



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL NA CONCEPÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DE DETERGENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

VANESSA RAQUEL COSTA QUEDA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Professora Doutora Isabel Maria da Silva João
Mestre Marta Rodrigues Farinha Moreira Lucas

Júri:

Presidente: Professor Doutor Teodoro José Trindade

Vogais:

Mestre Marta Rodrigues Farinha Moreira Lucas
Professora Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de Matos

Lisboa

Dezembro de 2017



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL NA CONCEPÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DE DETERGENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

VANESSA RAQUEL COSTA QUEDA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Professora Doutora Isabel Maria da Silva João
Mestre Marta Rodrigues Farinha Moreira Lucas

Júri:

Presidente: Professor Doutor Teodoro José Trindade

Vogais:

Mestre Marta Rodrigues Farinha Moreira Lucas
Professora Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de Matos

Lisboa

Dezembro de 2017

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

Mahatma Gandhi

“Nenhum trabalho de qualidade pode ser feito sem concentração e autossacrifício, esforço e dúvida.”

Max Beerbohm

Agradecimentos

À Professora Doutora Isabel João, minha orientadora, expresso o meu profundo agradecimento pelos conhecimentos transmitidos ao longo dos anos enquanto minha professora e pelo apoio, conhecimento, dedicação, disponibilidade, orientação e paciência sempre demonstradas durante este trabalho e durante o meu percurso académico.

À Mestre Marta Lucas, minha orientadora, expresso o meu profundo agradecimento pelos conhecimentos transmitidos e pelo incansável apoio, disponibilidade, empenho, orientação e paciência que sempre demonstrou durante a realização deste trabalho e durante toda a minha carreira na Biosog, S.A.

Em geral à Biosog, S.A / Grupo Trivalor S.G.P.S., agradeço a possibilidade e oportunidade para a realização deste trabalho na área de investigação e desenvolvimento.

Aos meus amigos, em especial à Cristiana Costa e ao Hugo Alves que tanto me apoiaram e incentivaram no decorrer da realização deste trabalho e também pela verdadeira amizade ao longo dos anos, compreensão e bons momentos de descontração.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para que eu conseguisse concluir este trabalho.

Por último e não menos importante, aos meus pais e avós que sempre demonstraram um enorme orgulho em mim, um muito obrigado não será certamente suficiente para agradecer o apoio e paciência incondicionais demonstrados desde sempre e que tanto me motivaram para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a otimização de uma formulação de um detergente de limpeza doméstico: gel amoniacal, cumprindo as especificações do produto, requisitos do cliente e o custo usando planeamento fatorial fracionado e planeamento de misturas, bem como os modelos de superfície de resposta. O delineamento experimental de misturas, aliado à otimização das características da qualidade, é considerado uma vantagem competitiva na procura da melhor qualidade ao mais baixo custo.

De forma a otimizar uma formulação já existente de um detergente gel amoniacal, foram efetuados vários ensaios através de duas metodologias: planeamento fatorial fracionado e posteriormente o planeamento de misturas.

O planeamento fatorial fracionado foi utilizado com o objetivo de efetuar uma triagem e compreender quais os fatores (i.e. os vários componentes da formulação) que influenciam as duas características da qualidade com interesse no estudo nomeadamente a viscosidade e o ponto de turvação. Para além de compreender o efeito que as várias matérias-primas têm sobre as variáveis de resposta estudadas foi também possível determinar o efeito das interações entre as matérias-primas sobre a viscosidade e sobre o ponto de turvação. Com base nas análises efetuadas, verificou-se que os tensoativos aniónicos (alquilbenzeno sulfonato de sódio e o lauril éter sulfato de sódio) e o cloreto de sódio, foram as matérias-primas com maior efeito nas respostas (viscosidade e ponto de turvação).

De seguida, através do planeamento de misturas, variaram-se as percentagens destas três matérias-primas, mantendo a base das restantes de forma a otimizar a viscosidade e o ponto de turvação dentro dos limites de especificação pretendidos para o produto melhorado. Ao aplicar o planeamento de misturas foi selecionado um desenho centroide com pontos axiais para explorar a superfície de resposta e recorreu-se ao software *Design Expert 10* para o delineamento e análise dos ensaios. O método usado revelou-se adequado pois possibilitou otimizar uma formulação com recurso a um reduzido número de ensaios sendo uma mais valia para a indústria de desenvolvimento de formulações de detergentes industriais. A formulação otimizada apresenta valores de ponto de turvação e viscosidades melhoradas mantendo aproximadamente o custo da formulação de partida logo com maior razão benefício custo.

Palavras – Chave: Detergentes; Tensioativos; Viscosidade; Ponto de Turvação; Planeamento Fatorial; Planeamento de Misturas.

Abstract

The main objective of this work was to optimize a formulation of a household cleaning detergent an ammoniacal gel, complying with product specifications, customer requirements and the cost by fractional factorial experiments and mixture experiments, as well as response surface models. The experimental design of mixtures, for the optimization of quality characteristics, is considered a competitive advantage in the search for the best quality at the lowest cost.

To optimize an existing formulation of an ammoniacal detergent gel, several tests were carried out through two methodologies: fractional factorial design followed by design of mixtures.

Fractional factorial design was used with the purpose of sorting and understanding which factors (i.e. the components of the formulation) that impact the two quality characteristics of interest in the experimental work namely viscosity and cloud point. In addition to understanding the effect of the different raw materials on the response variables studied, it was also possible to determine the effect of the interactions between the raw materials on the viscosity and the cloud point. Based on the analyzes, it was verified that the anionic surfactants (sodium alkylbenzene sulfonate and sodium lauryl ether sulfate) and sodium chloride were the raw materials with the greatest effect on the responses (viscosity and cloud point).

