A tabela 4-5 reúne as despesas associadas ao modelo de *outsourcing* para a produção das formulações de detergente concentrado.

Tabela 4-12 - Mapa de despesas para o cenário de *outsourcing* da produção do detergente concentrado.

Componente	2022	2023	2024	2025	2025	Total a 5 anos
Matérias-Primas	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	15 555,50 €
Produção dos Detergentes	450,00 €	450,00 €	450,00 €	450,00 €	450,00 €	2 250,00 €
Diluições (H₂O)	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	299,70 €
Embalamento	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	13 575,00 €
∑Total	6 336,04 €	6 336,04 €	6 336,04 €	6 336,04 €	6 336,04 €	31 680,20 €

Verifica-se assim que o custo de produção dos detergentes por *outsourcing* não é compensatório, face às restantes opções, fazendo aumentar o preço de custo do produto diluído para 2,11 €/L.

4.4.2 Comparação dos modelos de produção de detergente

A análise económica de diferentes possibilidades para a produção de detergente concentrado permite verificar qual a mais compensatória em termos de custo por litro de produto final. Desta forma, resume-se na tabela 4-6 os custos por ano (e ao fim de 5 anos) e o custo por litro de detergente pronto a utilizar obtido através da importação de formulações concentradas (modelo atualmente utilizado), produção interna na *EcoCarWash* e por outsourcing a empresa subcontratada.

Tabela 4-13 - Comparação dos diferentes modelos de produção dos detergentes de lavagem a seco automóvel

Modelo de produção	Custos anuais (€/ano)	Custo de produção unitário (€/L detergente)	Classificação	Δ% face a melhor opção
Importação de concentrado	5 908,28 €	1,97 €	☆☆☆	-
Produção pela <i>EcoCarWash</i>	6 401,22 €	2,06 €	☆☆	+ 4,37 %
<i>Outsourcing da Produção</i>	6 544,40 €	2,11 €	☆	+ 6,64%

Através da análise da tabela acima pode constatar-se que a opção mais vantajosa continua a ser a importação de detergentes no seu estado concentrado. As restantes opções serão mais dispendiosas, dando-se um aumento de preço de 4,37 e 6,64% na produção pela *EcoCarWash* e no *outsourcing*, respetivamente. A aquisição de equipamentos e materiais necessários à produção são custos consideráveis, sendo que a contratação de empresas com equipamentos adequados e mão-de-obra qualificada se revela a opção mais desfavorável à *EcoCarWash*. A possibilidade de redução no valor dos equipamentos (tanto pelo aluguer como pela aquisição de modelos reconicionados), diminuição do montante de prestação de serviços pela empresa subcontratada ou aquisição de matérias-primas com descontos de IVA (por compra a título de empresa) ou de *rappel* (para compras ao mesmo fornecedor e em volumes consideráveis).

Na eventualidade de ser necessário recorrer a algum dos modelos de negócio que não abrangia a importação dos detergentes concentrados, a produção interna revela-se compensatória, ainda que marginalmente - a diferença de preço de custo é de apenas 2,27%.



4.4.3. Análise de Sensibilidade para a Compra de Matérias-Primas

A procura de alternativas ao modelo de negócio atualmente utilizado pela *EcoCarWash* revelou que o panorama atual é ainda compensatório, tendo em conta os moldes de investimento e compra das matérias-primas necessárias à produção dos detergentes. No entanto, é importante perceber a viabilidade da alteração para outro modelo de negócio face a alterações dos detergentes. Assim, o ideal será proceder a uma análise de sensibilidade a flutuações nos valores de matérias-primas. Tendo em conta a atual conjuntura de volatilidade económica, é fulcral estudar potenciais impactos nos custos de operação para perceber e resolver possíveis diminuições de margens de lucro. Dado que a mão-de-obra de produção dos detergentes para a opção I (sita no capítulo 4.4.1) se assume como pertencente à *EcoCarWash* e que o custo de produção cobrado pelo CIETI depende unicamente da mão-de-obra e energia, assume-se que estas parcelas serão constantes. Considera-se ainda que o custo de equipamentos é pouco impactado pelo aumento de valores de matérias-primas. Como tal, o ideal será analisar o impacto de alterações nas compras dos reagentes utilizados para a produção dos reagentes; esta parcela é comum às duas alternativas ao modelo atual de compra dos detergentes.

Dado que o montante de compra dos reagentes é de 3 111,10€ e que a principal porção deste custo se dedica à aquisição do D-Limoneno (38,8%), assume-se que este composto possa ser responsável pela variação significativa desta despesa. Assume-se um fator de variação de 25% no custo de compra. Deste modo, assumem-se dois cenários possíveis:

1. Variação positiva do custo de compra em 25% (+25%), elevando o custo de compra do D-Limoneno para 1 613,94€ e o montante total de compra dos reagentes para os 3 433,89€. Neste caso, o custo total para o Opção I fica por 6 515,65 € (custo unitário eleva-se para os 2,17€/L de produto, uma variação de 5% no valor final) e para a Opção II totaliza os 6 658,83 € (o que equivale a um custo por litro de produto final de 2,22€/L de produto, uma variação de 5% no valor final).
2. Variação negativa do custo de compra em 25% (-25%), reduzindo o custo de compra do D-Limoneno para 968,36€ e o montante total de compra dos reagentes para os 2 788,31€. Neste caso, o custo total para o Opção I toma o valor de 5 870,07 € (custo

unitário diminui para os 1,96€/L de produto, o mesmo valor de importação!) e para a Opção II totaliza os 6 013,25 € (o que equivale a um custo por litro de produto final de 2,00€/L de produto, uma variação de 5% no valor final).

Os cenários acima descritos excluem qualquer alteração por descontos (quer por compra em *bulk* ou *rappel*). Para além disso, assumem-se também que os montantes de aquisição dos restantes reagentes permanecem inalterados, cenário que poderá não se verificar. No entanto, verifica-se que a alteração de compra deste reagente em 25% torna viável a produção dos detergentes nas instalações da empresa, levando a vantagens logísticas e de controlo de *stocks*. É importante perceber se a compra deste composto a fornecedores especializados e devidamente preparados para a encomenda da magnitude desejada poderá impactar positivamente nos custos acima descritos, levando a uma alteração do cenário mais compensador em termos económicos.



5. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

A lavagem automóvel convencional é uma operação que acarreta dispêndio de elevados volumes de água, podendo ascender a consumos de 150 a 200 L por veículo higienizado. Dada a preocupação crescente com a escassez deste recurso e o aumento das consequências relacionadas com períodos de seca prolongados, é imperativo poupar este recurso não renovável. Assim sendo, surge como alternativa sustentável a lavagem a seco; apesar da utilização de solventes para a remoção de sujidade, a possibilidade de economia de água torna-se a principal vantagem deste método alternativo de lavagem automóvel. Para além disso, a presença de compostos biodegradáveis e de baixo impacto ambiental aumenta as vantagens associadas a este tipo de lavagem. Quando comparadas, a lavagem a seco utiliza cerca de 200 mL de água para a remoção de impurezas e sujidade da viatura a lavar, permitindo ainda a proteção e embelezamento das superfícies sem necessidade de utilizar produtos e etapas adicionais. Com base nos benefícios acima descritos, foi proposta a continuação do estudo anteriormente efetuado no CIETI, fruto de uma parceria com a *EcoCarWash*. A empresa é líder de mercado na área de negócio em questão; como tal, foi proposta a análise e desenvolvimento de novas formulações de detergentes para substituição dos existentes. Dado que o modelo atual de negócio corresponde à importação dos detergentes concentrados e subsequente diluição, existem problemas de logística associados à compra e distribuição destas formulações por todos os pontos de venda da *EcoCarWash*. A possibilidade de preparação em cada instalação segundo a necessidade de negócio permite uma melhor gestão de stocks e elimina problemáticas relacionadas com logística e armazenamento.

Verifica-se que os estudos realizados nesta área são parcos e de difícil acesso - contudo, existem pontos similares a todas as formulações apontadas nos relatórios publicados. A presença de surfactantes como principais compostos dos detergentes é uma das observações verificadas. Além disso, a existência de solventes (de preferência voláteis) é um requisito para que seja possível a aplicação das formulações com auxílio de um dispersor. Outro ponto favorável à utilização destes detergentes é a panóplia de compostos com funções de embelezamento, desengorduramento e proteção das superfícies lavadas. A análise das fichas técnicas dos detergentes atualmente utilizados pela *EcoCarWash* revela que geralmente possuem na sua composição um solvente e um composto desengordurante. O solvente pode ser o álcool isopropílico ou o 1-propanol, enquanto que o composto desengordurante é habitualmente o D-Limoneno. Para além da ação eficaz na

remoção e solubilização de gorduras e óleos, este composto confere uma agradável fragrância a citrinos às formulações onde é incluído. De modo a preparar as formulações para o estudo, foi utilizada a amostra com melhor performance do estudo anteriormente realizado no CIETI. Para além disso, os compostos de interesse presentes noutras formulações disponíveis na *EcoCarWash* foram analisados e incorporados, como é o caso do sal de EDTA, trietanolamina e hidróxido de sódio.

No que diz respeito aos detergentes preparados no CIETI, a caracterização físico-química permitiu retirar ilações sobre o comportamento das amostras. Assim, foi verificado que as amostras com trietanolamina apresentam valores de pH entre os 9,15 e os 9,42 (concentrados) e os 8,97 e os 9,25 (diluídos). Como seria expectável em meios alcalinos, a diluição faz diminuir os valores de pH. A mesma situação verifica-se para a massa volúmica: os resultados dos ensaios foram similares aos obtidos para os detergentes atualmente utilizados pela *EcoCarWash*, com gamas de valores entre os 0,9957 e 0,9842 g/cm³, verificando-se um aumento médio de 9,85% nesta propriedade aquando da diluição. Os resultados de medições de ângulo de contacto revelam dados sobre capacidade de adsorção às superfícies de carroçaria. Assim, verificaram-se valores médios de ângulo esquerdo/direito entre os 47,94° e 63,26°, tendo diminuído para todas as amostras ao fim de dois segundos. Verifica-se assim que os ângulos de contacto comprovam o aumento da molhabilidade das superfícies com estas amostras (comparativamente à água), sendo possível verificar estabilização termodinâmica ao fim de dois segundos. Quanto aos ensaios de tensão superficial, todas as amostras revelaram valores similares aos dos detergentes atualmente em uso pela *EcoCarWash*, com exceção da amostra B. Os valores obtidos para as formulações diluídas compreendem-se entre os 40,45 mN/m e 42,54 mN/m nas amostras A_2 a A_5, respetivamente, enquanto que a amostra com cera de abelha (B) teve um valor consideravelmente superior (63,71 mN/m). Estes resultados permitem tecer comparações com as formulações cedidas pela *EcoCarWash*, verificando-se equivalência no comportamento tensioativo.

Após síntese e caracterização das amostras acima mencionadas, foi realizado um estudo de possível melhoria da sustentabilidade dos detergentes preparados, assegurando a sua performance adequada. Como tal, foi colocada a hipótese de substituição da trietanolamina por motivos ambientais e de saúde pública por um composto com propriedades similares. A substância escolhida para o efeito foi o hidróxido de sódio, adicionada às formulações sob a base de uma



solução aquosa (no caso das amostras marcadas com “_NaOH”) ou dissolvido diretamente no volume de água indicado para cada formulação (conforme indicado para as amostras assinaladas com “_NaOH(2)”). No caso da primeira série de detergentes, foram preparadas todas as amostras (A_2_NaOH a A_5_NaOH e B_NaOH), enquanto que no segundo caso só se prepararam as formulações de maior e menor teor de tensoativo (A_2_NaOH(2) e A_5_NaOH(2), respetivamente). Os valores de pH recolhidos foram consideravelmente inferiores aos das amostras homólogas com trietanolamina, estando na gama ácida da escala de Sørensen. Assim, verifica-se que se aproximam dos resultados obtidos para os detergentes da *EcoCarWash*, mesmo quando a base inorgânica é dissolvida na água a acrescentar na preparação das amostras. Os ensaios de determinação da massa volúmica permitiram a caracterização desta propriedade para as diferentes formulações, tendo-se recolhido valores no intervalo entre os 0,9886 e 0,9904 g/cm³ para as amostras com hidróxido de sódio. Quanto aos ensaios de medição de ângulo de contacto, a análise das amostras com hidróxido de sódio é crucial para a avaliação da introdução de cargas nas formulações e possível estabilização da interface ar-amostra. Os valores obtidos foram inferiores aos recolhidos para as amostras equivalentes com trietanolamina, mesmo ao fim de dois segundos. Verifica-se ainda assim uma tendência presente no comportamento de todos os detergentes: a diminuição do teor de tensoativo faz incrementar o ângulo de contacto. Tal facto é de esperar, dado que a tensão superficial desce, levando a maiores tensões na interface ar-amostra e a subsequente arredondamento da gota. Os ensaios de tensão superficial revelaram valores promissores de *performances* equivalentes às dos detergentes atualmente em uso pela *EcoCarWash*. Os valores obtidos para as formulações encontram-se entre os 42,83 mN/m e 44,55 mN/m; contudo, verifica-se novamente que a amostra com cera de abelha (B_NaOH) teve um valor ligeiramente superior (54,10 mN/m). A presença de tensoativo em maior concentração confere menores tensões superficiais às amostras; todavia, a adição de cera de abelha parece afetar o comportamento das amostras em questão.

Após análise e caracterização das formulações preparadas e detergentes atualmente empregues pela *EcoCarWash*, foram realizados testes de aplicação em diferentes placas de carroçaria. Apesar de se observarem comportamentos similares entre os detergentes da *EcoCarWash* e os preparados, a substituição da trietanolamina por hidróxido de sódio leva a períodos de secagem mais demorados, facto que se revela uma desvantagem face aos detergentes com a base orgânica. A amostra com melhor desempenho foi a A_3, seguida da A_2 e dos

detergentes cedidos pela *EcoCarWash*. Deve ser estudada e aperfeiçoada a substituição da trietanolamina, permitindo retirar conclusões e melhorar as formulações preparadas. Assim, verifica-se que a formulação com resultados mais promissores tem como composição mássica [% (m/m)] os seguintes componentes: 25% de 1-propanol, 25% de álcool isopropílico, 10% de D-Limoneno, 0,5% de sal tetrassódico de EDTA, 4% de lauril sulfato de sódio, 10% de trietanolamina e 25,5% de água desionizada. De modo a permitir melhor rentabilidade na sua preparação, devem ser realizados estudos para determinar o fator de diluição máximo sem que se afete consideravelmente o impacto destas formulações. Para além disso, a otimização de outras características (como quantidade de sólidos dissolvidos) pode revelar-se vantajosa para que se possam comercializar estas formulações.

Foi concomitantemente realizada uma análise económica ao modelo de negócio atualmente em vigor na *EcoCarWash*. O cenário atualmente verificado contempla a importação de detergentes concentrados e posterior diluição, embalagem e distribuição pelos pontos de venda da empresa. O valor unitário de custo é de 1,97 € por litro de detergente - uma realidade alternativa seria a aquisição de matérias-primas e equipamentos para a produção independente dos mesmos. Após análise detalhada, verificou-se que o investimento anual necessário elevaria o custo unitário para 2,13 € por litro de detergente diluído, verificando-se assim um acréscimo de 7,98% face ao modelo atualmente em vigor. A compra de equipamentos dispendiosos e aquisição de matérias primas torna esta possibilidade mais dispendiosa do que a compra e posterior diluição. O ideal será tentar obter matérias primas mais acessíveis (sem comprometer a sua qualidade) e negociar possíveis descontos associados à compra em *bulk*. Outra possibilidade de preparação dos detergentes diluídos seria recorrer a uma entidade independente da *EcoCarWash* para a síntese das amostras. A organização escolhida para o efeito foi o CIETI, dado que possui equipamento adequado e mão-de-obra altamente qualificada para a síntese das amostras. Contudo, mediante a necessidade de realizar mais ciclos do que na hipótese de produção própria, o tempo de preparação é superior, dando-se assim maior dispêndio para esse efeito; verifica-se um montante por litro de detergente de 2,18€.

Conclui-se assim que o modelo atual de negócio é ainda o mais vantajoso face às alternativas apresentadas. Contudo, a possibilidade de aquisição de matérias-primas e equipamentos a valores mais competitivos pode alterar esta situação. Para além disso, a negociação



de honorários de *outsourcing* pode permitir a rentabilização da subcontratação e, como tal, possibilitar a produção por parte de entidade certificada para o efeito. A análise de sensibilidade ao custo de compra do D-Limoneno releva que é possível alterar o modelo atual de negócio caso se baixe em 25% o custo elencado para este composto.