Then, through mixture design experiments, the percentages of these three raw materials were varied by keeping constant the base of the other constituents of formulation order to optimize the viscosity and the cloud point within the intended specification limits for the improved product. When applying the mixture design experiments, a centroid design with axial points was selected to explore the response surface and the *Design Expert 10* software was used for the design and analysis of the experiments. The method used proved to be adequate since it enabled to optimize a formulation with a reduced number of tests being an advantage for the industry of industrial detergents where the development of new and improved formulations is part of the day to day work. The optimized formulation exhibits improved cloud point and viscosity values while maintaining approximately the cost of the starting formulation at a higher cost benefit ratio.

Keywords: Detergents; Surfactants; Viscosity; Cloud Point; Design Experiments; Experiments with Mixtures.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização do Problema.....	1
1.2. Motivação.....	1
1.3. Objetivos do Trabalho	2
1.4. Estrutura do Trabalho.....	2
2. Caracterização da Empresa	4
2.1. Estrutura Organizacional	5
2.1.1. Produção	5
2.1.2. Gestão da Qualidade, Inovação e Desenvolvimento de Produtos.....	10
3. Detergentes e suas Propriedades.....	11
3.1. Definição de Detergentes	11
3.1.1. Tensioativos.....	11
3.1.2. Adjuvantes	15
3.1.3. Solventes	16
3.1.4. Conservantes.....	16
3.1.5. Modificadores de Reologia.....	16
3.1.6. Modificadores de Estética	17
3.2. Propriedades dos Tensioativos	17
3.2.1. Tensão Superficial e Concentração Micelar Crítica	17
3.2.2. Espuma	21
3.2.3. Viscosidade	23

3.2.4. Ponto de Turvação.....	25
4. Planeamento e Experimentação	26
4.1. Introdução	26
4.2. Experimentação Tradicional – OFAT	28
4.3. Planeamento Fatorial 2^k	29
4.3.1. Fatorial 2^2	29
4.3.2. Fatorial 2^k ($k \geq 3$).....	33
4.4. Planeamento Fatorial Fracionado.....	37
4.4.1. Fatorial Fracionado do tipo 2^{k-p}	41
4.6. Planeamento de Misturas	43
4.6.1. Desenhos de Planeamento Simplex e Polinómios de Misturas	47
5. Metodologia e Parte Experimental	53
5.1. Metodologia e desenvolvimento da formulação	53
5.2 Parte Experimental.....	55
5.2.1. FASE 1 – Planeamento Fatorial Fracionado	55
5.2.2. FASE 2 – Planeamento de Misturas	84
6. Conclusões e Perspetivas Futuras.....	107
Referências	111
ANEXOS.....	115

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Organograma da Biosog, S.A	5
Figura 2.2 - Zona de receção de matérias-primas.....	6
Figura 2.3 - Zona de Produção (Reatores 5 T e 2 T)	7
Figura 2.4 - Depósito de água desmineralizada	8
Figura 2.5 - Linha de enchimento semiautomático.....	9
Figura 2.6 - Zona de filmagem automática de paletes.....	9
Figura 3.1 - Representação esquemática da estrutura de um tensoativo	12
Figura 3.2 - Tensioativo Aniónico (Alquilbenzeno sulfonato linear)	13
Figura 3.3 - Tensioativo Catiónico (cloreto de alquil dimetil hidroxietilamónio).....	14
Figura 3.4 - Tensioativo Anfotérico (Alquil dimetil betaína).....	14
Figura 3.5 - Álcool Etoxilado	14
Figura 3.6 - Representação da associação dos tensoativos em forma de micelas.....	18
Figura 3.7 - CMC de um detergente pelos três métodos.....	19
Figura 3.8 - Diagrama de fases de um agente aniónico do tipo sulfonato em solução aquosa.....	20
Figura 3.9 - a: Formação estrutural de bolhas; b: Ilustração da composição estrutural em espumas.....	22
Figura 3.10 - Conjunto de bolhas em conformação de menor energia	23
Figura 3.11 - Diagrama do cisalhamento quando existe tensão.....	25
Figura 4.1 - Procedimento geral para realização do planeamento estatístico de experiências	28
Figura 4.2 - Representação geométrica do fatorial 2^2	30

Figura 4.3 - Representação geométrica dos contrastes correspondendo aos efeitos (a), às interações de 2 fatores, (b) e à interação dos 3 fatores (c) do fatorial 2^3	34
Figura 4.4 - Duas frações do fatorial 2^3 (a): Principal $I=+ABC$; (b): Alternativa $I=-ABC$	37
Figura 4.5 - Espaço fatorial restrito para misturas com 2 componentes	45
Figura 4.6 - Espaço fatorial restrito para misturas com 3 componentes	46
Figura 4.7 - Sistema de coordenadas simplex para três componentes	46
Figura 4.8 - Exemplos de simplex lattice.....	48
Figura 4.9 - Mistura para três componentes x_1 , x_2 e x_3	51
Figura 4.10 - Desenho simplex aumentado.....	52
Figura 5.1 - Probabilidade seminormal	59
Figura 5.2 - Efeito LESS na resposta viscosidade	60
Figura 5.3 - Efeito NaCl na resposta viscosidade.....	61
Figura 5.4 - Efeito do Butilglicol na resposta viscosidade.....	62
Figura 5.5 - Efeito da interação AB (LASNa e amoníaco) na resposta viscosidade	63
Figura 5.6 - Efeito da interação CE (LESS e butilglicol) na resposta viscosidade	64
Figura 5.7 - Efeito da interação DE (NaCl e butilglicol) na resposta viscosidade.....	65
Figura 5.8 - Efeito da interação CD (LESS e NaCl) na resposta viscosidade.....	66
Figura 5.9 - Valores previstos em função dos valores reais	68
Figura 5.10 - Probabilidade normal dos resíduos.....	69
Figura 5.11 - Independência dos resíduos	70
Figura 5.12 - Resíduos em função dos valores previstos.....	71
Figura 5.13 - Probabilidade seminormal.....	74