Quanto a perspectivas futuras, o potencial de melhorias das formulações sintetizadas é interessante. Quanto às amostras já preparadas, será aconselhável realizar diferentes ensaios de aplicação, fazendo variar o acabamento das carroçarias, níveis de sujidade, presença de impurezas incrustadas, entre outros. Para além disso, devem ser utilizadas outras técnicas de caracterização, estudando também as superfícies antes e após aplicação dos detergentes. A possibilidade de introduzir novos componentes nas formulações é uma das melhorias de rápida implementação. Apesar de ter produzido resultados satisfatórios, a presença da cera de abelha nas formulações é um *handicap* no que diz respeito a algumas das propriedades e *performance* de lavagem. Assim sendo, o ideal será procurar alternativas económicas e que possam trazer frutos na aplicação das amostras na lavagem. A escolha de componentes como cera de carnaúba (já atualmente empregue em inúmeras formulações de fim idêntico), cera de azeitona ou óleo de soja pode ser vantajosa no aspeto final após aplicação. Devem ser aprofundados os estudos das amostras com hidróxido de sódio, adaptando-se a concentração do mesmo de acordo com o comportamento durante os ensaios de aplicação. Para além disso, é importante perceber se a presença de nanopartículas pode auxiliar na manutenção do aspeto após lavagem e necessidade de lavar a viatura. Um exemplo de produto disponível ao consumidor com nanotecnologia é o Waxoyl 100 Plus, uma formulação de proteção das superfícies de carroçaria. Caso seja possível replicar o efeito deste produto - ainda que a um custo superior ao cliente, oferecido pela *EcoCarWash* como tratamento *premium* - a empresa poderá ter maior visibilidade e ampliar as áreas de negócio. Como tal, poderá também encaixar receitas superiores com esta gama de serviços. Outra possibilidade de aumentar a visibilidade e rendimento dos seus serviços seria apostar em complementos para os produtos atualmente comercializados pela *EcoCarWash*. Assim sendo, a possibilidade de apresentar soluções de tecidos sustentáveis seria uma receita adicional para a *EcoCarWash*. Empresas como a Mever[®] e a Muafos[®] têm soluções de limpeza que contemplam a lavagem e reciclagem dos panos em circuito fechado, promovendo a sustentabilidade. A alternativa ao tradicional pano de microfibras poderá revelar-se vantajosa, tanto em termos de funcionalidade como de negócio.

Bibliografia

- [1] <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html> (Acedido a 18/12/2021, 13h43)
- [2] Abul Hussam, *Potable Water: Nature and Purification*, Monitoring Water Quality, Págs. 261-283, Elsevier, 2013, ISBN 9780444593955,
- [3] <https://www.EcoCarWash.pt/empresa/#missao-visao-valores> (Acedido a 19/12/2021, 00h09)
- [4] <http://www.ersar.pt/pt/o-que-fazemos/controlo-da-qualidade-da-agua> (Acedido a 22/12/2021, 09h22)
- [5] Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal, Volume 2: Controlo da qualidade da água para consumo humano, Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR), 2021, ISBN: 978-989-8360-40-3
- [6] Brown, Chris, *Water Use in the Professional Car Wash Industry*, International Carwash Association, 2002,
- [7] Brown, Chris, *Water Conservation in the Professional Car Wash Industry*, International Carwash Association, 2002,
- [8] https://www.who.int/health-topics/drought#tab=tab_1 (Acedido a 27/12/2021, 10h19)
- [9] <https://www.pordata.pt/DB/Portugal/Ambiente+de+Consulta/Tabela/5826410> (Acedido a 27/12/2021, 10h32)
- [10] <https://www.washos.com/blog/waterless-car-wash/#basics> (Acedido a 27/12/2021, 11h26)
- [11] <https://medium.com/@Washmywhip/what-in-the-world-is-a-waterless-car-wash-7a1ff539f8> (Acedido a 28/12/2021, 14h17)
- [12] <https://www.mafra.com/blog/dry-car-washing/> (Acedido a 28/12/2021, 15h53)
- [13] <https://time.com/5831828/soap-origins/> (Acedido a 01/01/2022, 18:25)
- [14] <https://deconttasoap.com/the-amazing-history-soap-production/> (Acedido a 02/01/2022 09h43)
- [15] <https://archive.org/details/archaeologiaormi32sociuoft/page/195/mode/1up?view=theater> (Acedido a 02/01/2022 10h11)
- [16] <https://www.historic-uk.com/HistoryUK/HistoryofEngland/Disease-in-Medieval-England/> (Acedido a 02/01/2022, 10:27)
- [17] Raymond G. Bistline, Helmut Stache Jr., *Anionic and Related Lime Soap Dispersants*, Anionic Surfactants: Organic Chemistry, Volume 56, CRC Press, 1996, cap. 11, p. 632, ISBN 0-8247-9394-3



- [18] <https://www.cleaninginstitute.org/understanding-products/why-clean/soaps-detergents-history> (Acedido a 02/01/2022, 11h31)
- [19] Kogawa A.C., Cernic, B.C., Domingos do Couto, L.C., Salgado, H.R.N., *Synthetic detergents: 100 years of history*, Volume 25, Issue 6, Págs 934-938, 2017
- [20] PAC, 1972, 31, 577. 'Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry' on page 612 (<https://doi.org/10.1351/pac197231040577>)
- [21] American Chemical Society, *The Development Of Tide*, 2006, Commemorative Booklet
- [22] Robert A. Duncan, "P&G Develops Synthetic Detergents: A Short History," Typewritten manuscript, September 5, 1958, P&G Archives, Pág.. 1.
- [23] Y. Nakama, *Chapter 15 - Surfactants*, Cosmetic Science and Technology, Págs. 231-244 Elsevier, 2017, ISBN 9780128020050,
- [24] Joshi, Tejas P., *A Short History and Preamble of Surfactants*, International Journal of Applied Chemistry, págs. 283-292, Volume 13, n.º 2, 2017, ISSN 0973-1792
- [25] Pasquali, Ricardo & Sacco, Natalia & Bregni, Carlos., *The Studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Sixty Years after William C. Griffin's Pioneer Work (1949-2009)*. Latin American Journal of Pharmacy. Pág. 28, 2009
- [26] <https://scitoys.com/ingredients/surfactants.html> (Acedido a 16/01/2022, 09h15)
- [27] Lunkenheimer, K., Lind, A. Jost, M., *Surface Tension of Surfactant Solutions*, The Journal of Physical Chemistry B, Volume 107, n.º 3, págs. 7527-7531, 2003
- [28] <https://www.biolinscientific.com/blog/surface-tension-of-water-why-is-it-so-high> (Acedido a 17/01/2022, 19h01)
- [29] <https://www.cscscientific.com/csc-scientific-blog/how-does-contact-angle-relate-to-surface-tension> (Acedido a 18/01/2022, 23h39)
- [30] Drelich, J., Fang, C., White, C., *Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems*, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., págs. 3152-3166., 2002
- [31] Sharrah, M. L.; Feighner, Geo. C., *Synthesis of Dodecylbenzene - Synthetic Detergent Intermediate*. Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 46, n.º 2, págs. 248-254, 1954
- [32] <https://www.aplustopper.com/make-detergent/#:~:text=During%20the%20preparation%20of%20detergents,salt%20which%20is%20a%20detergent> (Acedido a 22/01/2022, 18h31)
- [33] Jian-Guo Ma, Ben J. Boyd, and Calum J. Drummond, *Positional Isomers of Linear Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate: Solubility, Self-Assembly, and Air/Water Interfacial Activity*, Langmuir, Vol. 22, n.º 21, págs. 8646-8654, DOI: 10.1021/la0602822, 2006

- [34] Tripathy, D.B., Mishra, A., Clark, J., Farmer, T., *Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review*, Comptes Rendus Chimie, Volume 21, Issue 2, págs. 112-130, 2018, ISSN 1631-0748, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.11.005>.
- [35] Théâtre, Ariane, Cano-Prieto, Carolina, Bartolini, Marco, Laurin, Yoann, Deleu, Magali, Niehren, Joachim, Fida, Tarik, Gerbinet, Saïcha, Alanjary, Mohammad, Medema, Marnix H., Léonard, Angélique, Lins, Laurence, Arabolaza, Ana, Gramajo, Hugo, Gross, Harald, Jacques, Philippe, *The Surfactin-Like Lipopeptides From Bacillus spp.: Natural Biodiversity and Synthetic Biology for a Broader Application Range*, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, Volume 9, 2021, DOI: 10.3389/fbioe.2021.623701
- [36] Sur, S., Romo, T. D., & Grossfield, A., *Selectivity and Mechanism of Fengycin, an Antimicrobial Lipopeptide, from Molecular Dynamics*. The journal of physical chemistry. B, 122(8), págs. 2219–2226, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11889>
- [37] Sandrin C, Peypoux F, Michel G. *Coproduction of surfactin and iturin A, lipopeptides with surfactant and antifungal properties by Bacillus subtilis*. Biotechnol Appl Biochem, Vol. 370, n. °5, 1990
- [38] Kosswig, Kurt. (2000). *Surfactants*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, DOI 10.1002/14356007.a25_747., 2012
- [38] W. H. Y. Hui, “Automobile nano-grade cleaning agent used in waterless car washing”. China Patente CN104498211A, 18 novembro 2014.
- [39] L. Song, X. Huanhuan, L. Hongli e H. Jingguo, “The preparation method of waterless carwash liquid”. China Patente CN106190597A, 9 julho 2016
- [40] C. Shiyu, “Waterless carwash liquid”. China Patent CN104974859B, 29 junho 2015
- [41] Xucheng, “Automobile waterless dry-cleaning cosmetic”. China Patente CN102373129A, 12 agosto 2010.
- [42] Zhejiang Sci Tech University ZSTU Zhejiang University of Science and Technology ZUST, “Wipe-free environment-friendly vehicle cleanser and preparation and use methods” China Patent, 04 de junho 2013
- [43] Ana Salomé Mota, *Análise e Desenvolvimento de Produtos de Lavagem Automóvel a Seco*, Instituto Politécnico do Porto & CIETI - Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, 2020
- [44] <https://www.lavagesanseau.com/content/8-label-eco-lse> (Acedido a 24/04/2022, 15h34)
- [45] Davis, E.M., Croteau, R., *Cyclization Enzymes in the Biosynthesis of Monoterpenes, Sesquiterpenes, and Diterpenes*, Biosynthesis. Topics in Current Chemistry, vol 209. Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. https://doi.org/10.1007/3-540-48146-X_2
- [46] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/D-Limonene> (Acedido a 25/04/2022, 08h11)

- [47] Moraes TM, Kushima H, Moleiro FC, Santos RC, Rocha LR, Marques MO, Vilegas W, Hiruma-Lima CA. *Effects of limonene and essential oil from Citrus aurantium on gastric mucosa: role of prostaglandins and gastric mucus secretion*. Chem Biol Interact., vol 14, 180(3), págs. 499-505, 2009
- [48] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isopropyl-alcohol> (Acedido a 30/04/2022, 19h57)
- [49] G. D. W. M. J. O. Perry Robert H., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 4th Ed., USA: McGraw-Hill, 1997.
- [50] Mohamed A. F., Taher A. A., Amal E., *Fundamentals of Petroleum Refining, Cap. 7 - Hydroconversion*, Elsevier, Págs. 153-198, 2010, ISBN 9780444527851,
- [51] https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1380&p_version=2&p_lang=en (Acedido a 15/05/2022, 10h26)
- [52] <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.105.729> (Acedido a 15/05/2022, 15h02)
- [53] <https://www.products.pcc.eu/en/id/1195090/rokanol-it13-c13-alcohol-ethoxylated-3/> (Acedido a 15/05/2022, 16h13)
- [54] BASF MSDS, Produto: Lutensol® TO 8, In° .D. 30044015/SDS_GEN_00/EN, Data de revisão 17/07/2020, versão 1.3
- [55] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethanolamine> (Acedido a 01/06/2022, 00h17)
- [56] Bartzatt, R.L. *Synthesis and Alkylation Activity of a Nitrogen Mustard Agent to Penetrate the Blood-Brain Barrier*, Drug Delivery, 2004. Cap. 11:1, págs. 19-26, DOI: 10.1080/10717540490280354
- [57] Bisley International LLC, *Triethanolamine (TEA) 99% Safety Data Sheet*, Chemwatch: 7116543, Version No: 3.1.12.10, Issue Date: 01/11/201, Print Date: 09/09/2021, S.GHS.USA.EN
- [58] Xie, Congmin, Healy, Terry, Robinson, Peter & Stewart, Kevin, *EDTA in dairy wastewater and removal efficiency - A case study*. Int. J. of Environment and Sustainable Development, Volume 11, págs. 206 - 212, 2012
- [59] Fiori, Antonieta, Abreu, Mônica. Coscione, Aline, Andrade, Cristiano & Abreu, Cleide. *Degradabilidade dos agentes quelantes EDTA e EDDS após aplicação no solo*. Bragantia, Volume 2. Págs. 424 -431. DOI 10.1590/S0006-87052011000200025, 2011.
- [60] <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm#Practical%20Uses%20of%20EDTA> (Acedido a 02/06/2022, 18h56)
- [61] <https://www.gawker.com/5925111/mcdonalds-executive-chef-shares-secret-recipe-of-big-macs-special-sauce> (Acedido a 03/06/2022, 15h02)

[62] Regulamento (CE) n.º 648/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 31 de Março de 2004, relativo aos detergentes (Texto relevante para efeitos do EEE)

[63] Hyvonen, H., Orama, M., Arvelac, R., Henriksson, K., Saarinen, H., Aksela, R., Parene, A., Jakara, J. & Renvall, I. *Studies on three newenvironmentally friendly chelating ligands*. Appita Journal, Volume 59, págs. 142-149.

[64] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Edetate-sodium> (Acedido a 04/06/2022, 21h54)

[65] <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/substance/ethylenediaminetetraeticaciddisodiumsalt2372246381926?context=product> (Ficha de informação do produto, Acedido a 04/06/2022, 23h17)

[66] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16218766> (Acedido a 04/06/2022, 23h49)

[67] <https://www.americanelements.com/tetrasodium-ethylenediaminetetraacetate-dihydrate-10378-23-1> (Acedido a 05/06/2022, 23h10)

[68] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-hydroxide> (Acedido a 05/06/2022, 00h13)

[69] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the examination for water and wastewater*, American Health Association, 20th ed., 1998.

[70] <https://www.dehorning.com/blog/bid/47215/How-Caustic-Dehorning-Paste-Works> (Acedido a 05/06/2022, 00h45)

[71] Speight, James G., *Environmental Organic Chemistry for Engineers - Chapter 5 - Properties of Organic Compounds*, págs. 203-261, Butterworth-Heinemann, 2017

[72] <https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ipc> (Acedido a 03/07/2022, 09h24)

[73] https://www.EcoCarWash.pt/produtos/protetor-total-500ml-EcoCarWash/?doing_wp_cron=1658220576.4069259166717529296875 (Acedido a 03/07/2022, 09h51)

[74] <https://www.klarstein.pt/Eletrodomesticos/Kits-erveja-artesanal/> (Acedido a 05/07/2022, 13h13)

[75] <https://labbox.eu/product/digital-overhead-stirrer-lbx-os20-os40-series/> (Acedido a 05/07/2022, 13h34)

[76] <https://labbox.eu/product/top-loading-scale-cm-series/> (Acedido a 07/07/2022, 13h11)

[77] <https://labbox.eu/product/beaker-low-form-pmp/> (Acedido a 07/07/2022, 13h18)

[78] <https://labbox.eu/product/measuring-cylinder-hexagonal-base-polypropylene-class-b/> (Acedido a 07/07/2022, 13h22)

- [79] <https://labbox.eu/product/spatula-with-spoon/> (Acedido a 07/07/2022, 13h51)
- [80] <https://www.pwc.pt/pt/pwcinformaco/codigos/rda/dr-25-2009.html> (Acedido a 10/07/2022, 08h57)
- [81] <https://www.lavagesanseau.com/renovation-protection/3978-diamond-chrome-renovateur-chrome.html> (Acedido a 15/07/2022, 14h16)
- [82] <https://www.lavagesanseau.com/protection-carrosserie-brillance-carrosserie/4030-diamond-protect-cire-de-brillance.html> (Acedido a 15/07/2022, 14h18)
- [83] <https://www.lavagesanseau.com/nettoyage-des-jantes-et-brillance-pneus/4241-nettoyant-enjoliveurs-et-jantes.html> (Acedido a 15/07/2022, 14h21)
- [84] Diário da República, 2ª Série, Parte H, nº 1, pág 239
- [85] Budavari, S., *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, pág. 1348, 1996, Merck and Company*
- [86] <https://www.fishersci.ch/shop/products/r-limonene-97-stab-1/11301697/en> (Acedido a 17/07/2022, 23h14)
- [87] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propanol> (01/08/2022, 23h14)

Anexos

Anexo A - Lista de outros produtos disponíveis na *EcoCarWash*

A *EcoCarWash* é uma empresa de lavagem e detalhe automóvel completamente dedicada à alteração do paradigma tradicional associado a esta área de negócio. Como tal, de modo a conseguir cumprir com os princípios que defende, tem ao seu dispor uma panóplia de produtos de lavagem e higienização exterior, interior e de aplicação específica, como jantes, frisos cromados, entre outros. A tabela A-1 apresenta os diferentes produtos ao dispor para a lavagem e proteção do interior, assim como o respetivo objetivo e teor mássico. A tabela A-2 indica algumas propriedades físico-químicas de interesse dos compostos em questão, presentes nas fichas técnicas e de segurança [80-82]. Não serão discutidos com detalhe os produtos de lavagem e detalhe do exterior de veículos, dado que o subcapítulo 2.3 apresenta e estuda detalhadamente cada formulação disponível na *EcoCarWash* [43].