Figura 5.14 - Efeito de LASNa resposta ponto de turvação	75
Figura 5.15 - Efeito de LESS na resposta ponto de turvação.....	76
Figura 5.16 - Efeito do NaCl na resposta ponto de turvação	77
Figura 5.17 - Valores previstos em função dos valores reais	79
Figura 5.18 - Probabilidade normal dos resíduos.....	80
Figura 5.19 - Independência dos resíduos	81
Figura 5.20 - Resíduos em função dos valores previstos	82
Figura 5.21 - Valores previstos em função dos valores reais	88
Figura 5.22 - Probabilidade normal dos resíduos.....	89
Figura 5.23 - Independência dos resíduos	90
Figura 5.24 - Resíduos em função dos valores previstos.....	91
Figura 5.25 - Diagrama ternário de misturas de contorno da viscosidade	92
Figura 5.26 - Superfície de Resposta da Viscosidade.....	93
Figura 5.27 - Valores previstos em função dos valores reais	95
Figura 5.28 - Probabilidade normal dos resíduos.....	96
Figura 5.29 - Independência dos resíduos	97
Figura 5.30 - Resíduos em função dos valores previstos.....	98
Figura 5.31 - Diagrama ternário de misturas de contorno do ponto de turvação	99
Figura 5.32 - Superfície de Resposta da do ponto de turvação.....	100
Figura 5.33 - Intervalo de especificação da viscosidade	101
Figura 5.34 - Intervalo da especificação do ponto de turvação e valor alvo	101
Figura 5.35 - Intervalo da especificação para minimizar o custo da formulação.....	102

Figura 5.36 - Diagrama ternário da mistura de contorno do custo da formulação final otimizada 102

Figura 5.37 - Resultados obtidos para uma formulação otimizada de acordo com a especificação imposta (viscosidade, ponto de turvação e custo) 103

Figura 5.38 - Diagrama ternário da mistura com o ponto da formulação final otimizada 104

Figura 5.39 - Superfície de resposta da formulação otimizada..... 105

Figura 5.40 - Confirmação dos níveis das matérias-primas e respostas previstas 105

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Arranjo dos dados para o fatorial 2^2	29
Tabela 4.2 - Quadro de sinais para o fatorial 2^2	31
Tabela 4.3 - Cálculo da interação AB, adaptado	35
Tabela 4.4 - Sinais algébricos para o fatorial 2^3	36
Tabela 4.5 - Fatorial 2^3 com evidência de duas frações	37
Tabela 4.6 - Estimativas dos efeitos	40
Tabela 4.7 - Estrutura de efeitos confundidos do fatorial 2^{6-2} com I = ABCE = BCDF = ADEF	42
Tabela 4.8 - Construção do fatorial fracionado 2^{6-2} com I \equiv ABCE e I \equiv BCDF	43
Tabela 5.1 - Especificação do gel amoniaco	53
Tabela 5.2 - Matérias-primas (fatores) e respectivos níveis de trabalho	55
Tabela 5.3 - Fatores codificados e respectivas respostas (viscosidade e ponto de turvação).....	56
Tabela 5.4 - Efeitos confundidos.....	57
Tabela 5.5 - Análise de variância para a viscosidade.....	58
Tabela 5.6 - Níveis e percentagens ótimas para a resposta viscosidade	66
Tabela 5.7 - Intervalo de confiança dos efeitos	67
Tabela 5.8 - Confirmação do Modelo com os níveis alterados	72
Tabela 5.9 - Verificação da viscosidade através do modelo.....	72
Tabela 5.10 - Análise de variância para o ponto de turvação.....	73
Tabela 5.11 - Níveis e percentagens ótimas para a resposta ponto de turvação	77
Tabela 5.12 - Intervalo de confiança dos efeitos	78

Tabela 5.13 - Confirmação do Modelo com os níveis alterados	83
Tabela 5.14 - Verificação da viscosidade e ponto de turvação através do modelo.....	83
Tabela 5.15 - Matérias-primas (fatores) e respectivos níveis de trabalho nas misturas	85
Tabela 5.16 - Número de ensaios e respectivas respostas (viscosidade e ponto de turvação).....	85
Tabela 5.17 - Análise de variância para a viscosidade.....	86
Tabela 5.18 - Intervalo de confiança dos efeitos	87
Tabela 5.19 - Análise de variância para o ponto de turvação.....	93
Tabela 5.20 - Intervalo de confiança dos efeitos	94
Tabela 5.21 - Valores de especificação de viscosidade e ponto de turvação e valor alvo para obter a formulação otimizada.....	100
Tabela 5.22 - Formulação Otimizada	104
Tabela 5.23 - Resultados da viscosidade e ponto de turvação da formulação otimizada	106
Tabela 5.24 - Resultados das análises da formulação otimizada	106
Tabela 6.1 - Formulação final otimizada	109
Tabela 6.2 - Quadro ANOVA para o modelo de dois fatores de efeitos fixos com interação - amostras equilibradas	123

Siglas e Abreviaturas

% m.a.a	- Percentagem de matéria ativa aniónica
% R.S	- Percentagem de Resíduo Seco
ANOVA	- Análise de Variância (Analysis of Variance)
BHL	- Balanço Hidrófilo-Lipófilo
CMC	- Concentração Micelar Crítica
cPs	- Centipoise
CQ	- Controlo da Qualidade
EDTA	- Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
LASNa	- Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio Linear
LESS	- Lauril Éter Sulfato de Sódio
OFAT	- <i>One factor at a time</i>
pH	- Potencial de Hidrogénio
TMC	- Temperatura Micelar Crítica

Simbologia

\bar{Y}_{A^-}	- Média das observações de A no nível baixo
\bar{Y}_{A^+}	- Média das observações de A no nível alto
\bar{x}_i	- Média amostral das observações incluídas na linha i
\bar{x}_{ij}	- Média amostral das observações incluídas na coluna j
$\hat{\mu}_{ij}$	- Valores estimados das observações
\hat{Y}	- Modelo de regressão