Tabela A-14 - Lista de produtos utilizados para a limpeza do interior de veículos, com indicação da composição mássica, objetivo de aplicação e algumas propriedades físico-químicas escolhidas Adaptado de [43]

Produto de lavagem (Nome Comercial)	Objetivo	Composição	Teor [% (m/m)]
Diamond Chrome[®]	Proteção de frisos com acabamento cromado	Nafta pesada (hidrotratada)	10-25 %
		D-Limoneno (C ₁₀ H ₁₆)	< 1,0 %
Diamond Protect[®]	Cera de proteção de interiores	Hidrocarbonetos de cadeia longa (C ₁₃ -C ₁₈)	Não especificado
		Alcanos, n-isoalcanos	Não especificado
		Compostos aromáticos	< 2 %
Nettoyant enjolveurs et jantes	Lavagem de jantes (incluindo especiais) e tampões de roda	Butoxietanol (C ₆ H ₁₄ O ₂)	10 %
		Hidróxido de potássio (KOH)	5-10 %
		Sal de EDTA tetrassódico	< 5 %

Anexo B - Fichas Técnicas e de Segurança dos principais produtos disponíveis na *EcoCarWash*

B.1 Diamond Net[®]



i) Ficha técnica da formulação de lavagem Diamond Net[®]



STAR C[®]
DETAILING AUTO

210 Route Nationale 6
CS 60009
69720 SAINT BONNET DE MURE
Tél. : 04 72 93 33 04
Fax. : 04 78 49 43 72
E.mail : contact@starc.fr

DIAMOND[®] NET

	Range	Exterior
	labeling	Not concerned. This mixture does not present a physical hazard.
	Symbol	
UN classification		
Individual protection		

DIAMOND[®]NET is an excellent car washing product. It gives an impeccable cleaning and a surprising shine to the vehicle. It's without danger for all the materials : lacquered, glasses, rubber. It acts with an antistatic effect. This product is without dissolving, is biodegradable, not combustible and not volatile.

With its azure blue color and its icy mint perfume, DIAMOND[®]NET cleans, polishes and protects the bodywork thanks to its protective film. It's a three in one product that gives a mirror effect. Ideal for recent and not much micro scratched bodyworks.
Always sweep with a clean and professional quality microfiber.


Application	Conservation
<ul style="list-style-type: none"> Vaporize a small surface of the vehicle, Clean by rubbing in circular movement with a microfiber, Polish with another dry microfiber. 	<ul style="list-style-type: none"> Closed can shielded from the frost, in a dry place : 3 years Open can : 1 year
Conditioning	Item code
500 ml (sprayer)	10150500
2 liters (can)	10150002
5 liters (can)	10150005
30 liters (jerrycan)	10150030
Physical and chemical properties	
Physical state	Viscous liquid
PH	Neutral
Flash point interval	Not relevant
Vapour pressure (50°C)	Not relevant
Density	< 1
Water solubility	Dilutable

TECHNICAL DATA SHEET – STARC EUROPE – MARS 2018

Figura B-33 - Digitalização da ficha técnica do detergente Diamond Net[®]. Adaptado de [43]

ii) Ficha de segurança da formulação de lavagem Diamond Net[®]

SAFETY DATA SHEET (REGULATION (EC) n° 1907/2006 - REACH)	Version 1.5 (28-07-2015) - Page 1/5
DIAMOND NET - STARC.003	



SAFETY DATA SHEET

(REACH regulation (EC) n° 1907/2006 - n° 2015/830)

SECTION 1 : IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

1.1. Product identifier
 Product name : DIAMOND NET
 Product code : STARC.003.

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against
 Identified uses:
 Waterless bodywork washing product.
 Uses advised against:
 No data available.

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet
 Registered company name : STARC.
 Address : 210, route Nationale 6.69720.ST BONNET DE MURE,France.
 Telephone : +33 (0)4 72 93 33 04. Fax : +33 (0)4 78 49 43 72.
 Email : contact@starc.fr
 http://www.starceurope.fr

1.4. Emergency telephone number : +33 (0)1 45 42 59 59.
 Association/Organisation : INRS / ORFILA http://www.centres-antipoison.net.

SECTION 2 : HAZARDS IDENTIFICATION

2.1. Classification of the substance or mixture
In compliance with EC regulation No. 1272/2008 and its amendments.
 This mixture does not present a physical hazard. Refer to the recommendations regarding the other products present on the site.
 This mixture does not present a health hazard with the exception of possible occupational exposure thresholds (see paragraphs 3 and 8).
 This mixture does not present an environmental hazard. No known or foreseeable environmental damage under standard conditions of use.

2.2. Label elements
In compliance with EC regulation No. 1272/2008 and its amendments.
 No labelling requirements for this mixture.

2.3. Other hazards
 The mixture does not contain substances classified as 'Substances of Very High Concern' (SVHC) >= 0.1% published by the European Chemicals Agency (ECHA) under article 57 of REACH: <http://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>
 The mixture satisfies neither the PBT nor the vPvB criteria for mixtures in accordance with annexe XIII of the REACH regulations EC 1907/2006.

SECTION 3 : COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2. Mixtures
Composition :

Identification	(EC) 1272/2008	Note	%
INDEX: 603-117-00-0 CAS: 67-63-0 EC: 200-661-7 REACH: 01-2119457558-25	GHS02, GHS07 Dgr Flam. Liq. 2, H225 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H336	[1]	0 <= x % < 1
PROPAN-2-OL INDEX: 601-029-00-7 CAS: 5989-27-5 EC: 227-813-5	GHS02, GHS07, GHS09 Wng Flam. Liq. 3, H226 Skin Irrit. 2, H315	[1]	0 <= x % < 1
D-LIMONENE	Skin Sens. 1, H317 Aquatic Acute 1, H400 M Acute = 1 Aquatic Chronic 1, H410 M Chronic = 1		

Made under licence of European Label System, Software of INFODYNE (<http://www.infodyne.fr>)

 Figura B-34 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net[®] (Página 1 de 5). Adaptado de [43]

Information on ingredients :

[1] Substance for which maximum workplace exposure limits are available.

SECTION 4 : FIRST AID MEASURES

As a general rule, in case of doubt or if symptoms persist, always call a doctor.
NEVER induce swallowing by an unconscious person.

4.1. Description of first aid measures

In the event of swallowing :

Seek medical attention, showing the label.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

No data available.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available.

SECTION 5 : FIREFIGHTING MEASURES

Non-flammable.

5.1. Extinguishing media

No data available.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

A fire will often produce a thick black smoke. Exposure to decomposition products may be hazardous to health.

Do not breathe in smoke.

In the event of a fire, the following may be formed :

- carbon monoxide (CO)

- carbon dioxide (CO₂)

5.3. Advice for firefighters

No data available.

SECTION 6 : ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Consult the safety measures listed under headings 7 and 8.

For first aid worker

First aid workers will be equipped with suitable personal protective equipment (See section 8).

6.2. Environmental precautions

Contain and control the leaks or spills with non-combustible absorbent materials such as sand, earth, vermiculite, diatomaceous earth in drums for waste disposal.

Prevent any material from entering drains or waterways.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

Clean preferably with a detergent, do not use solvents.

6.4. Reference to other sections

No data available.

SECTION 7 : HANDLING AND STORAGE

Requirements relating to storage premises apply to all facilities where the mixture is handled.

7.1. Precautions for safe handling

Always wash hands after handling.

Fire prevention :

Prevent access by unauthorised personnel.

Recommended equipment and procedures :

For personal protection, see section 8.

Observe precautions stated on label and also industrial safety regulations.

Prohibited equipment and procedures :

No smoking, eating or drinking in areas where the mixture is used.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

No data available.

Figura B-35 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 2 de 5). Adaptado de [43]

Packaging

Always keep in packaging made of an identical material to the original.

7.3. Specific end use(s)

No data available.

SECTION 8 : EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION
8.1. Control parameters
Occupational exposure limits :

- ACGIH TLV (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Threshold Limit Values, 2010) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	200 ppm	400 ppm	-	-	-

- Germany - AGW (BAuA - TRGS 900, 21/06/2010) :

CAS	VME :	VME :	Excess	Notes
67-63-0	200 ml/m3	500 mg/m3	2(II)	DFG, Y

- Belgium (Order of 19/05/2009, 2010) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	400 ppm	500 ppm	-	-	-

- France (INRS - ED984 :2008) :

CAS	VME-ppm :	VME-mg/m3 :	VLE-ppm :	VLE-mg/m3 :	Notes :	TMP No :
67-63-0	-	-	400	980	-	84

- UK / WEL (Workplace exposure limits, EH40/2005, 2007) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	400 ppm	500 ppm	-	-	-

- Switzerland (SUVA 2009) :

CAS	VME-mg/m3 :	VME-ppm :	VLE-mg/m3 :	VLE-ppm :	Temps :	RSB :
67-63-0	500	200	1000	400	4x15	B
5989-27-5	110	20	220	40	4x15	S

8.2. Exposure controls
Personal protection measures, such as personal protective equipment

Pictogram(s) indicating the obligation of wearing personal protective equipment (PPE) :



Use personal protective equipment that is clean and has been properly maintained.

Store personal protective equipment in a clean place, away from the work area.

Never eat, drink or smoke during use. Remove and wash contaminated clothing before re-using. Ensure that there is adequate ventilation, especially in confined areas.

- Eye / face protection

Avoid contact with eyes.

- Hand protection

Wear suitable protective gloves in the event of prolonged or repeated skin contact.

Type of gloves recommended :

- Natural latex
- Nitrile rubber (butadiene-acrylonitrile copolymer rubber (NBR))
- PVC (polyvinyl chloride)
- Butyl Rubber (isobutylene-isoprene copolymer)

- Body protection

Work clothing worn by personnel shall be laundered regularly.

After contact with the product, all parts of the body that have been soiled must be washed.

SECTION 9 : PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES
9.1. Information on basic physical and chemical properties
General information :

Physical state :	Viscous liquid.
------------------	-----------------

Important health, safety and environmental information

pH :	Not stated.
	Neutral.

Figura B-36 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 3 de 5). Adaptado de [43]

SAFETY DATA SHEET (REGULATION (EC) n° 1907/2006 - REACH) Version 1.5 (28-07-2015) - Page 4/5
DIAMOND NET - STARC.003

Flash point interval :	Not relevant.
Vapour pressure (50°C) :	Not relevant.
Density :	< 1
Water solubility :	Dilutable.

9.2. Other information

No data available.

SECTION 10 : STABILITY AND REACTIVITY

10.1. Reactivity

No data available.

10.2. Chemical stability

This mixture is stable under the recommended handling and storage conditions in section 7.

10.3. Possibility of hazardous reactions

No data available.

10.4. Conditions to avoid

Avoid :

- frost

10.5. Incompatible materials

No data available.

10.6. Hazardous decomposition products

The thermal decomposition may release/form :

- carbon monoxide (CO)

- carbon dioxide (CO₂)

SECTION 11 : TOXICOLOGICAL INFORMATION

11.1. Information on toxicological effects

No data available.

11.1.1. Substances

No toxicological data available for the substances.

11.1.2. Mixture

No toxicological data available for the mixture.

SECTION 12 : ECOLOGICAL INFORMATION

12.1. Toxicity

12.1.2. Mixtures

No aquatic toxicity data available for the mixture.

12.2. Persistence and degradability

No data available.

12.3. Bioaccumulative potential

No data available.

12.4. Mobility in soil

No data available.

12.5. Results of PBT and vPvB assessment

No data available.

12.6. Other adverse effects

No data available.

German regulations concerning the classification of hazards for water (WGK) :

WGK 1 (VwVwS vom 27/07/2005, KBws) : Slightly hazardous for water.

SECTION 13 : DISPOSAL CONSIDERATIONS

Proper waste management of the mixture and/or its container must be determined in accordance with Directive 2008/98/EC.

13.1. Waste treatment methods

Do not pour into drains or waterways.

Waste :

Waste management is carried out without endangering human health, without harming the environment and, in particular without risk to water, air,

Figura B-37 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 4 de 5). Adaptado de [43]

soil, plants or animals.

Recycle or dispose of waste in compliance with current legislation, preferably via a certified collector or company.

Do not contaminate the ground or water with waste, do not dispose of waste into the environment.

Soiled packaging :

Empty container completely. Keep label(s) on container.

Give to a certified disposal contractor.

SECTION 14 : TRANSPORT INFORMATION

Exempt from transport classification and labelling.

Transport product in compliance with provisions of the ADR for road, RID for rail, IMDG for sea and ICAO/IATA for air transport (ADR 2015 - IMDG 2014 - ICAO/IATA 2015).

SECTION 15 : REGULATORY INFORMATION

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

- Classification and labelling information included in section 2:

The following regulations have been used:

- Regulation EC 1272/2008 modified by regulation EC 618/2012

- EU Regulation No. 1272/2008 amended by EU Regulation No. 758/2013.

- Container information:

No data available.

- Particular provisions :

No data available.

- German regulations concerning the classification of hazards for water (WGK) :

WGK 1 (VwVwS vom 27/07/2005, KBws) : Slightly hazardous for water.

- Swiss ordinance on the incentive tax on volatile organic compounds :

67-63-0

propane-2-ol (alcool isopropylique)

5989-27-5

D-limonène ([R]-p-mentha-1,8-diene)

15.2. Chemical safety assessment

No data available.

SECTION 16 : OTHER INFORMATION

Since the user's working conditions are not known by us, the information supplied on this safety data sheet is based on our current level of knowledge and on national and community regulations.

The mixture must not be used for other uses than those specified in section 1 without having first obtained written handling instructions.

It is at all times the responsibility of the user to take all necessary measures to comply with legal requirements and local regulations.

The information in this safety data sheet must be regarded as a description of the safety requirements relating to the mixture and not as a guarantee of the properties thereof.

Wording of the phrases mentioned in section 3 :

H225	Highly flammable liquid and vapour.
H226	Flammable liquid and vapour.
H315	Causes skin irritation.
H317	May cause an allergic skin reaction.
H319	Causes serious eye irritation.
H336	May cause drowsiness or dizziness.
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Abbreviations :

ADR : European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by Road.

IMDG : International Maritime Dangerous Goods.

IATA : International Air Transport Association.

ICAO : International Civil Aviation Organisation

RID : Regulations concerning the International carriage of Dangerous goods by rail.

WGK : Wassergefährdungsklasse (Water Hazard Class).

Figura B-38 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Net® (Página 5 de 5). Adaptado de [43]

B.2 Diamond Tropical®

i) Ficha técnica da formulação de lavagem Diamond Tropical®



STAR C
DETAILING AUTO

210 Route Nationale 6
CS 60009
69720 SAINT BONNET DE MURE
Tél. : 04 72 93 33 04
Fax. : 04 78 49 43 72
E.mail : contact@starc.fr

DIAMOND® TROPICAL

	Gamme	Saisonnier
	Etiquetage	Non concerné. Ce mélange ne présente pas de danger physique.
	Symbole	
Classification UN		
Protection individuelle		

Avec sa couleur verte et son parfum exotique banane le DIAMOND® TROPICAL est la solution au lavage en plein soleil. Sa formule innovante permet de nettoyer la carrosserie même très chaude, sans rayer et sans trace. Il donne un nettoyage impeccable et une brillance étonnante au véhicule. Il est sans danger pour tous les matériaux : laqués, plaqués, verres, caoutchouc. Il agit avec un effet antistatique. Ce produit est sans dissolvant, biodégradable, non combustible et non volatil.

DIAMOND® TROPICAL nettoie, fait briller et protège la carrosserie d'un véhicule grâce à son film protecteur. Il s'agit d'un produit 3 en 1 qui laisse un effet miroir. Il est idéal pour les carrosseries récentes et peu micro rayées.

Essuyer toujours avec une microfibre propre et de qualité professionnelle.

Ce produit est fabriqué sous la norme ISO 9001. Il bénéficie également du LABEL ECO LSE car il répond à des critères stricts concernant l'impact sur l'environnement :

- Réduction de l'utilisation de l'eau
- Limitation des déchets
- Protection des sols
- Protection de la couche d'ozone


Application	Conservation
<ul style="list-style-type: none"> Vaporiser une petite surface du véhicule, Nettoyer en frottant en geste circulaire avec une microfibre, Lustrer avec une autre microfibre sèche. 	<ul style="list-style-type: none"> Bidon fermé à l'abri du gel, au sec : 3 ans Bidon ouvert : 1 an
Conditionnement	Code article
500 ml (pulvérisateur)	10110500
2 litres (bidon)	10110002
5 litres (bidon)	10110005
30 litres (jerrican)	10110030

FICHE TECHNIQUE – STARC EUROPE – MAI 2018

Figura B-39 - Digitalização da ficha técnica do detergente Diamond Tropical®. Adaptado de [43]

ii) Ficha de segurança da formulação de lavagem Diamond Tropical®

SAFETY DATA SHEET (REGULATION (EC) n° 1907/2006 - REACH) DIAMOND TROPICAL - STARC.003C	Version 1.2 (15-10-2014) - Page 1/6
---	-------------------------------------



SAFETY DATA SHEET

(REACH regulation (EC) n° 1907/2006 - n° 453/2010)

SECTION 1 : IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

1.1. Product identifier
 Product name : DIAMOND TROPICAL
 Product code : STARC.003C

1.2. Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against
 Waterless bodywork washing product.

1.3. Details of the supplier of the safety data sheet
 Registered company name : STARC.
 Address : 210, route Nationale 6.69720 ST BONNET DE MURE France.
 Telephone : +33 (0)4 72 93 33 04. Fax : +33 (0)4 78 49 43 72.
 Email : contact@starc.fr
 http://www.starceurope.fr

1.4. Emergency telephone number : +33 (0)1 45 42 59 59.
 Association/Organisation : INRS / ORFILA http://www.centres-antipoison.net.

SECTION 2 : HAZARDS IDENTIFICATION

2.1. Classification of the substance or mixture
 In compliance with EC regulation No. 1272/2008 and its amendments.
 This mixture does not present a physical hazard. Refer to the recommendations regarding the other products present on the site.
 This mixture does not present a health hazard with the exception of possible occupational exposure thresholds (see paragraphs 3 and 8).
 This mixture does not present an environmental hazard. No known or foreseeable environmental damage under standard conditions of use.
 In compliance with directives 67/548/EEC, 1999/45/EC and their amendments.
 This mixture does not present a physical hazard. Refer to the recommendations regarding the other products present on the site.
 This mixture does not present a health hazard with the exception of possible occupational exposure thresholds (see paragraphs 3 and 8).
 This mixture does not present an environmental hazard. No known or foreseeable environmental damage under standard conditions of use.

2.2. Label elements
 In compliance with EC regulation No. 1272/2008 and its amendments.
 No labelling requirements for this mixture.

2.3. Other hazards
 The mixture does not contain substances classified as 'Substances of Very High Concern' (SVHC) >= 0.1% published by the European Chemicals Agency (ECHA) under article 57 of REACH: <http://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>
 The mixture satisfies neither the PBT nor the vPvB criteria for mixtures in accordance with annexe XIII of the REACH regulations EC 1907/2006.

SECTION 3 : COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2. Mixtures
 Composition :

Identification	(EC) 1272/2008	67/548/EEC	Note	%
INDEX: 603-117-00-0	GHS02, GHS07	Xi, F	[1]	0 <= x % < 1
CAS: 67-63-0	Dgr	Xi; R36		
EC: 200-661-7	Flam. Liq. 2, H225	F; R11		
REACH: 01-2119457558-25	Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H336	R67		
PROPAN-2-OL				
INDEX: 601-029-00-7	GHS02, GHS07, GHS09	Xi, N	[1]	0 <= x % < 1
CAS: 5989-27-5	Wng	Xi; R38-R43		
EC: 227-813-5	Flam. Liq. 3, H226 Skin Irrit. 2, H315	N; R50/53 R10		
D-LIMONENE	Skin Sens. 1, H317 Aquatic Acute 1, H400			

Made under licence of European Label System, Software of INFODYNE (<http://www.infodyne.fr>)

Figura B-40 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 1 de 6). Adaptado de [43]

	M Acute = 1 Aquatic Chronic 1, H410 M Chronic = 1			
--	--	--	--	--

Information on ingredients :

[1] Substance for which maximum workplace exposure limits are available.

SECTION 4 : FIRST AID MEASURES

As a general rule, in case of doubt or if symptoms persist, always call a doctor.
NEVER induce swallowing by an unconscious person.

4.1. Description of first aid measures

In the event of swallowing :

Seek medical attention, showing the label.

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

No data available.

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available.

SECTION 5 : FIREFIGHTING MEASURES

Non-flammable.

5.1. Extinguishing media

No data available.

5.2. Special hazards arising from the substance or mixture

A fire will often produce a thick black smoke. Exposure to decomposition products may be hazardous to health.

Do not breathe in smoke.

In the event of a fire, the following may be formed :

- carbon monoxide (CO)

- carbon dioxide (CO₂)

5.3. Advice for firefighters

No data available.

SECTION 6 : ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

6.1. Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Consult the safety measures listed under headings 7 and 8.

For first aid worker

First aid workers will be equipped with suitable personal protective equipment (See section 8).

6.2. Environmental precautions

Contain and control the leaks or spills with non-combustible absorbent materials such as sand, earth, vermiculite, diatomaceous earth in drums for waste disposal.

Prevent any material from entering drains or waterways.

6.3. Methods and material for containment and cleaning up

Clean preferably with a detergent, do not use solvents.

6.4. Reference to other sections

No data available.

SECTION 7 : HANDLING AND STORAGE

Requirements relating to storage premises apply to all facilities where the mixture is handled.

7.1. Precautions for safe handling

Always wash hands after handling.

Fire prevention :

Prevent access by unauthorised personnel.

Recommended equipment and procedures :

For personal protection, see section 8.

Observe precautions stated on label and also industrial safety regulations.

Figura B-41 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 2 de 6). Adaptado de [43]

Prohibited equipment and procedures :

No smoking, eating or drinking in areas where the mixture is used.

7.2. Conditions for safe storage, including any incompatibilities

No data available.

Packaging

Always keep in packaging made of an identical material to the original.

7.3. Specific end use(s)

No data available.

SECTION 8 : EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION
8.1. Control parameters
Occupational exposure limits :

- ACGIH TLV (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Threshold Limit Values, 2010) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	200 ppm	400 ppm	-	-	-

- Germany - AGW (BAuA - TRGS 900, 21/06/2010) :

CAS	VME :	VME :	Excess	Notes
67-63-0	200 ml/m3	500 mg/m3	2(II)	DFG, Y

- Belgium (Order of 19/05/2009, 2010) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	400 ppm	500 ppm	-	-	-

- France (INRS - ED984 :2008) :

CAS	VME-ppm :	VME-mg/m3 :	VLE-ppm :	VLE-mg/m3 :	Notes :	TMP No :
67-63-0	-	-	400	980	-	84

- UK / WEL (Workplace exposure limits, EH40/2005, 2007) :

CAS	TWA :	STEL :	Ceiling :	Definition :	Criteria :
67-63-0	400 ppm	500 ppm	-	-	-

- Switzerland (SUVA 2009) :

CAS	VME-mg/m3 :	VME-ppm :	VLE-mg/m3 :	VLE-ppm :	Temps :	RSB :
67-63-0	500	200	1000	400	4x15	B
5989-27-5	110	20	220	40	4x15	S

8.2. Exposure controls
Personal protection measures, such as personal protective equipment

Pictogram(s) indicating the obligation of wearing personal protective equipment (PPE) :



Use personal protective equipment that is clean and has been properly maintained.

Store personal protective equipment in a clean place, away from the work area.

Never eat, drink or smoke during use. Remove and wash contaminated clothing before re-using. Ensure that there is adequate ventilation, especially in confined areas.

- Eye / face protection

Avoid contact with eyes.

- Hand protection

Wear suitable protective gloves in the event of prolonged or repeated skin contact.

Type of gloves recommended :

- Natural latex
- Nitrile rubber (butadiene-acrylonitrile copolymer rubber (NBR))
- PVC (polyvinyl chloride)
- Butyl Rubber (isobutylene-isoprene copolymer)

- Body protection

Work clothing worn by personnel shall be laundered regularly.

After contact with the product, all parts of the body that have been soiled must be washed.

SECTION 9 : PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES
9.1. Information on basic physical and chemical properties
General information :

Figura B-42 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 3 de 6). Adaptado de [43]

SAFETY DATA SHEET (REGULATION (EC) n° 1907/2006 - REACH) Version 1.2 (15-10-2014) - Page 4/6
DIAMOND TROPICAL - STARC.003C

Physical state :	Viscous liquid.
Important health, safety and environmental information	
pH :	Not stated.
	Neutral.
Flash point interval :	Not relevant.
Vapour pressure (50°C) :	Not relevant.
Density :	< 1
Water solubility :	Dilutable.

9.2. Other information

No data available.

SECTION 10 : STABILITY AND REACTIVITY

10.1. Reactivity

No data available.

10.2. Chemical stability

This mixture is stable under the recommended handling and storage conditions in section 7.

10.3. Possibility of hazardous reactions

No data available.

10.4. Conditions to avoid

Avoid :

- frost

10.5. Incompatible materials

No data available.

10.6. Hazardous decomposition products

The thermal decomposition may release/form :

- carbon monoxide (CO)
- carbon dioxide (CO₂)

SECTION 11 : TOXICOLOGICAL INFORMATION

11.1. Information on toxicological effects

No data available.

11.1.1. Substances

No toxicological data available for the substances.

11.1.2. Mixture

No toxicological data available for the mixture.

SECTION 12 : ECOLOGICAL INFORMATION

12.1. Toxicity

12.1.2. Mixtures

No aquatic toxicity data available for the mixture.

12.2. Persistence and degradability

No data available.

12.3. Bioaccumulative potential

No data available.

12.4. Mobility in soil

No data available.

12.5. Results of PBT and vPvB assessment

No data available.

12.6. Other adverse effects

No data available.

German regulations concerning the classification of hazards for water (WGK) :

WGK 1 (VwVwS vom 27/07/2005, KBws) : Slightly hazardous for water.

SECTION 13 : DISPOSAL CONSIDERATIONS

Proper waste management of the mixture and/or its container must be determined in accordance with Directive 2008/98/EC.

Figura B-43 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 4 de 6). 0Adaptado de [43]

13.1. Waste treatment methods

Do not pour into drains or waterways.

Waste :

Waste management is carried out without endangering human health, without harming the environment and, in particular without risk to water, air, soil, plants or animals.

Recycle or dispose of waste in compliance with current legislation, preferably via a certified collector or company.

Do not contaminate the ground or water with waste, do not dispose of waste into the environment.

Soiled packaging :

Empty container completely. Keep label(s) on container.

Give to a certified disposal contractor.

SECTION 14 : TRANSPORT INFORMATION

Exempt from transport classification and labelling.

Transport product in compliance with provisions of the ADR for road, RID for rail, IMDG for sea and ICAO/IATA for air transport (ADR 2013 - IMDG 2012 - ICAO/IATA 2014).

SECTION 15 : REGULATORY INFORMATION

15.1. Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

- Classification and labelling information included in section 2:

The following regulations have been used:

- Directive 67/548/EEC and its adaptations

- Directive 1999/45/EC and its adaptations

- Regulation EC 1272/2008 modified by regulation EC 618/2012

- EU Regulation No. 1272/2008 amended by EU Regulation No. 758/2013.

- Container information:

No data available.

- Particular provisions :

No data available.

- German regulations concerning the classification of hazards for water (WGK) :

WGK 1 (VwVwS vom 27/07/2005, KBws) : Slightly hazardous for water.

- Swiss ordinance on the incentive tax on volatile organic compounds :

67-63-0

propane-2-ol (alcool isopropylique)

5989-27-5

D-limonène ([R]-p-mentha-1,8-diene)

15.2. Chemical safety assessment

No data available.

SECTION 16 : OTHER INFORMATION

Since the user's working conditions are not known by us, the information supplied on this safety data sheet is based on our current level of knowledge and on national and community regulations.

The mixture must not be used for other uses than those specified in section 1 without having first obtained written handling instructions.

It is at all times the responsibility of the user to take all necessary measures to comply with legal requirements and local regulations.

The information in this safety data sheet must be regarded as a description of the safety requirements relating to the mixture and not as a guarantee of the properties thereof.

In compliance with directives 67/548/EEC, 1999/45/EC and their amendments.

No labelling requirements for this mixture.

Title for H, EUH and R indications mentioned in section 3 :

H225	Highly flammable liquid and vapour.
H226	Flammable liquid and vapour.
H315	Causes skin irritation.
H317	May cause an allergic skin reaction.
H319	Causes serious eye irritation.
H336	May cause drowsiness or dizziness.
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
R 10	Flammable.
R 11	Highly flammable.
R 36	Irritating to eyes.
R 38	Irritating to skin.

Figura B-44 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 5 de 6). Adaptado de [43]

SAFETY DATA SHEET (REGULATION (EC) n° 1907/2006 - REACH)
DIAMOND TROPICAL - STARC.003C

Version 1.2 (15-10-2014) - Page 6/6

R 43	May cause sensitisation by skin contact.
R 50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
R 67	Vapours may cause drowsiness and dizziness.

Abbreviations :

ADR : European agreement concerning the international carriage of dangerous goods by Road.

IMDG : International Maritime Dangerous Goods.

IATA : International Air Transport Association.

ICAO : International Civil Aviation Organisation

RID : Regulations concerning the International carriage of Dangerous goods by rail.

WGK : Wassergefährdungsklasse (Water Hazard Class).

Made under licence of European Label System, Software of INFODYNE (<http://www.infodyne.fr>)

Figura B-45 - Digitalização da ficha de segurança do detergente Diamond Tropical® (Página 6 de 6). Adaptado de [43]

Anexo C - Ensaio de pH

A caracterização do pH das amostras sintetizadas foi realizada com base em ensaios através de uma sonda de pH de eletrodo de vidro combinado e um medidor de pH. A tabela C-1 contempla o conjunto de determinações realizadas para as amostras (concentradas e diluídas) dos detergentes atualmente utilizados na *EcoCarWash*, assim como os respectivos valores médios.

Tabela C-15 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente atualmente utilizadas pela EcoCarWash (concentradas e diluídas) com indicação dos respectivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
Diamond Blue®	1	5,04	4,97
	2	5,00	
	3	4,92	
	4	4,92	
	5	4,96	
Diamond Tropical	1	5,58	5,59
	2	5,57	
	3	5,60	
	4	5,58	
	5	5,61	
Diamond Blue® (Diluído 10x)	1	4,60	4,73
	2	4,66	
	3	5,71	
	4	4,82	
	5	4,87	
Diamond Tropical® (Diluído 10x)	1	5,67	5,77
	2	6,76	
	3	5,75	
	4	5,84	
	5	5,82	

A tabela C-2 apresenta os valores das amostras com trietanolamina no formato concentrado, indicando ainda os valores médios.