\bar{f}	- Média dos níveis de funcionamento do fator
f_a	- Amplitude dos níveis de funcionamento do fator
$\bar{x}_{..}$	- Média global das observações
x_i	- Variáveis que representam proporções dos componentes da mistura
$x_{nível}$	- Dados iniciais codificados
β_0	- Média global das observações
$\beta_1, \beta_2, \beta_{12}$	- Coeficientes de regressão
μ	- Parâmetro global
μ_{ij}	- Valor esperado das observações incluídas na célula (i,j)
Adj MS	- Variância
DQM	- Desvios quadráticos médios
F	- Fator
FV	- Fatores de variação
GL	- Graus de Liberdade
i	- Índice que denota os diferentes níveis de um dos fatores (i=1,2...I)
j	- Índice relativo ao nível do segundo fator (j=1,2...J)
K	- Fatores
k	- Índice relativo a cada observação dentro de cada célula (i,j) (k=1,2...K)
ℓ^*_A	- Fração alternativa da estimativa do efeito A
ℓ_A	- Estimativa do efeito A
m	- Grau de Lattice
N	- Número de pontos num desenho simplex lattice

P e Q	- Geradores
p	- Número de fatores gerados
q	- Número de componentes
Seq SS	- Soma dos quadrados sequenciais
SS	- Somas quadráticas
SS_A	- Soma quadrática do fator A
SS_{AB}	- Soma quadrática da interação dos fatores A e B
SS_B	- Soma quadrática do fator B
SS_{Erro}	- Variação erro aleatório
SS_{Total}	- Variação total
X_{ijk}	- k-ésima observação da célula (i,j)
α_i	- Efeito do primeiro fator (fator A)
β_j	- Efeito do segundo fator (fator B)
Δ	- Distância do centroide
ε_{ijk}	- Erro aleatório
γ_{ij}	- Efeito da interação (AB)
σ	- Desvio Padrão
σ²	- Variância
ε	- Erro aleatório

1. Introdução

1.1. Contextualização do Problema

Este trabalho centra-se numa indústria de desenvolvimento e produção de detergentes e produtos de limpeza para o mercado profissional. Geralmente, o termo "detergentes" é aplicado a produtos com várias funções (remoção da sujidade, desinfeção) [1].

A capacidade de um detergente para executar qualquer uma dessas funções depende da composição da formulação, condições de uso e a natureza das superfícies tratadas. Consequentemente, a formulação de detergente é um processo complexo conduzido pelas necessidades do utilizador final, economia, considerações ambientais e disponibilidade de "ativos" específicos que podem fornecer a funcionalidade necessária.

Os detergentes mais comuns são os utilizados na limpeza e higienização. Esses produtos podem ser agrupados em várias categorias gerais (i.e. limpezas profissionais, lavandaria, indústria agroalimentar e saúde).

Dentro de cada uma das categorias de detergentes, os produtos são formulados com ingredientes específicos selecionados com base na sua capacidade de executar a função pretendida e proporcionar ao cliente as características desejadas cumprindo restrições de custos específicas, regulamentos ambientais e diretrizes de segurança humana.

1.2. Motivação

Com o presente trabalho pretende-se utilizar as técnicas de planeamento experimental com o objetivo de auxiliar o processo de formulação de detergentes. A abordagem do planeamento experimental de misturas aliado à otimização das características da qualidade, constitui uma vantagem competitiva na procura da melhor qualidade ao mais baixo custo. Através destas técnicas é possível criar uma formulação com quantidades de ensaios de tentativa e erro muito inferiores ao que é utilizado atualmente.

Pretende-se realizar um levantamento das técnicas utilizadas em planeamento experimental (i.e. fatorial, fatorial fracionado) e planeamento de misturas com a seleção de um caso para melhoramento de uma formulação de detergente líquido.

Para tal é necessário estudar as ferramentas estatísticas que podem auxiliar na formulação dos detergentes e entender as potencialidades que este tipo de ferramentas podem ter na otimização de misturas.

1.3. Objetivos do Trabalho

Os principais objetivos que se pretendem atingir com este trabalho são:

- Otimização de uma formulação de detergente de forma a cumprir com os requisitos do cliente no que toca ao poder de limpeza e desinfeção, mas que em simultâneo cumpra com outro tipo de requisitos nomeadamente requisitos relacionados com a estabilidade do produto (i.e. turvação do produto) ou as relacionadas com a apresentação e consistência do produto (i.e. viscosidade).
- A formulação otimizada tem, no entanto, de cumprir com as especificações definidas para outro tipo de atributos (i.e. Aspeto, cor, odor, pH, Densidade, % matéria ativa aniónica e % Resíduo seco).
- As questões de otimização da formulação têm associado também o custo e como tal é encarado como um objetivo obter o melhor desempenho sem com isto aumentar o custo da formulação.

1.4. Estrutura do Trabalho

Este trabalho está organizado num conjunto de oito capítulos. O primeiro capítulo constitui a introdução onde se contextualiza o trabalho e é explicada a motivação para a sua realização. Os objetivos do trabalho são explicados assim como a estrutura do trabalho.

A parte remanescente do trabalho é constituída pelos capítulos 2 a 7.

No capítulo 2 abordam-se aspetos relacionados com a contextualização da empresa, os processos de fabrico, enchimento e expedição.

O capítulo 3 está dedicado à definição, constituição dos detergentes e propriedades dos tensoativos.

No capítulo 4 aborda-se o planeamento estatístico de experiências, nomeadamente o planeamento fatorial, fatorial fracionado e o planeamento de misturas.

O capítulo 5 está dedicado a metodologias utilizadas durante o trabalho e parte experimental, onde se verificam quais os resultados obtidos mediante o planeamento fatorial e a otimização da formulação.

No capítulo 6 abordam-se as principais conclusões e perspetivam-se desenvolvimentos futuros.

De seguida são apresentados os anexos. Nos anexos de II a VII, apresentam-se alguns dos métodos de medição dos parâmetros que são utilizados no controlo da qualidade dos detergentes, com foco nos utilizados no decurso deste trabalho.

No anexo I encontra-se a análise de variância.

No anexo II encontra-se o método de determinação da viscosidade, com o procedimento de utilização do viscosímetro e a respetiva forma de medição da viscosidade.

No anexo III encontra-se o método de utilização do aparelho medidor de pH HI2210 e o procedimento para realização do mesmo.

No anexo IV encontra-se a método de determinação da densidade, bem como a utilização do densímetro.

No anexo V encontra-se o método de determinação da matéria ativa aniónica através da titulação direta em duas fases.

No anexo VI encontra-se o método de determinação do ponto de turvação e o procedimento para realização dos ensaios.

No anexo VII encontra-se o método de determinação dos materiais voláteis e resíduo seco, de acordo com o procedimento descrito.

Este trabalho já foi alvo de uma comunicação em painel no XXIII encontro Galego português de química que se realizou em Ferrol de 15 a 17 de novembro de 2017. O poster apresentado no encontro internacional encontra-se no anexo VIII.

2. Caraterização da Empresa

A Biosog, S.A é uma empresa, criada em 2013 em Carnaxide, e vocacionada para a produção de detergentes e produtos de limpeza para o mercado profissional. Inserida no Grupo Trivalor, a Biosog, S.A integrou o seu processo de logística, comercial e assistência técnica de doseamento na Sogenave, garantindo a eficiência e competitividade das soluções e dos produtos. Os produtos são assim comercializados e distribuídos pela Sogenave, potenciando as sinergias da distribuição, condições comerciais e cabaz de compras dos clientes.

A empresa atua em vários segmentos de mercado, tendo várias gamas de produtos, nomeadamente, restauração e hotelaria (HORECA), limpezas profissionais, lavandaria, indústria agroalimentar e saúde.

A empresa desenvolve soluções industriais, adaptadas à realidade e necessidades dos seus clientes incluindo o desenvolvimento de produto, informação e requisitos legais, produção, enchimento, armazenamento e distribuição, assistência técnica e tecnologias de doseamento. Concebe soluções totais, através de propostas de projetos chave-na-mão, que envolvem a indicação do produto químico mais adequado, aconselhamento do sistema de aplicação e doseamento e formação dos utilizadores.

A Biosog, S.A tem como missão criar, desenvolvimento e implementação de soluções de higiene, limpeza e desinfeção, de acordo com as necessidades dos clientes, garantido a competitividade, valor acrescentado, de forma a minimizar o impacto ambiental dos produtos desenvolvidos e produzidos.

A Visão da Biosog, S.A: *“Queremos ser o parceiro de negócio escolhido pelos clientes para a garantia de higiene, desinfeção e limpeza, atingindo um alto padrão de qualidade dos produtos desenvolvidos e eficiência dos serviços prestados. Ser considerado uma organização de referência pelas partes interessadas envolvidas nomeadamente os acionistas, clientes, colaboradores, fornecedores e estado.”*

Como política da qualidade, a empresa presta serviços e produz produtos de reconhecida qualidade e elevado grau de satisfação percebida pelos nossos clientes e utilizadores; mantém um sistema de gestão da qualidade, segundo o modelo da Norma ISO 9001; proporciona os recursos adequados ao cumprimento dos objetivos da organização; assegura um sistema de gestão participada, envolvendo todos os colaboradores na procura sistemática da melhoria contínua e inovação permanente;

incentiva e promove a qualificação e competência dos colaboradores, proporcionando formação e promovendo a criação, transmissão e aplicação das melhores práticas; promove a difusão e compreensão da presente política e das suas implicações funcionais, aos diferentes níveis da organização.

A Administração da Biosog, S.A comprometida com os princípios antes enunciados solicita a todos os seus colaboradores, o maior empenho na prossecução dos mesmos, de forma a garantir a satisfação dos seus clientes, partes interessadas, requisitos aplicáveis e o sucesso da empresa.

2.1. Estrutura Organizacional

A estrutura organizacional da Biosog, S.A encontra-se representada na figura 2.1.