Tabela C-16 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com trietanolamina a 10% (concentradas) com indicação dos respetivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
A_2	1	9,43	9,42
	2	9,43	
	3	9,42	
	4	9,42	
	5	9,41	
A_3	1	9,29	9,29
	2	9,29	
	3	9,29	
	4	9,30	
	5	9,27	
A_4	1	9,30	9,30
	2	9,31	
	3	9,31	
	4	9,30	
	5	9,28	
A_5	1	9,15	9,21
	2	9,22	
	3	9,22	
	4	9,23	
	5	9,22	
B	1	9,14	9,15
	2	9,15	
	3	9,16	
	4	9,15	
	5	9,16	

A tabela C-3 apresenta os valores das amostras com trietanolamina no formato diluído, indicando ainda os valores médios.

Tabela C-17 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com trietanolamina a 10% (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
A_2	1	8,99	9,21
	2	9,17	
	3	9,25	
	4	9,29	
	5	9,35	
A_3	1	9,18	9,14
	2	9,13	
	3	9,13	
	4	9,12	
	5	9,12	
A_4	1	9,28	9,25
	2	9,23	
	3	9,24	
	4	9,25	
	5	9,25	
A_5	1	9,22	9,17
	2	9,23	
	3	9,12	
	4	9,09	
	5	9,21	
B	1	8,99	9,01
	2	9,10	
	3	8,97	
	4	8,95	
	5	9,04	

A tabela C-4 apresenta os valores das amostras com hidróxido de sódio (NaOH) no formato concentrado, indicando ainda os valores médios.

Tabela C-18 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio a 10% (concentradas) com indicação dos respetivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
A_2_NaOH	1	4,4	4,40
	2	4,38	
	3	4,42	
	4	4,41	
	5	4,41	
A_3_NaOH	1	4,36	4,30
	2	4,37	
	3	4,27	
	4	4,28	
	5	4,22	
A_4_NaOH	1	4,13	4,11
	2	4,13	
	3	4,08	
	4	4,1	
	5	4,09	
A_5_NaOH	1	4,49	4,44
	2	4,42	
	3	4,48	
	4	4,38	
	5	4,41	
B_NaOH	1	4,52	4,50
	2	4,51	
	3	4,49	
	4	4,5	
	5	4,49	

A tabela C-5 contempla os valores das amostras com incorporação de hidróxido de sódio no formato diluído, indicando ainda os valores médios.

Tabela C-19 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio a 10% (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
A_2_NaOH	1	5,21	5,28
	2	5,28	
	3	5,29	
	4	5,29	
	5	5,31	
A_3_NaOH	1	5,33	5,35
	2	5,34	
	3	5,37	
	4	5,34	
	5	5,36	
A_4_NaOH	1	5,12	5,14
	2	5,11	
	3	5,14	
	4	5,18	
	5	5,16	
A_5_NaOH	1	4,85	4,86
	2	4,87	
	3	4,9	
	4	4,83	
	5	4,83	
B_NaOH	1	5,65	5,66
	2	5,67	
	3	5,65	
	4	5,67	
	5	5,65	

A tabela C-6 contempla os valores das amostras com incorporação de hidróxido de sódio diretamente no volume de água a adicionar. Os resultados indicados correspondem às amostras diluídas a 10x e indicam ainda os valores médios.



Tabela C-20 - Resultados de medição de pH para as formulações de detergente com hidróxido de sódio dissolvido diretamente no volume de água (diluídas) com indicação dos respetivos valores médios.

Amostra	Ensaio	pH	\bar{X}
A_2_NaOH (2)	1	4,41	4,41
	2	4,43	
	3	4,40	
	4	4,39	
	5	4,43	
A_5_NaOH (2)	1	4,31	4,25
	2	4,30	
	3	4,16	
	4	4,21	
	5	4,26	

Anexo D - Ensaios de Densidade por Picnometria

As medições de densidade das amostras em estudo foram realizadas com base na técnica de picnometria de líquidos. Assim sendo, foi necessário determinar o volume rigoroso do picnómetro em estudo (todas as análises foram realizadas com recurso ao mesmo equipamento, ainda que em diferentes datas). Para este efeito, foi medida a massa do picnómetro vazio e consequentemente com água, obtendo-se a massa de composto pela diferença (Δm). Os resultados obtidos encontram-se sítos na tabela D-1.

Tabela D-21 - Resultados dos ensaios de pesagem do picnómetro vazio e com água e respetivos valores médios.

Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	\bar{X} (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	Δm (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)
1	17,1277	17,1252	42,3033	42,3031	25,1756	25,1779
2	17,1283		42,3033		25,1750	
3	17,1237		42,3031		25,1794	
4	17,1236		42,3031		25,1795	
5	17,1225		42,3026		25,1801	

Para que se possa saber exatamente qual o volume de água (e consequentemente a capacidade) do picnómetro, é necessário recorrer a fontes da literatura para saber qual a massa volúmica deste composto à temperatura de ensaio. O laboratório do CIETI encontra-se climatizado para os 22,0 °C - como tal, foi esta a temperatura escolhida para consulta do valor da massa volúmica da água. Sabendo que a massa volúmica a esta temperatura é de 997,770 kg/m³ [49], pode então ser calculado o valor mais provável do volume do picnómetro, conforme indicado na equação D-1:

$$V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} = \frac{25,1779 \text{ g}}{997,770 \text{ g/cm}^3} \Leftrightarrow V_{\text{água}} = 25,2342 \text{ cm}^3 \quad \text{Equação D-1}$$

Assim, o volume de água determinado corresponde à capacidade do picnómetro utilizado (em cm³ ou mL).

Seguidamente foram realizadas novas medições da massa do picnómetro vazio e com os detergentes em estudo, tendo-se obtido a massa de amostra pela diferença. Utilizando o valor do volume anteriormente calculado é possível obter a massa volúmica média de cada amostra de detergentes. A tabela D-2 contempla o conjunto de medições realizadas para as amostras de detergentes da *EcoCarWash* (concentradas e diluídas) e os valores de massa volúmica calculados com uma adaptação da equação D-1.

Tabela D-22 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes da EcoCarWash (concentrados e diluídos) e respetivas massas volúmicas

Amostra	Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)	ρ (g/cm ³)
Diamond Blue®	1	17,1185	42,2198	42,2233	25,1048	0,9949
	2		42,2192			
	3		42,2193			
	4		42,2193			
	5		42,2388			
Diamond Tropical®	1	17,1179	42,2066	42,2064	25,0885	0,9942
	2		42,2066			
	3		42,2064			
	4		42,2062			
	5		42,2063			
Diamond Blue® (Diluído 10x)	1	17,1256	42,2396	42,2355	25,1099	0,9951
	2		42,2350			
	3		42,2346			
	4		42,2343			
	5		42,2339			
Diamond Tropical® (Diluído 10x)	1	17,1326	42,2278	42,2274	25,0948	0,9945
	2		42,2277			
	3		42,2277			
	4		42,2272			
	5		42,2268			

A tabela D-3 indica os resultados das amostras de detergente sintetizadas no CIETI no formato diluído e respetivo cálculo da massa volúmica.

Tabela D-23 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes sintetizados no CIETI (concentrados) e respetivas massas volúmicas

Amostra	Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)	ρ (g/cm ³)
A_2	1	17,1169	39,7161	39,7148	22,5979	0,8955
	2		39,7143			
	3		39,7135			
	4		39,7132			
	5		39,7161			
A_3	1	17,1173	39,6655	39,6649	22,5476	0,8935
	2		39,6651			
	3		39,6651			
	4		39,6646			
	5		39,6643			
A_4	1	17,1200	39,7099	39,7095	22,5895	0,8952
	2		39,7096			
	3		39,7093			
	4		39,7094			
	5		39,7092			
A_5	1	17,1220	39,8115	39,8103	22,6883	0,8991
	2		39,8111			
	3		39,8109			
	4		39,8103			
	5		39,8076			
B	1	17,1171	40,3428	40,3422	23,2251	0,9204
	2		40,3424			
	3		40,3420			
	4		40,3418			
	5		40,3420			

A tabela D-4 contempla os resultados das pesagens e da massa volúmica de cada amostra dos detergentes sintetizados já diluídos a 10 vezes.

Tabela D-24 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes sintetizados no CIETI (diluídos) e respetivas massas volúmicas

Amostra	Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)	ρ (g/cm ³)
A_2 (Diluído 10x)	1	17,1251	42,1325	42,2274	25,0948	0,9908
	2		42,1275			
	3		42,1265			
	4		42,1262			
	5		42,1260			
A_3* (Diluído 10x)	1	17,12	42,0914	42,0900	24,9651	0,9893
	2		42,0909			
	3		42,0897			
	4		42,0891			
	5		42,0890			
A_4 (Diluído 10x)	1	17,1253	42,1108	42,1094	24,9841	0,9901
	2		42,1105			
	3		42,1090			
	4		42,1087			
	5		42,1081			
A_5 (Diluído 10x)	1	17,1252	41,9613	41,9609	24,8357	0,9842
	2		41,9613			
	3		41,9607			
	4		41,9609			
	5		41,9605			
B (Diluído 10x)	1	17,1252	42,2516	42,2509	25,1257	0,9957
	2		42,2513			
	3		42,2509			
	4		42,2508			
	5		42,2501			

*Nota: os resultados desta amostra foram imediatamente repetidos, dado que a primeira ronda de valores não se enquadrava com o esperado.

A tabela D-5 contempla os resultados referentes às amostras de detergentes com hidróxido de sódio no formato diluído.

Tabela D-25 - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes com hidróxido de sódio (diluídos) e respetivas massas volúmicas

Amostra	Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)	ρ (g/cm ³)
A_2_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1488	42,2046	42,2041	25,0553	0,9903
	2		42,2042			
	3		42,2039			
	4		42,2038			
	5		42,2040			
A_3_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1488	42,1747	42,1744	25,0256	0,9891
	2		42,1746			
	3		42,1743			
	4		42,1745			
	5		42,1740			
A_4_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1488	42,1882	42,1880	25,0392	0,9897
	2		42,1877			
	3		42,1881			
	4		42,1880			
	5		42,1879			
A_5_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1488	42,2086	42,2071	25,0583	0,9904
	2		42,2074			
	3		42,2068			
	4		42,2062			
	5		42,2063			
B_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1488	42,1580	42,1618	25,0130	0,9886
	2		42,1577			
	3		42,1779			
	4		42,1582			
	5		42,1570			

São apresentados na tabela D-6 os resultados referentes às amostras de detergentes com hidróxido de sódio dissolvido diretamente no volume de água das formulações (os valores foram recolhidos para os detergentes diluídos a 10x).

Tabela D-26 - - Resultados dos ensaios de picnometria das amostras de detergentes com hidróxido de sódio dissolvido diretamente no volume de água a adicionar (diluídos) e respetivas massas volúmicas

Amostra	Ensaio	Massa (picnómetro vazio) (g)	Massa (picnómetro com H ₂ O) (g)	\bar{X} (g)	$\bar{X} \Delta m$ (g)	ρ (g/cm ³)
A_2_NaOH (2) (Diluído 10x)	1	17,1561	42,2055	42,2053	25,0492	0,9903
	2		42,2052			
	3		42,2054			
	4		42,2053			
	5		42,2050			
A_5_NaOH (Diluído 10x)	1	17,1561	42,2061	42,2063	25,0502	0,9903
	2		42,2069			
	3		42,2064			
	4		42,2061			
	5		42,2062			

Anexo F - Ensaio de Ângulo de Contacto e Tensão Superficial

F-1 - Ensaio de Ângulo de contacto

As medições de ângulo de contacto das amostras em estudo foram realizadas com recurso ao tensiómetro KSV CAM 101. A tabela F-1 apresenta os resultados obtidos durante a realização destes ensaios com as amostras dos detergentes cedidos pela *EcoCarWash* (diluídos). Os valores marcados com * correspondem aos resultados recolhidos 2 (dois) segundos após a gota contactar com a placa de carroçaria de teste.

*Tabela F-27 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes atualmente utilizados pela EcoCarWash (diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).*

Amostra	Ensaio	$\theta_{\text{esquerdo}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}(^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}}(^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{esquerdo}}^{*} (^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}}^{*} (^{\circ})$
Diamond Blue® (Diluído 10x)	1	*	*	54,83	56,92	*	*	53,62	54,42
	2	55,78	58,83			53,68	55,24		
	3	56,55	55,46			54,85	55,94		
	4	59,77	59,41			56,23	56,35		
	5	53,21	53,96			49,70	50,15		
Diamond Tropical® (Diluído 10x)	1	56,01	56,07	60,63	61,00	57,82	55,7	58,37	58,51
	2	58,71	56,82			52,05	52,04		
	3	63,72	61,68			62,33	59,81		
	4	61,14	62,77			54,67	57,32		
	5	63,58	67,65			64,99	67,68		

*Nota: resultado não considerado

São apresentados seguidamente os resultados para as amostras de detergentes sintetizados no CIETI, nomeadamente os que possuem trietanolamina na sua composição. A tabela F-2 condensa os valores recolhidos.

Tabela F-28 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes preparados no CIETI (com trietanolamina na sua composição e diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).

Amostra	Ensaio	$\theta_{\text{esquerdo}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}(^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}}(^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{esquerdo}}^{*} (^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}}^{*} (^{\circ})$
A_2 (Diluído 10x)	1	52,03	48,87	55,56	56,20	32,70	27,09	54,04	48,08
	2	58,98	60,67			53,59	54,14		
	3	54,7	56,42			78,13	49,85		
	4	53,57	56,26			49,01	50,84		
	5	58,50	58,77			56,77	58,46		
A_3 (Diluído 10x)	1	59,95	61,27	54,32	55,59	61,96	62,41	53,35	54,71
	2	56,33	57,35			54,66	56,31		
	3	53,48	54,93			51,9	53,47		
	4	49,11	49,75			48,07	48,86		
	5	52,72	54,67			50,18	52,51		
A_4 (Diluído 10x)	1	58,03	62,91	61,92	63,26	61,03	61,32	61,56	61,84
	2	61,03	61,32			56,64	57,75		
	3	58,90	58,01			58,50	58,07		
	4	64,61	65,98			64,61	63,98		
	5	67,04	68,09			67,04	68,08		
A_5 (Diluído 10x)	1	53,53	63,63	47,94	48,59	54,46	53,87	57,50	58,02
	2	46,48	46,90			59,57	61,18		
	3	49,77	48,39			61,42	62,36		
	4	43,85	39,81			51,13	50,14		
	5	46,07	44,20			60,91	62,56		
B (Diluído 10x)	1	58,61	57,75	52,76	53,36	55,06	55,57	49,16	50,15
	2	53,58	55,07			50,87	52,14		
	3	49,78	50,86			42,79	43,78		
	4	50,71	50,44			48,72	50,28		
	5	51,13	52,69			48,36	48,96		

São apresentados na tabela F-3 os resultados referentes às amostras com hidróxido de sódio em substituição da trietanolamina.

Tabela F-29 - Resultados dos ensaios de medição dos ângulos de contacto das amostras de detergentes preparados no CIETI (com hidróxido de sódio na sua composição e diluídos). Os valores apresentados correspondem ao tempo de contacto com a placa de testes e 2 (dois) segundos após contacto (marcados com *).