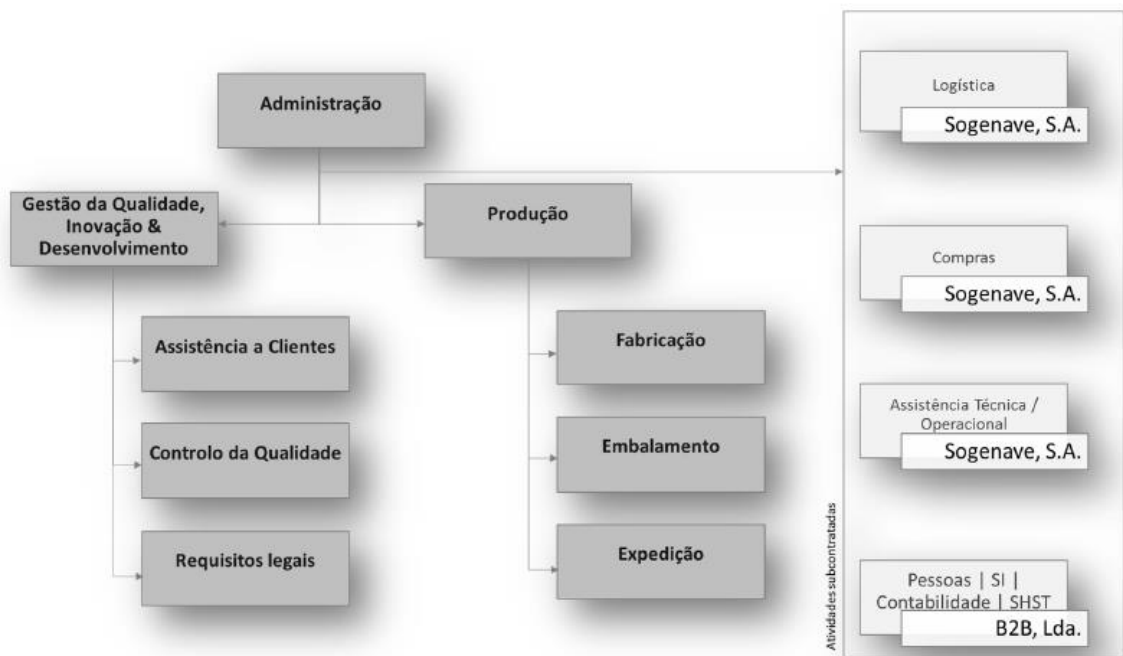


Figura 2.1 - Organograma da Biosog, S.A [2]

2.1.1. Produção

O fabrico de detergentes e produtos de higiene e limpeza na Biosog, S.A, é um processo operacional que envolve um conjunto de atividades e recursos detalhadamente planeados. O processo tem início com a receção das matérias-primas que entram na composição dos produtos, seguindo-se a fabricação dos produtos, enchimento, embalamento e expedição do produto final. A Biosog, S.A recorre à ferramenta de gestão SAP PP para a gestão da produção.

O Controlo da Qualidade é realizado ao longo do processo de fabrico, por técnicos habilitados em laboratório interno e externo, sendo assegurada a inspeção de receção das matérias-primas e materiais de embalagem rececionadas, a inspeção em curso de produção e do produto final. Os instrumentos utilizados no Laboratório de CQ encontram-se devidamente calibrados.

Os armazéns de matérias-primas, materiais de embalagem e de produto acabado encontram-se organizados, tal como se pode observar na figura 2.2. Os produtos encontram-se devidamente identificados de modo a ser possível o seu imediato reconhecimento.



Figura 2.2 - Zona de receção de matérias-primas

A empresa está capacitada para a produção de detergentes líquidos, viscosos e em pó. A produção de detergentes líquidos e viscosos realiza-se em reatores de diferentes capacidades, adequados às quantidades necessárias de cada produto, apresentados na figura 2.3.

O maior reator presente na fábrica é o de 5 toneladas usado normalmente para produção de produtos viscosos e também lava-tudo. Este reator tem admissão direta de desmineralizada e de algumas das matérias-primas necessárias ao processo, tais como o alquilbenzeno sulfonato de sódio linear e o laurel éter sulfato de sódio. As restantes matérias-primas são pesadas nas balanças presentes na zona de produção, com exceção do corante, que é pesado na balança do laboratório. Tem recirculação e dois agitadores, garantindo mistura. O reator está equipado com uma célula de carga.

Existe também na fábrica, um reator de 2 toneladas. para produção de vários produtos líquidos de naturezas alcalina e neutra. Este reator está equipado com uma célula de carga funcionando em dosagem por adição dupla de peso. A matéria-prima com admissão direta para este reator é a água desmineralizada, sendo as restantes matérias-primas pesadas nas balanças da zona de produção.



Figura 2.3 - Zona de Produção (Reatores 5 T e 2 T)

A fábrica possui uma unidade de desmineralização de água, pois os produtos necessitam de água desprovida de iões para não afetar a sua estabilidade. Esta unidade funciona com duas colunas de permuta iónica, a do lado esquerdo para a permuta catiónica e a do lado direito para a permuta aniónica. A regeneração das colunas é feita através de ácido clorídrico para a coluna catiónica e com hidróxido de sódio para a coluna aniónica. Quando o desmineralizador está em funcionamento, a condutividade e a resistividade da água desmineralizada são monitorizadas, através do mostrador, como se pode observar na figura 2.4. A água desmineralizada é posteriormente armazenada num depósito de 25 m³.



Figura 2.4 - Depósito de água desmineralizada

Separadamente da zona de produção encontra-se a zona de rotulagem, enchimento e expedição. O enchimento dos produtos pode ser manual ou semiautomático.

Existe uma linha de enchimento semiautomático (figura 2.5) que apenas necessita que seja inserido no início da linha os jerricans e do outro lado da linha o produto já está embalado, rotulado e codificado, pronto a paletizar e filmar (figura 2.6). Os produtos podem ser embalados em formatos de 500 mL até 1000 L.

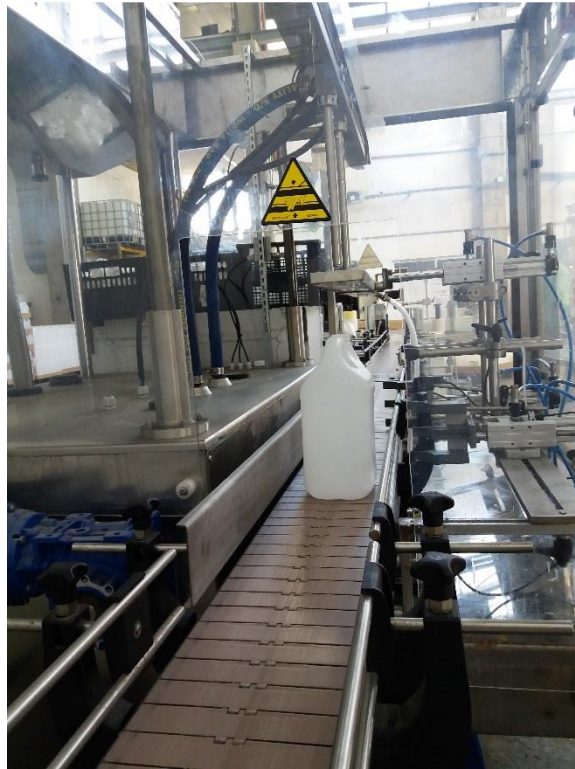


Figura 2.5 - Linha de enchimento semiautomático



Figura 2.6 - Zona de filmagem automática de paletes

A Biosog, S.A obteve os seguintes indicadores do passado ano 2016 [3]:

- 6.000 toneladas produção
- 1.000.000 unidades expedidas
- 110 formulações em produção
- 36 projetos de inovação e desenvolvimento de formulações
- 13210 parâmetros analisados no laboratório de Controlo da Qualidade (Aspeto, cor, odor, pH, densidade, viscosidade, % matéria ativa aniónica, % cloro ativo e % resíduo seco)

2.1.2. Gestão da Qualidade, Inovação e Desenvolvimento de Produtos

No processo de inovação e desenvolvimento de produtos é efetuada uma análise do mercado, onde se identificam oportunidades de melhoria, requisitos do cliente, normalização ou requisitos legais aplicáveis, entre outros.