Amostra	Ensaio	$\theta_{\text{esquerdo}}(^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}(^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{esquerdo}}^{*} (^{\circ})$	$\theta_{\text{direito}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{esq}}^{*} (^{\circ})$	$\bar{X}_{\text{dto}}^{*} (^{\circ})$
A_2_NaOH (Diluído 10x)	1	43,97	44,08	42,40	43,19	37,23	39,82	36,44	37,58
	2	43,62	45,22			41,01	41,04		
	3	44,83	46,19			38,72	38,43		
	4	39,36	39,88			36,34	39,29		
	5	40,24	40,57			28,92	29,34		
A_3_NaOH (Diluído 10x)	1	55,31	53,60	46,89	47,25	44,06	44,1	42,11	43,39
	2	46,19	47,77			41,92	44,08		
	3	41,78	42,50			36,13	36,90		
	4	46,58	47,49			45,28	45,94		
	5	44,60	44,90			43,18	45,94		
A_4_NaOH (Diluído 10x)	1	45,23	47,48	46,51	48,37	39,97	43,05	41,75	43,34
	2	35,69	35,04			31,97	29,86		
	3	50,84	52,69			45,94	46,84		
	4	48,67	50,79			45,73	48,25		
	5	52,12	55,85			45,14	48,68		
A_5_NaOH (Diluído 10x)	1	51,78	52,64	47,73	41,27	43,17	43,61	44,03	45,14
	2	49,29	50,38			46,17	48,34		
	3	45,01	47,42			42,72	44,34		
	4	44,75	46,98			41,76	42,41		
	5	47,84	48,95			46,32	47,00		
B_NaOH (Diluído 10x)	1	43,15	43,14	42,39	43,22	39,33	40,01	38,26	39,76
	2	46,69	48,44			37,25	41,03		
	3	44,52	46,20			41,55	42,98		
	4	43,22	43,25			40,80	40,58		
	5	34,35	35,06			32,38	34,19		

F-2 - Ensaio de Tensão Superficial

As medições de tensão superficial das amostras em estudo foram realizadas através da técnica de anel de Du Noüy e leitura assegurada por um dinamómetro de torção Phywe 0,01N. Dado que os volumes de amostras sintetizadas são reduzidos, houve necessidade de adaptar o

procedimento experimental que acompanha a realização destes ensaios. Como tal, a tina de ensaio (onde é colocada a amostra em contacto com o anel) teve o volume de 500 mL e não de 900 mL, como é indicado no procedimento presente no Laboratório de Tecnologias do ISEP. Para que seja possível saber quais os valores de tensão superficial das amostras em estudo, é necessário proceder ao seu cálculo. Como tal, a equação F-1 apresenta a relação entre a força necessária para “arrancar” o anel de Du Noüy do líquido em estudo (F) e a tensão superficial do mesmo, γ . Esta propriedade depende da dimensão do bordo do anel utilizado para os ensaios (L).

$$\gamma = \frac{F}{L} \quad \text{Equação F-1}$$

Para um anel de raio r, o comprimento do bordo pode ser calculado através da equação F-2.

$$L = 2 \text{ rebordos} \times \text{comprimento}_{\text{rebordo}} \Leftrightarrow L = 2 \times 2\pi r \quad \text{Equação F-2}$$

Tendo em conta que o diâmetro do anel em estudo é de 19,50 mm, é possível calcular a dimensão (L) dos rebordos, tal como indicado na equação F-3.

$$L = 2 \times 2 \times \pi \times \frac{19,50 \text{ mm}}{2} \times \frac{1 \text{ mm}}{1 \times 10^{-3} \text{ m}} \Leftrightarrow L = 0,1225 \text{ m} \quad \text{Equação F-3}$$

A tabela F-4 contempla os resultados obtidos para a medição da força tangencial à superfície e respetivo cálculo da tensão superficial das amostras de detergentes da *EcoCarWash*.

Tabela F-30 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes atualmente utilizados na EcoCarWash (diluídos).

Amostra	Ensaio	F (mN)	\bar{X}_F (°)	γ (mN/m)	$\bar{X} \gamma$ (mN/m)
Diamond Blue® (Diluído 10x)	1	5,51	5,39	44,97	44,02
	2	5,30		43,26	
	3	5,39		43,99	
	4	5,38		43,91	
	5	5,39		43,99	
Diamond Tropical® (Diluído 10x)	1	5,89	5,51	48,07	45,00
	2	5,60		45,71	
	3	5,52		45,05	
	4	5,12		41,79	
	5	5,44		44,40	

Seguidamente apresentam-se na tabela F-5 os resultados das medições de tensão superficial das formulações preparadas no CIETI (com trietanolamina na sua composição).

Tabela F-31 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes preparados no CIETI com trietanolamina na sua composição (diluídos).

Amostra	Ensaio	F (mN)	\bar{X}_F (°)	γ (mN/m)	$\bar{X} \gamma$ (mN/m)
A_2 (Diluído 10x)	1	5,07	4,94	41,38	40,30
	2	4,96		40,48	
	3	4,88		39,83	
	4	4,93		40,24	
	5	4,85		39,58	
A_3 (Diluído 10x)	1	5,13	5,12	41,87	41,77
	2	5,19		42,36	
	3	5,19		42,36	
	4	5,00		40,81	
	5	5,08		41,46	
A_4 (Diluído 10x)	1	5,03	4,96	41,05	40,45
	2	5,06		41,30	
	3	4,91		40,07	
	4	4,85		39,58	
	5	4,93		40,24	
A_5 (Diluído 10x)	1	5,19	5,21	42,36	42,54
	2	5,03		41,05	
	3	5,40		44,07	
	4	5,38		43,91	
	5	5,06		41,30	
B (Diluído 10x)	1	7,92	7,81	64,64	63,71
	2	7,49		61,13	
	3	7,33		59,83	
	4	8,49		69,29	
	5	7,80		63,66	

A tabela F-6 condensa o conjunto de resultados das amostras com hidróxido de sódio na sua composição.

Tabela F-32 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial das amostras de detergentes preparados no CIETI com hidróxido de sódio na sua composição (diluídos).

Amostra	Ensaio	F (mN)	\bar{X}_F (°)	γ (mN/m)	$\bar{X} \gamma$ (mN/m)
A_2_NaOH (Diluído 10x)	1	5,41	5,25	44,16	42,83
	2	5,29		43,18	
	3	5,20		42,44	
	4	5,20		42,44	
	5	5,14		41,95	
A_3_NaOH (Diluído 10x)	1	5,40	5,36	44,07	43,78
	2	5,36		43,75	
	3	5,30		43,26	
	4	5,37		43,83	
	5	5,39		43,99	
A_4_NaOH (Diluído 10x)	1	5,62	5,46	45,87	44,55
	2	5,50		44,89	
	3	5,49		44,81	
	4	5,20		42,44	
	5	5,48		44,73	
A_5_NaOH (Diluído 10x)	1	5,50	5,44	44,89	44,42
	2	5,47		44,65	
	3	5,34		43,58	
	4	5,49		44,81	
	5	5,41		44,16	
B_NaOH (Diluído 10x)	1	6,20	6,63	50,60	54,10
	2	6,62		54,03	
	3	6,81		55,58	
	4	6,90		56,32	
	5	6,61		53,95	

Foram ainda realizadas duas rondas de ensaios de modo a estudar o impacto da alteração da tina de ensaios. Assim, foram medidas as forças de tração da superfície com água na tina utilizada para os restantes ensaios (500 mL) e na tina originalmente desenhada para o efeito (900 mL). O conjunto de resultados obtidos encontra-se contemplado na tabela F-7.

Tabela F-33 - Resultados dos ensaios de medição da tensão superficial de água desionizada climatizada a 20,0 °C em duas tinas de ensaio diferentes (500 e 900 mL).

Amostra	Ensaio	F (mN)	\bar{X}_F (°)	γ (mN/m)	$\bar{X} \gamma$ (mN/m)
H₂O (tina pequena, 500 mL)	1	6,5	6,73	53,05	54,95
	2	6,86		55,99	
	3	6,98		56,97	
	4	6,74		55,01	
	5	6,58		53,70	
H₂O (tina normal, 900 mL)	1	9,14	9,15	74,60	74,70
	2	9,15		74,68	
	3	9,16		74,76	
	4	9,15		74,68	
	5	9,16		74,76	

Analisando os dados acima condensados, verifica-se que os desvio face aos valores sites na literatura [71] são de 2,54 % e 24,52% para os ensaios com a tina normal (900 mL) e tina pequena (mL), respetivamente.

Anexo G - Análise Económica e Dimensionamento

G-1 - Mapa de despesas atual da *EcoCarWash*

De forma a ser possível determinar a quantidade de detergente a formular ou comprar, é necessário obter o volume total de detergente despendido no total das operações da *EcoCarWash*. Assim, sabendo que o número de entradas para lavagem é em média 20 000 de veículos anualmente e que o volume de detergente utilizado é de 150 mL por viatura, o consumo total anual de detergente pode ser calculado de acordo com a equação G-1.

$$\text{Consumo total de detergente} = 20\,000 \frac{\text{lavagens}}{\text{ano}} \times 150 \times 10^{-3} \frac{\text{litros}}{\text{lavagem}} = 3\,000 \frac{\text{litros detergente}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-1}$$

Após compra, a *EcoCarWash* procede à diluição dos produtos adquiridos num fator de 10x - deste modo, sabe-se através da equação G-2 qual a quantidade de detergente concentrado a adquirir:

$$\text{Consumo de detergente concentrado} = 3\,000 \frac{\text{litros detergente}}{\text{ano}} \div 10 = 300 \frac{\text{litros detergente}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-2}$$

De acordo com os dados do estudo anteriormente realizado [43], a *EcoCarWash* obtém os seus reagentes concentrados em *jerrycans* de 5 L, tendo cada unidade o custo de 60€ (dados de 2020). Atualizando os dados de acordo com o índice de preços ao consumidor para o final de 2021, verifica-se que o valor total ascende a 60,76€. Este montante equivale a um preço unitário de 12,15 €/L de detergente concentrado - a equação G-3 permite verificar qual o custo total anual para a aquisição do detergente consumido nas atividades da empresa.

$$\text{Custo de compra} = 300 \frac{\text{litros detergente}}{\text{ano}} \times 12,15 \frac{\text{€}}{\text{litro}} = 3\,645 \frac{\text{€}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-3}$$

De modo a poder proceder à diluição das matérias-primas, é necessário consumir água proveniente da rede de abastecimento público. Utilizando os dados do tarifário das Águas de Vila

Nova de Gaia para 2022 [83], verifica-se que o dispêndio total de água e respetivo custo podem ser calculados através das equações G-4 e G-5, respetivamente.

$$\text{Consumo de água (L/ano)} = 3\,000 - 300 = 2\,700 \frac{\text{L H}_2\text{O}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-4}$$

O custo de consumo de água pode ser calculado através da seguinte equação (engloba o custo do aluguer do contador e a despesa associada ao gasto de água):

$$\text{Custo de consumo de água} = (2\,700 \times 10^{-3}) \times 2,20 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} + 4,50 \frac{\text{€}}{30 \text{ dias}} \times 12 \text{ meses} = 59,94 \frac{\text{€}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-1}$$

A análise económica realizada no âmbito do estudo anterior tem como base a percentagem de formulação que é disponibilizada para venda *online* e, conseqüentemente, a quantidade que se encontra disponível para utilização nos pontos de lavagem. Para efeitos de comparação, este valor (que se trata de uma suposição e não de um dado empírico) será mantido. Desta forma, supõe-se que 75% do detergente diluído é produzido para consumo direto nos pontos de lavagem. De modo a armazenar esta quantidade de produto, é necessário recorrer a *jerry cans* de 5L, sendo que cada um possui um custo unitário de 1,50€. O total de formulação e respetivo custo encontram-se calculados nas equações G-6 e G-7:

$$\text{Total de produto para lavagens (L/ano)} = 3\,000 \times 0,75 = 2\,250 \frac{\text{litros}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-2}$$

O custo de armazenamento do total de produto pode ser obtido pela seguinte equação:

$$\text{Custo total (€/ano)} = 2\,250 \frac{\text{litros}}{\text{ano}} \times 1,50 \frac{\text{€}}{\text{jerry can}} \times \frac{1}{5} \frac{\text{jerry can}}{5 \text{ litros}} = 675 \frac{\text{€}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-3}$$

O custo de armazenamento dos restantes 15% dedicados à venda *online* pode ser calculado através das equações G-8 e G-9. Cada frasco de 500 mL está equipado com um dispersor, tendo o custo de 1,00€ por unidade.

$$\text{Custo total (€/ano)} = 0,25 \times 3\,000 \frac{\text{litros}}{\text{ano}} = 750 \frac{\text{litros}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-8}$$



$$\text{Custo total } (\text{€}/\text{ano}) = 750 \frac{\text{litros}}{\text{ano}} \times \frac{1 \text{ frasco}}{500 \times 10^{-3} \text{ litros}} \times \frac{1,00\text{€}}{1 \text{ frasco}} = 1\,500 \frac{\text{€}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-4}$$

A despesa total associada aos gastos de água pode ser calculada através da equação G-9-1. Estes valores não contemplam os montantes associados a possíveis consumos de energia ou de mão-de-obra de preparação dos detergentes diluídos, sendo que estes se encontram associados a gastos fixos da *EcoCarWash*.

$$\text{Custo total } (\text{€}/\text{ano}) = 3\,645 \frac{\text{€}}{\text{ano}} + 59,94 \frac{\text{€}}{\text{ano}} + 675 \frac{\text{€}}{\text{ano}} + 1\,500 \frac{\text{€}}{\text{ano}} = 5\,879,94 \frac{\text{€}}{\text{ano}} \quad \text{Equação G-5}$$

G-2 - Mapa de despesas do Cenário I - Produção dos concentrados pela *EcoCarWash*

O cenário I assume que a *EcoCarWash* fica responsável pela compra das matérias-primas e respetiva síntese dos produtos na sua forma concentrada. As etapas de diluição e embalagem são comuns aos restantes cenários. Assim sendo, tendo em conta as melhores formulações no que diz respeito aos testes de aplicação (amostras com a nomenclatura A_2 e A_3), apresentam-se as composições mássicas dos detergentes em questão:

- 25% (m/m) de 1-propanol;
- 25% (m/m) de álcool isopropílico;
- 10% (m/m) de (R)-(+)-Limoneno (vulgarmente designado como D-Limoneno);
- 0,5% (m/m) de sal tetrassódico de EDTA;
- 4% (m/m) de lauril sulfato de sódio (formulação A_2) ou 3% (m/m) (formulação A_3);
- 10% (m/m) de trietanolamina;
- 25,5% (m/m) de água

De modo a conseguir calcular as quantidades de reagentes a encomendar, é necessário proceder ao cálculo da massa volúmica da mistura. Dado que cerca de 75% da mesma é composto essencialmente por 1-propanol, álcool isopropílico e água, podem considerar-se estas parcelas

como as principais contribuições para a massa volúmica do detergente concentrado. A equação G-10 contempla a fórmula de cálculo desta propriedade, tendo em conta os valores da tabela G-1.

$$\rho_{mistura} = \frac{0,25}{0,755} \rho_{propanol} + \frac{0,25}{0,755} \rho_{álcool\ isopropílico} + \frac{0,255}{0,755} \rho_{água} \quad \text{Equação G-6}$$

Tabela G-34 - Massas volúmicas dos compostos existentes na mistura em maior percentagem mássica

Composto	Massa volúmica (kg/m ³) a 20 °C	Referência Bibliográfica
1-Propanol	805,3	[87]
Álcool Isopropílico	785	[48]
Água	997,770	[49]

Assim, verifica-se que a massa volúmica resultante da mistura é de 863 kg/m³. Nos cálculos realizados no estudo anterior, o valor mencionado foi de 916 kg/m³. A massa total de detergente concentrado a preparar anualmente pode ser calculada através da equação G-11.

$$m_{mistura} = \rho_{mistura} \times V_{mistura} \quad \text{Equação G-7-1}$$

$$m_{mistura} = 0,863 \frac{kg}{litro} \times 300 \frac{litros}{ano} = 258,9 \frac{kg}{ano} \quad \text{Equação G-8-2}$$

Assim sendo, a massa total de detergente a preparar determina a quantidade mínima de reagentes a adquirir. Para efeitos de cálculo de custo de aquisição dos mesmos, considera-se que toda a quantidade comprada é consequentemente utilizada para preparação das formulações, não existindo qualquer tipo de perdas no processo de mistura. Para efeitos de cálculo dos preços de custo, foi solicitada uma cotação à Laborspirit com base nas massas ou volumes totais necessários. O anexo G-4 apresenta o documento enviado na sequência do pedido.

A) 1-Propanol:

Para saber a massa total de 1-propanol a adquirir, é necessário recorrer à equação G-12, que relaciona a quantidade deste composto com a sua fração mássica na mistura:

$$V_{propanol} = \frac{m_{propanol}}{\rho_{propanol}}, \text{ sendo que } m_{propanol} = x_{propanol} \times m_{mistura} \quad \text{Equação G-9-1}$$

$$V_{propanol} = \frac{0,25 \times 258,9 \text{ kg/ano}}{0,8053 \text{ kg/L}} = 80,4 \text{ L/ano} \quad \text{Equação G-10-2}$$

De acordo com a cotação solicitada à Laborspirit, uma embalagem de 1-propanol de 25,0 L tem o custo de 137,00€. Como tal, o custo unitário é de 5,48€/L. O custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-13.

$$\text{Custo compra}_{propanol} = 80,8 \text{ L/ano} \times 5,48 \text{ €/L} = 440,50 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-11}$$

Apesar do custo indicado na equação acima, a limitação de compra em embalagens de 25,0 L deve ser considerada. Como tal, de forma a acomodar a quantidade necessária, é preciso adquirir quatro embalagens, totalizando assim 100,0 L e o custo final de 548,00 €.