Existe uma aprovação do desenvolvimento do produto, em que é analisado o fim a que este se destina e também as características que deve ter para satisfazer os requisitos do cliente, bem como os estatutários e regulamentares, o que tem por objetivo prever a expressão funcional das necessidades.

O desenvolvimento de uma formulação, da análise ou da alteração de formulações já existentes faz parte do projeto concetual. Uma alteração de formulação já existente pode ser considerada um melhoramento e otimização da formulação, levando a um novo produto, (i.e. inovação incremental).

Este trabalho insere-se na inovação e desenvolvimento de produtos, neste caso, o objetivo é otimizar e melhorar uma formulação específica de gel amoniacal de grande interesse para a organiza.

3. Detergentes e suas Propriedades

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução a alguns dos conceitos mais importantes associados aos detergentes e suas matérias-primas. Esta descrição é qualitativa e um pouco simplista, dada a complexidade destes temas face aos objetivos deste trabalho.

3.1. Definição de Detergentes

Os detergentes são compostos por tensioativos, espessantes, conservantes, essências, corantes e outros aditivos.

Os detergentes têm como principal função a remoção de sujidade e têm para além disso, um conjunto de atributos que os consumidores esperam encontrar, tais como: poder espumante, viscosidade adequada, serem de fácil aplicação e enxaguamento, serem perfumados, entre outros [4].

As formulações típicas de detergentes são constituídas por matérias-primas que se dividem nos seguintes grupos [5]:

Tensioativos: São considerados a base do detergente, removem a sujidade

Adjuvantes: Melhoram a performance dos tensioativos.

Solventes: São solubilizantes em conjunto com os detergentes que ajudam na remoção da sujidade que é insolúvel em água e gorduras.

Modificadores de reologia, conservantes e outros.

3.1.1. Tensioativos

Os tensioativos são a base do detergente, sendo considerados a matéria-prima em maior percentagem numa formulação de detergentes. Existem propriedades físico químicas de grande interesse por parte dos tensioativos, tais como:

Diminuição da tensão superficial, poder molhante, poder emulsionante, poder espumante, poder dispersante e suspensivo e poder detergente.

Para além das propriedades dos tensioativos, é necessário ter em conta outros fatores durante a seleção dos tensioativos para uma formulação, tais como: compatibilidade com

outros componentes da formulação (adjuvantes, solventes e outros tensoativos), estabilidade e viscosidade da formulação, baixa irritabilidade para a pele, entre outros [6].

Os tensoativos contêm duas partes diferentes quanto à sua natureza química:

- Uma parte hidrófila, que revela afinidade preferencial para os líquidos polares, como a água;
- Uma parte hidrofóbica (ou lipofílica), que revela afinidade para líquidos não polares.

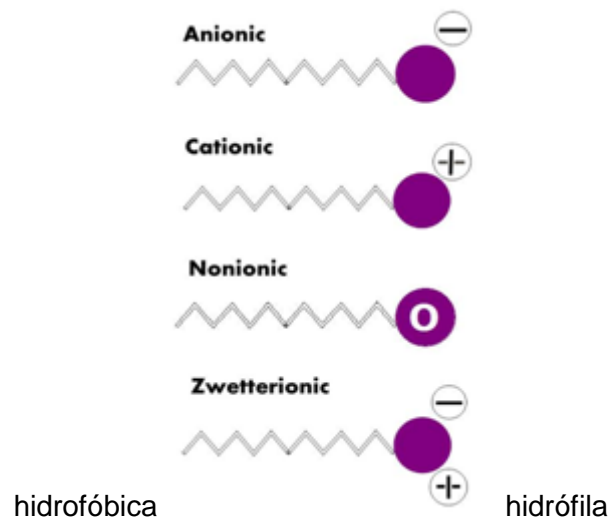


Figura 3.1 - Representação esquemática da estrutura de um tensoativo [7]

A parte hidrofóbica é constituída por uma cadeia do tipo hidrocarboneto, que pode conter ou não anéis aromáticos, enquanto que a parte hidrofílica poderá ser constituída, em solução aquosa, por um grupo iônico, aniônico ou não iônico.

A detergência é um processo que consiste na remoção de sujidades das superfícies, fazendo com que passem para um meio líquido, no qual as sujidades ficam em suspensão, dissolvidas ou emulsionadas [8].

No caso da molhagem, a tensão interfacial da água poderá ser elevada, em relação ao substrato, o que poderá dificultar o processo, pois existe sujidade hidrofóbica (exemplo de gorduras) na superfície do substrato.

Quando um tensoativo é introduzido em água, este permite que, na interfase, o tensoativo oriente a sua extremidade molecular lipofílica para o substrato sujo (hidrofóbico), enquanto a extremidade hidrofílica se encontra orientada para o interior da água. Assim a tensão

interfacial diminui, o que permite o aumento da área de interfase, conseguindo uma eficiência da molhagem [9].

A remoção da sujidade é conseguida através das forças intermoleculares entre o tensoativo e a sujidade, bem como entre o tensoativo e a água, que fazem com que o tensoativo arraste consigo as partículas de sujidade.