B) Álcool Isopropílico

Tal como calculado acima na equação G-12, a quantidade necessária de álcool isopropílico depende sempre da sua fração mássica. A equação G-14 demonstra os cálculos efetuados para obtenção do volume de álcool; a equação G-15 refere o custo total de compra, tendo por base a cotação fornecida pela Laborspirit:

$$V_{propanol} = \frac{0,25 \times 258,9 \text{ kg/ano}}{0,785 \text{ kg/L}} = 82,5 \text{ L/ano} \quad \text{Equação G-12}$$

De acordo com a cotação solicitada à Laborspirit, uma embalagem de álcool isopropílico de 25,0 L tem o custo de 60,00€. Como tal, o custo unitário é de 2,40€/L. O custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-15.



$$\text{Custo compra}_{\text{álcool isopropílico}} = 82,5 \text{ L/ano} \times 2,40 \text{ €/L} = 198,00 \text{ €/ano}$$

Equação G-13

Apesar do custo mencionado acima, a limitação de compra em embalagens de 25,0 L deve ser considerada. Como tal, de forma a acomodar a quantidade necessária, é preciso adquirir quatro embalagens, totalizando assim 100,0 L e o custo final de 240,00 €.

C) D-Limoneno

A equação G-16 ilustra o cálculo da quantidade total de D-Limoneno a adquirir, tendo por base a massa volúmica descrita no rótulo da embalagem ((R)-(+)-Limoneno, 97%, Thermofischer, Lote 10204366 [84]):

$$V_{D\text{-Limoneno}} = \frac{0,10 \times 258,9 \text{ kg/ano}}{0,841 \text{ kg/L}} = 30,8 \text{ L/ano} \quad \text{Equação G-14}$$

Tendo como referência a cotação solicitada à Laborspirit, cada embalagem de D-Limoneno tem o volume de 1,00L e um subsequente custo unitário de 41,65€. É importante referir que esta será o composto com maior custo na formulação, sendo essencial o estudo de uma alternativa viável (outro composto similar ou compra nouro formato) que possibilite a redução desta parcela. O custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-17.

$$\text{Custo compra}_{D\text{-Limoneno}} = 30,8 \text{ L/ano} \times 41,65 \text{ €/L} = 1282,82 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-15}$$

Verifica-se assim um custo avultado para a compra deste reagente. Ainda assim, a compra deve ser realizada tendo por base a unidade mínima de compra (neste caso, a embalagem de 1,00 L). Assim, de forma a acomodar a quantidade necessária, é preciso adquirir 31 embalagens, totalizando assim 31,00 L e o custo final de 1291,15 €.

D) Sal tetrassódico de EDTA

A equação G-18 demonstra o cálculo da quantidade total de EDTA a comprar aos fornecedores:

$$m_{EDTA} = x_{mistura} \times m_{mistura} = 0,005 \times 258,9 \text{ kg/ano} = 1,3 \text{ kg/ano} \quad \text{Equação G-16}$$

Tendo como referência a cotação solicitada à Laborspirit, cada embalagem de EDTA contém 500 g e respetivo custo unitário de 27,00€. Assim sendo, o custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-18.

$$\text{Custo compra}_{EDTA} = 1,3 \text{ kg/ano} \times 54,00 \text{ €/kg} = 70,20 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-17}$$

Verifica-se que o custo de compra deste reagente é reduzido, quando comparado com os restantes. Ainda assim, a compra deve ser realizada tendo por base a unidade mínima de compra (neste caso, a embalagem de 500g). Assim, de forma a acomodar a quantidade necessária, é preciso adquirir 3 embalagens, totalizando assim 1,50 kg e o custo final de 81,00 €.

E) Laurilsulfato de sódio

A equação G-19 demonstra o cálculo da quantidade total de surfactante a adquirir para a preparação da quantidade total de formulação concentrada (tendo em conta a formulação com maior teor de tensoativo):

$$m_{SLS} = x_{mistura} \times m_{mistura} = 0,04 \times 258,9 \text{ kg/ano} = 10,4 \text{ kg/ano} \quad \text{Equação G-18}$$

Tendo como referência a cotação solicitada à Laborspirit, cada embalagem de SLS contém 1 kg e respetivo custo unitário de 50,00€. Assim sendo, o custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-20.

$$\text{Custo compra}_{SLS} = 10,4 \text{ kg/ano} \times 50,00 \text{ €/L} = 520,00 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-19}$$

Assim como nos sucede no caso dos reagentes anteriormente abordados, a compra do laurel sulfato de sódio deve ser realizada tendo por base a unidade mínima de compra (neste caso, a embalagem de 1 kg). Como tal, é necessária a compra de 11 embalagens, totalizando assim 11,0 kg e o custo final de 550,00 €.

F) Trietanolamina

A equação G-21 ilustra o cálculo da quantidade total de trietanolamina a adquirir, tendo por base a massa volúmica descrita no rótulo da embalagem (Trietanolamina, PA, Carlo Erba):

$$V_{D-Limoneno} = \frac{0,10 \times 258,9 \text{ kg/ano}}{1,12 \text{ kg/L}} = 23,1 \text{ L/ano} \quad \text{Equação G-20}$$

Tendo como referência a cotação solicitada à Laborspirit, cada embalagem de trietanolamina tem o volume de 1,00L e custo unitário de 16,70 €. O custo total de aquisição da quantidade necessária é então dado pela equação G-22.

$$\text{Custo compra}_{\text{trietanolamina}} = 23,1 \text{ L/ano} \times 16,70 \text{ €/L} = 385,77 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-21}$$

Tendo como restrição a compra de acordo com a unidade mínima de compra, é preciso adquirir 24 embalagens, totalizando assim 24,00 L e o custo final de 400,80 €.

G) Água

A água será o componente da formulação com custo desprezável face aos restantes, dada a sua disponibilidade. A equação G-23 ilustra o cálculo da quantidade total de água a adquirir, tendo por base a massa volúmica e respetiva fração mássica no detergente concentrado [49].

$$V_{\text{água}} = \frac{0,255 \times 258,9 \text{ kg/ano}}{0,99770 \text{ kg/L}} = 66,2 \text{ L/ano} \quad \text{Equação G-22}$$

De acordo com o tarifário das Águas de Gaia para 2022, cada m³ de água consumido tem o custo de 2,20€. Como tal, a equação G-24 representa o custo final com o consumo de água para preparação da formulação concentrada:

$$\text{Custo compra}_{\text{H}_2\text{O}} = 66,2 \text{ L/ano} \times \frac{0,001 \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \times 2,20 \text{ €/m}^3 = 0,15 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-23}$$

Conforme referido anteriormente, o custo desta fração do detergente pode ser desprezado, face à ordem de grandeza dos restantes.

Em suma, a equação G-25 sumariza a despesa total com a aquisição dos compostos necessários à formulação do detergente concentrado.

$$\begin{aligned} \sum \text{Custo } (\text{€/ano}) &= 548,00 \text{ €/ano} + 240,00 \text{ €/ano} + 1291,15 \text{ €/ano} \\ &+ 81,00 \text{ €/ano} + 550,00 \text{ €/ano} + 400,80 \text{ €/ano} + 0,15 \text{ €/ano} \\ \sum \text{Custo } (\text{€/ano}) &= 3\,111,10 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-24} \end{aligned}$$

O montante necessário para a compra de todos os reagentes é de 3 111,10€ por ano.

No que diz respeito ao custo associado às diluições, este pode ser calculado com base na quantidade total de água necessária e respetivo aluguer do contador, conforme exemplificado pela equação G-26.

$$\sum \text{Custo } (\text{€/ano}) = \text{Custo}_{\text{Consumo H}_2\text{O}} + \text{Custo}_{\text{Aluguer Contador}} \quad \text{Equação G-25}$$

É possível obter os valores associados às parcelas da equação G-24 pelo tarifário das Águas de Gaia de 2022 [83]. De acordo com o documento sito em Diário de República, os valores de aluguer mensal do contador de menor calibre e custo por m³ de consumo não doméstico são de 4,50 €/mês e 2,20 €/m³, respetivamente. Assim, pode ser calculado o montante total referente ao consumo de água para as diluições do detergente concentrado (Equação G-27):

$$\begin{aligned} \sum \text{Custo } (\text{€/ano}) &= 2,20 \text{ €/m}^3 \times 2\,700 \text{ L} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} + 4,50 \text{ €/mês} \times 12 \text{ meses/ano} \quad \text{Equação G-26-1} \\ \sum \text{Custo } (\text{€/ano}) &= 59,94 \text{ €/ano} \quad \text{Equação G-27-2} \end{aligned}$$

Para calcular os custos associados ao embalamento, é necessário perceber a quantidade de detergente alocada aos serviços de lavagem na *EcoCarWash*. De acordo com dados retirados do estudo anterior [43], a fração de produto final vendido na loja *online* era de 25%. Para efeitos de comparação, manteve-se este valor. Como tal, a equação G-28 demonstra a quantidade total anual (em litros) de detergente consumido nas estações de lavagem.

$$Total\ Detergente\ Consumido\ (L/ano) = \frac{(100-25)\%}{100\%} \times 3\ 000\ L/ano = 2\ 250\ L/ano \quad Equação\ G-28$$

A quantidade de detergente disponibilizada para venda a consumidor final é então de 750 L por ano. O embalamento do produto final toma assim duas formas:

- A) Embalagem (*jerrycan*) de 5,00 L com custo unitário de 1,50 € (rótulo incluído);
- B) Embalagem de 500 mL com dispersor (custo unitário de 1,00 €, rotulagem incluída).

Assim, pode ser calculado a despesa do embalamento do produto final pela equação G-29.

$$\begin{aligned} \sum \text{Custos embalamento } (\text{€/ano}) &= \\ & \left(1,50 \text{ €/embalagem} \times \frac{1 \text{ embalagem}}{5 \text{ L}} \times 2\ 250 \text{ L/ano} \right) + \\ & \left(1,00 \text{ €/embalagem} \times \frac{1 \text{ embalagem}}{0,5 \text{ L}} \times 750 \text{ L/ano} \right) \\ & = 2\ 715 \text{ €/ano} \quad Equação\ G-29 \end{aligned}$$

O cenário apresentado no subcapítulo 4.4.2 como opção I representa a possibilidade da *EcoCarWash* ser responsável pela compra, síntese e diluição do detergente. Para que tal seja possível, há necessidade de cumprir certos requisitos, tais como compra de material e equipamentos adequados às quantidades a produzir.

No que diz respeito aos equipamentos, é necessária a compra ou aluguer de um tanque com agitação mecânica. Os equipamentos devem ser constituídos em materiais adequados às condições operatórias, isto é, devem ser resistentes à corrosão e fricção. Um exemplo seria um tanque de aço inoxidável. Existe uma diversificada panóplia de opções no mercado - contudo, dado a baixa complexidade da operação de mistura, não há necessidade de aquisição de equipamentos com funcionalidades avançadas, como controlo de temperatura e pressão, isolamento, entre outros. O fornecedor escolhido apresenta ainda várias opções dentro do tipo de tanque a adquirir. Estas alternativas têm como principal diferença o volume do equipamento [73]. A opção escolhida no estudo económico realizado em 2020 foi a de 35,00 L - para efeitos de comparação, foi escolhido o mesmo, com um custo de 175,99 € [73]. Outro fator a ponderar para esta escolha é a dificuldade



de adaptação de um agitador mecânico *overhead* com capacidade superior a 40,00 L - as soluções encontradas que cumpriam este requisito tinham valores de compra substancialmente superiores ao equipamento homólogo de 40,00 L [74]. O tanque comprado não se encontra adaptado para a instalação de um agitador mecânico. Como tal, é necessário preparar o tanque para essa funcionalidade - o valor de instalação de isolamento na tampa de alimentação e criação de orifício de entrada do agitador é de 50,64€, montante obtido do estudo anterior e corrigido de acordo com dados do INE para 2021.

O agitador mecânico deve ter capacidade suficiente para acomodar os 35 L do tanque - a solução encontrada tem capacidade até 40 L, 130 W de potência e consegue operar em fluídos com viscosidade até 50 000 mPa/s. O custo de compra é de 737,00 € [74]. Uma restrição da compra deste equipamento é a necessidade de síntese em ciclos - para poder rentabilizar o equipamento, serão realizados ciclos com a capacidade máxima (35 L) até perfazer os 300 litros necessários, totalizando assim 9 ciclos de produção.

Desta forma, o custo total de compra de equipamentos é dado pela equação G-30.

$$\sum \text{Custos equipamento (€)} = 175,99 + 50,64 + 737,00 = 963,63 \text{ €} \quad \text{Equação G-30}$$

Outra necessidade de investimento é a aquisição de material de laboratório, nomeadamente vidraria (gobelés, provetas), balanças analíticas e utensílios de manuseamento, como espátulas. A quantidade a adquirir é reduzida, o que pode contribuir para o aumento do custo unitário de compra. Assim sendo, as compras a realizar são as seguintes:

- a) 1x Balança Analítica (tara máxima adequada);
- b) Gobelés de 1, 2 e 10 L (conforme tabela G-1);
- c) Provetas de 0,5, 1 e 2L (conforme tabela G-2);
- d) 1x espátula para manuseamento de reagentes sólidos.

A balança escolhida para a análise económica adequa-se às massas a medir para cada ciclo de produção. Apesar de existirem alternativas no mercado, esta escolha é realizada com base no custo do equipamento. Para além disso, dada a baixa exigência em termos de precisão, não é necessário

um investimento avultado para a pesagem dos reagentes. Assim, a balança escolhida é a GRAM BCMS-30K-001 [75]. Este equipamento tem tara de 30 000g e precisão de 1g. O custo é de 331,08€.

Quanto aos materiais de laboratório, a Labbox possui algumas soluções de baixo custo. Como tal, dado que não existem temperaturas operatórias elevadas ou condições químicas agressivas, o material pode ser adquirido sem que haja restrições. O material escolhido é fabricado em polimetilpenteno, o que oferece características superiores ao polipropileno em termos de transparência, resistência química e tolerância térmica. Todos os gobelés escolhidos são fabricados de acordo com a ISO 7056:1981 [76].

Os gobelés a comprar devem ter uma gama de volumes que permita a medição de volumes adequado. Assim, serão adquiridas unidades com volumes de 1 000 mL, 2 000 mL e 10 000 mL [76]. Existe ainda uma opção com 5 000 mL cuja compra não foi considerada, dado que é redundante (o volume máximo de 10 000 mL acomoda essa quantidade). A tabela G-1 contém as referências, escala, unidades de compra e respetivo custo [76].

Tabela G-35 - Detalhe dos gobelés a comprar para preparação do detergente concentrado [76].

Referência	Capacidade (mL)	Escala (mL)	Unidades	Preço unitário(€)
BKLX-1K0-003	1 000	50	Pack de 3 unidades	29,37 €
BKLX-2K0-001	2 000	100	3	19,60 €
BKLX-2K0-001	10 000	1 000	1	65,89 €

Tendo em conta as quantidades e preços unitários descritos na tabela G-1 é possível calcular o montante alocado à compra de gobelés. A equação G-31 apresenta o cálculo.

$$\sum \text{Custos Gobelés (€)} = 29,37 + (3 \times 19,60) + 65,89 = 154,06 \text{ €} \quad \text{Equação G-31}$$

As provetas escolhidas são fabricadas em polipropileno e providenciam leituras precisas para os volumes pretendidos. A tabela G-2 contempla as referências, capacidade, escala, unidades de compra e respetivo custo [77].

Tabela G-36 - Detalhe das provetas a comprar para preparação do detergente concentrado [77].

Referência	Capacidade (mL)	Escala (mL)	Unidades	Preço unitário(€)
MCHP-500-004	500	5	Pack de 4 unidades	20,25 €
MCHP-1K0-003	1 000	10	Pack de 3 unidades	26,76 €
MCHP-2K0-002	2 000	20	Pack de 2 unidades	29,43 €

Tendo em conta as quantidades e preços unitários descritos na tabela G-2 é possível calcular o montante alocado à compra de provetas. A equação G-32 apresenta o cálculo.

$$\sum \text{Custos Provetas (€)} = 20,25 + 26,76 + 29,43 = 76,44 \text{ €} \quad \text{Equação G-31}$$

De modo a ser possível manusear os reagentes sólidos, é necessário ainda adquirir uma espátula de laboratório. A solução encontrada é fabricada em aço inoxidável e é vendida em packs de 5 unidades [78]. A referência deste utensílio é SPSS-210-005 e tem o custo de 8,80€/pack.

É possível assim fazer o cálculo do montante necessário à compra do material de laboratório - o cálculo encontra-se descrito na equação G-33.

$$\sum \text{Custos Material Laboratório (€)} = 331,08 + 54,06 + 76,44 + 8,80 = 570,38 \text{ €} \quad \text{Equação G-32}$$

Se for somado o valor retirado da equação G-30, verifica-se que o dispêndio total em equipamentos e material de laboratório é então de 1 534,01€. O carácter único de compra destes equipamentos (salvo necessidade de eventual reposição de material partido ou equipamento danificado/avariado) faz com que seja possível rebater este investimento com a receita gerada no âmbito do negócio da *EcoCarWash*.

De acordo com a legislação sita no Regime de Depreciações e Amortizações compreendida pelo Decreto Regulamentar n.º 25/2009, de 14 de setembro de 2009, tabela I, código 0720, a taxa de amortização na compra de utensílios e materiais de laboratório é de 20% [79]. Como tal, é possível calcular as prestações anuais a realizar - cada parcela totaliza 306,82 €.

A tabela G-3 sumariza o plano de investimento total a realizar no cenário de produção do detergente concentrado pela *EcoCarWash*, sendo que foi considerada uma taxa de amortização de 20% para equipamentos e material de laboratório e um prazo de análise de 60 meses (ou 5 anos). É importante salientar que esta análise não toma em conta despesas fixas como mão-de-obra e

consumo de energia para a preparação dos detergentes - assume-se que estes gastos seriam diluídos no que já deve ser liquidado normalmente pela *EcoCarWash*, fruto da sua atividade comercial.

Tabela G-37 - Plano de investimento da EcoCarWash a 5 anos para o cenário de produção interna do detergente concentrado.

Componente	2022	2023	2024	2025	2025	Total a 5 anos
Matérias-Primas	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	3 111,10 €	15 55,50€
Material e equipamento	306,82 €	306,82 €	306,82 €	306,82 €	306,82 €	1 534,10
Diluições (H₂O)	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	59,94 €	299,70 €
Embalamento	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	2 715 €	13 575,00 €
∑Total	6 192,86€	6 192,86€	6 192,86€	6 192,86€	6 192,86€	30 964,30 €

G-3 - Mapa de despesas do Cenário II - Produção dos concentrados por entidade externa

Na eventualidade da produção ser entregue a uma entidade externa (neste caso, o CIETI), é necessário adquirir os reagentes no mesmo formato do que acontece no cenário I. Assim, esta parcela mantém-se inalterada, custando 3 111,10€ anuais à *EcoCarWash*. Para além disso, é necessário ainda proceder à diluição dos detergentes obtidos pela empresa de *outsourcing* e efetuar o seu embalamento, o que se traduz em despesas de 59,94 €/ano e 2 715 €/ano, respetivamente. No total, os montantes transportados do cenário I totalizam 5 886,04 € anuais.

A produção de detergente através do CIETI tem por base a realização de ciclos nas instalações da organização. Para o tipo de detergente a sintetizar, o custo horário é de 15 €/h¹, montante que engloba despesas de operação e mão-de-obra. Uma das principais restrições é o volume do reator a utilizar - a capacidade é de 20L, o que aumenta o número de ciclos necessários para os 15 ciclos quando comparados com a opção de produção própria. O tempo associado a cada ciclo deve compreender todo o período de quantificação dos reagentes, preparação do reator, corrida no tanque misturador e subsequente lavagem do material utilizado. Como tal, são necessárias cerca de 1,5 a 2 horas para que se possam completar todas estas etapas. A equação G-33 permite obter o custo anual associado à subcontratação do CIETI para a produção do detergente concentrado.

$$\text{Custos Subcontratação CIETI (€/ano)} = 15 \frac{\text{ciclos}}{\text{ano}} \times \frac{2 \text{ h}}{\text{ciclo}} \times \frac{15 \text{ €}}{\text{h}} = 450,00 \text{ €} \quad \text{Equação G-33}$$


No total, o custo de produção do detergente através da subcontratação do CIETI é de 6 336,04 € anuais, o que leva a que o preço do detergente fique nos 2,11 €/L.

¹Cotação fornecida pelo Prof. Dr. Alfredo Crispim Ribeiro.

G-4 - Cotação de compra de detergentes da Laborspirit

Todos os valores de compra de reagentes foram fornecidos pela Laborspirit. O documento abaixo indica a cotação detalhada enviada conforme solicitação nas quantidades necessárias.

Página 1 de 1



LABORSPIRIT, Lda.
 Rua Professor Aires de Sousa, 6 - A
 1600-590
 Lisboa

Exmo.(s) Sr.(s)
 Pedro Barros

0000-000

Telef. 351 217579297 Fax. 351 217550792
 Contribuinte nº 507485149
 Conserv. Reg. Com. Barreiro
 Capital Social 20 000,00 €

Orçamento nº 9711

V/Nº Contribuinte	Condição Pagamento	Moeda	Requisição	Data
	Pagamento antecipado	EURO		13.07.2022

Artigo	Descrição	Qtd.	Pr.Ent. (dias)	P. Unit.	Tx IVA	Total
AL0436-9025	1-Propanol extra puro Phampur, Schertau, 25L	4,00	15	137,000	23,00	548,000
LB0288-9025	Alcool Isopropilico puro, LabChem, 25L	4,00	UN	3	60,000	240,000
814546-1000	DL-Limoneno, Merck, 1L	35,00	UN	15	41,650	1 457,750
ED4SS-0500	Ethylenediaminetetraacetic acid 99-102%, Sigma-Aldrich, 500g	1,00	UN	10	99,100	99,100
	E0099, DETA tetrasodico Dihidratado 98%, TCI, 500g	1,00	UN	15	27,000	27,000
142363-1000	Sodio Dodecil Sulfato, Panreac, 1Kg	5,00	UN	3	50,000	250,000
489504-1000	Tritetanolamina PA, Carlo Erba, 1L	30,00	UN	15	16,700	501,000
	489501,Tritetanolamina PA, Carlo Erba, 30kg	30,00	KG	40	8,200	246,000

Software PHC - Emitido por programa certificado nº 0006/AT (20220401.39182)-Este documento não serve de

Iniciais do Utilizador JOL

Condições	Total líquido	3 368,850
- Proposta válida por 30 dias;	Total (EUR)	4 143,69

- Prazos de entrega são válidos excepto ruptura na origem e após colocada a vossa encomenda;
 - Encomendas inferiores a 150€ (S/IVA) são sujeitas a portes de envio;
 - Em caso de encomenda agradecemos que indique o nosso número de orçamento, sob pena de não podermos cumprir os prazos de entrega indicados.

Escritório e Armazém: Estrada de Pínteus, nº15, Fração P 2660-194 Santo Antão Tojal - Loures
 www.laborspirit.com

Figura G-46 - Digitalização da estimativa conferida pela Laborspirit

Anexo H - Produção das novas formulações de detergente

A produção de novas formulações para estudo teve como base o estudo anteriormente realizado pela Engenheira Salomé [43] e o conjunto de patentes apresentadas na literatura [38, 39, 41, 42]. Como tal, verificou-se que a melhor formulação de detergente (em termos de *performance*) tinha uma composição mássica de acordo com os componentes e respetivas percentagens mássicas listados na tabela H-1.

Tabela H-38 - Composição mássica da amostra de melhor performance no estudo realizado anteriormente [43]

Componente	% m/m (%)
1-Propanol	25
Álcool Isopropílico	25
D-Limoneno	10
Sal tetrassódico de EDTA	0,5
Lauril Sulfato de Sódio	4
Cera/óleo	0
Trietanolamina	10
Água	25,5

Tendo em conta os valores acima apresentados e com base nas massas volúmicas dos compostos apresentados no anexo G-2, verificou-se que a massa volúmica desta amostra seria de 0,888 g/dm³. Como tal, é possível calcular quais as quantidades de cada componente a pesar para a preparação de 100,00 mL de amostra, de acordo com a equação H-1.

$$m_{mistura} (g) = \rho_{mistura} \times V_{mistura} \quad \text{Equação H-34}$$

A tabela H-2 contempla as composições mássicas das amostras preparadas com trietanolamina, enquanto que a tabela H-3 apresenta o detalhe das massas pesadas para cada componente deste conjunto de formulações.

Tabela H-39 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina

Componente	Formulação A_2 % m/m (%)	Formulação A_3 % m/m (%)	Formulação A_4 % m/m (%)	Formulação A_5 % m/m (%)	Formulação B % m/m (%)
1-Propanol	25	25	25	25	25
Álcool Isopropílico	25	25	25	25	25
D-Limoneno	10	10	10	10	10
Sal tetrassódico de EDTA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Lauril Sulfato de Sódio	4	3	2	3	4
Cera de abelha	0	0	0	0	4
Trietanolamina	10	10	10	10	6
Água	25,5	26,5	27,5	28,5	25,5

Apresentam-se seguidamente as massas pesadas para a preparação destas formulações

Tabela H-40 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina

Componente	Formulação A_2 (g)	Formulação A_3 (g)	Formulação A_4 (g)	Formulação A_5 (g)	Formulação B (g)
1-Propanol	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
Álcool Isopropílico	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
D-Limoneno	8,88	8,88	8,88	8,88	8,88
Sal tetrassódico de EDTA	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Lauril Sulfato de Sódio	3,55	2,66	1,78	0,89	3,55
Cera de abelha	0	0	0	0	3,55
Trietanolamina	8,88	8,88	8,88	8,88	5,33
Água	22,64	23,53	24,42	25,31	22,64

É importante referir que a síntese da amostra B foi acompanhada de aquecimento controlado da mistura reacional a uma temperatura de 40,0 °C, de modo a promover a sua solubilização. Contudo, é possível verificar a formação de emulsões após síntese e armazenamento. A aplicação desta amostra nos ensaios com o painel de carroçaria revelou também a presença de pequenos aglomerados de cera não dissolvidos.



A preparação de amostras com substituição da trietanolamina por hidróxido de sódio revelou-se desafiante, dado que a troca de um composto não é uma operação simples. Foram tidos em consideração os seguintes aspetos para a escolha do hidróxido de sódio:

4. O comportamento de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (ainda que bastante diluída) corresponde ao mesmo tipo de ação com a trietanolamina no seu estado concentrado, isto é, é possível observar basicidade e massa volúmica superior à da água em soluções de NaOH com cerca de 4% (m/m) [49];
5. A presença de NaOH em solução permite manter o sal tetrassódico de EDTA solubilizado, o que promove uma remoção de iões metálicos na lavagem e, como tal, aumenta a performance do detergente;
6. A dissolução de NaOH permite promover fenómenos de estabilização das moléculas de tensoativos por interação eletrostática dos iões provenientes da base inorgânica e as terminações hidrofílicas dos surfactantes, levando a uma diminuição da tensão superficial.

Assim sendo, foi planeada a preparação de uma solução de hidróxido de sódio 4% (m/m) para a produção dos detergentes com base inorgânica em substituição da trietanolamina, dado que tem uma massa volúmica de $1,0428 \text{ kg/m}^3$ a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ [49]. No entanto, este valor corresponderia sensivelmente a 40 g de NaOH por litro de solução - tendo em conta a massa molecular do composto, isto corresponderia a uma concentração de 1 mol/L e, como tal, a um pH de 14. Os cálculos foram realizados assim para o pH apresentado pela trietanolamina quando diluída a 10%: 10,5 [55]. Para este valor de pH, o pOH apresentado é de 3,5 - tendo em conta a dissociação completa do hidróxido de sódio em solução aquosa, este valor corresponde a uma concentração no detergente diluído de $3,92 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e, conseqüentemente, de $3,92 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ no concentrado. Assim, a equação H-2 permite verificar o cálculo da quantidade de substância necessária para a preparação da solução aquosa de NaOH, tendo em conta 100,0 mL de solução, enquanto que a equação H-3 traduz a massa que será requerido pesar para o efeito.

$$[NaOH]_{mistura} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{n(NaOH)}{V_{solução}} \Leftrightarrow \text{Equação H-35}$$

$$n = 3,92 \times 10^{-2} \times 0,100 = 3,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \Leftrightarrow$$

$$m(\text{NaOH})(g) = n(\text{NaOH}) \times M(\text{NaOH}) \Leftrightarrow \text{Equação H-36}$$

$$n = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 40,005 \left(\frac{g}{\text{mol}}\right) = 0,1568 \text{ g} \Leftrightarrow$$

Tendo em conta este valor, foram preparadas as soluções de hidróxido de sódio presentes na tabela H-4, sendo apresentado o detalhe da composição mássica de cada formulação.

Tabela H-41 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com trietanolamina

Componente	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação	Formulação
	A_2_NaOH	A_3_NaOH	A_4_NaOH	A_5_NaOH	B_NaOH
	% m/m (%)	% m/m (%)	% m/m (%)	% m/m (%)	% m/m (%)
1-Propanol	25	25	25	25	25
Álcool Isopropílico	25	25	25	25	25
D-Limoneno	10	10	10	10	10
Sal tetrassódico de EDTA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Lauril Sulfato de Sódio	4	3	2	3	4
Cera de abelha	0	0	0	0	4
Solução NaOH $3,9 \times 10^{-3}$ mol/L	10	10	10	10	6
Água	25,5	26,5	27,5	28,5	25,5

A tabela H-5 apresenta os detalhes das massas de cada componente das formulações de detergentes com substituição da trietanolamina por solução aquosa de hidróxido de sódio.

Tabela H-42 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com solução aquosa de NaOH

Componente	Formulação A_2_NaOH (g)	Formulação A_3_NaOH (g)	Formulação A_4_NaOH (g)	Formulação A_5_NaOH (g)	Formulação B_NaOH (g)
1-Propanol	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
Álcool Isopropílico	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
D-Limoneno	8,88	8,88	8,88	8,88	8,88
Sal tetrassódico de EDTA	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Lauril Sulfato de Sódio	3,55	2,66	1,78	0,89	3,55
Cera de abelha	0	0	0	0	3,45
Solução NaOH $3,9 \times 10^{-3}$ mol/L	8,88	8,88	8,88	8,88	5,33
Água	22,64	23,53	24,42	25,31	22,64

A última remessa de amostras preparadas teve por base a necessidade de redução da quantidade de água nas amostras preparadas com hidróxido de sódio por substituição da trietanolamina. Dado que se adiciona uma solução aquosa da base inorgânica à mistura, há alteração da percentagem mássica de água na formulação final. Como tal, foram preparadas duas amostras de detergente com dissolução direta do hidróxido de sódio na massa de água a adicionar. A concentração pensada foi idêntica, com respetivo ajuste da massa a acrescentar. A tabela H-6 apresenta o detalhe da composição mássica das duas amostras preparadas com dissolução de NaOH no volume de água considerado. É importante referir que só foram preparadas duas amostras por motivos de limite de tempo disponível para as restantes etapas de análise.

Tabela H-43 - Composição mássica das amostras de detergentes preparadas no CIETI com dissolução direta do hidróxido de sódio (NaOH) na fração de água

Componente	Formulação	Formulação
	A_2_NaOH (2)	A_5_NaOH (2)
	% m/m (%)	% m/m (%)
1-Propanol	27,8	27,8
Álcool Isopropílico	27,8	27,8
D-Limoneno	11,1	11,1
Sal tetrassódico de EDTA	0,6	0,6
Lauril Sulfato de Sódio	4,4	1,1
Cera de abelha	0	0
Trietanolamina	0	0
Solução NaOH	28,3	31,6

A tabela H-7 contempla as massas pesadas no âmbito da preparação destas amostras, calculadas com recurso às massas volúmicas anteriormente enunciadas no anexo G-2.

Tabela H-44 - Massas pesadas para a preparação das amostras de detergentes preparadas no CIETI com solução aquosa de NaOH preparada por dissolução direta no volume de água a adicionar à formulação final.

Componente	Formulação	Formulação
	A_2_NaOH (2)	A_5_NaOH
	(g)	(g)
1-Propanol	24,69	24,69
Álcool Isopropílico	24,69	24,69
D-Limoneno	9,86	9,86
Sal tetrassódico de EDTA	0,53	0,53
Lauril Sulfato de Sódio	3,91	0,98
Cera de abelha	0	0
Trietanolamina	0	0
Solução NaOH	25,13	28,06