Assim, a partícula de sujidade, poderá ser mantida de forma estável no interior de uma micela (formação de agregados organizados de grandes números de moléculas) cujas paredes são constituídas por moléculas de tensoativo com extremidades lipofílicas orientadas para o interior e as hidrofílicas orientadas para o meio exterior aquoso. As gorduras emulsionadas, tais como as sujidades sólidas insolúveis dispersas e suspensas, podem ser facilmente removidas com o enxaguamento.

A polaridade do grupo hidrofílico presente na cadeia do tensoativo determina a base de classificação comum dos tensoativos: iónicos (aniónicos e catiónicos), anfotéricos e não iónicos.

A) Aniónicos

Em solução aquosa sofrem dissociação, em que a parte hidrofílica da molécula apresenta carga negativa. Os tensoativos mais usados são os que contêm os seguintes grupos: sulfato, sulfonato e carboxilato. Os tensoativos aniónicos são os principais nas formulações de detergentes, pois têm alto poder espumante, detergência e molhabilidade [10].

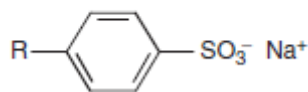


Figura 3.2 - Tensoativo Aniónico (Alquilbenzeno sulfonato linear) [1]

B) Catiónicos

Em solução aquosa sofrem dissociação, em que a parte hidrofílica apresenta carga positiva. São exemplos: sais de aminas (primárias, secundárias e terciárias) e sais

quaternários de amónia. Este tipo de tensoativo é normalmente utilizado como bactericida, no entanto poderá ter incompatibilidade com tensoativos aniónicos [11].

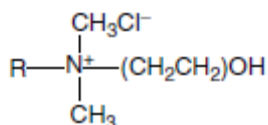


Figura 3.3 - Tensoativo Catiónico (cloreto de alquil dimetil hidroxietilamónio [1])

C) Anfotéricos

Os tensoativos anfotéricos em solução aquosa ionizam-se para originarem aniões (tensoativos aniónicos) ou catiões (tensoativos catiónicos), dependendo do pH. São exemplos destes tensoativos: betaínas e aminoácidos. São bastante utilizados nas formulações de detergentes, pois para além de proporcionarem uma boa limpeza, melhoram as propriedades molhantes e estabilidade [12,13].

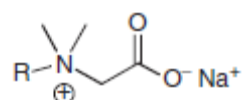


Figura 3.4 - Tensoativo Anfotérico (Alquil dimetil betaína) [1]

D) Não Iónicos

Em solução aquosa não sofrem dissociação e, portanto, não apresentam carga. A solubilidade de tensoativos deste tipo em água, resulta da hidratação dos grupos hidrofílicos por ligações de hidrogénio. São exemplos destes tensoativos: álcoois etoxilados, amidas de coco e alquilpoliclicosídeos. Estes tensoativos são menos sensíveis à dureza da água que os tensoativos aniónicos e as espumas formadas com soluções aquosas é menos forte do que as da maioria dos tensoativos aniónicos [14, 15, 16, 17].

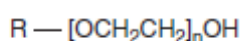


Figura 3.5 - Álcool Etoxilado [1]

3.1.2. Adjuvantes

Os adjuvantes não intervêm diretamente no processo de limpeza. Estes compostos asseguram a estabilidade do produto e melhoram o desempenho dos tensoativos, potenciando assim uma melhor eficácia da utilização do produto acabado. São exemplos: Ácidos, alcalinizantes, agentes sequestrantes, antimicrobianos, hidrótopos e humectantes [18].

A) Ácidos

Os ácidos podem ter duas funções: acerto do pH e remoção da sujidade. No caso do acerto do pH, normalmente é utilizado o ácido cítrico. Já para a remoção da sujidade, utilizam-se o ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico.

B) Alcalinizantes

Os alcalinizantes são compostos que servem para aumentar o pH ao detergente, tornando-o básico ou então para acerto do pH.

No caso do acerto do pH, o Hidróxido de Sódio é alcalinizante mais utilizado para neutralizar o ácido sulfónico. Também é utilizada a Trietanolamina, sendo esta mais solúvel em água e proporciona a obtenção de um detergente com menor ponto de turvação e maior estabilidade.

C) Agentes Sequestrantes

São compostos cuja função é a complexação dos iões alcalino-terrosos e metálicos, responsáveis pela dureza da água (Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}) e Ferro (Fe^{3+})). O EDTA é um exemplo de sequestrante [19].

D) Antimicrobianos

Estes compostos são utilizados de forma a destruir bactérias e vírus. Existem vários exemplos, tais como o hipoclorito de sódio e compostos quaternários de amónia.

E) Hidrótopos

Os hidrótopos são substâncias que eliminam problemas de separação de fases, aumentando a solubilização dos tensoativos em água e diminui o ponto de turvação. Estes compostos podem também ser utilizados para reduzir viscosidade. São exemplos álcoois de cadeia curta, ureia cumeno e xileno sulfonato de sódio.

3.1.3. Solventes

Os solventes são compostos que estão presentes em alguns tipos de detergentes. Estes são utilizados para a solubilização de outros componentes da mistura, são úteis para remoção de gorduras, facilitam a evaporação do produto após aplicação e diminuem o ponto de fusão [18].

São exemplos: álcool isopropílico, butilglicol éter, monopropilenoglicol.

3.1.4. Conservantes

As formulações têm, normalmente, quantidades significativas de água e compostos orgânicos que estão sensíveis a ataques de fungos e bactérias. A contaminação microbiológica pode ser transmitida durante a fabricação e durante o tempo de uso e armazenagem do produto. De modo a garantir a estabilidade do produto, é necessário a utilização de conservantes que geralmente são compatíveis com as matérias-primas [1].

3.1.5. Modificadores de Reologia

Estes compostos podem ser denominados por espessantes, que interferem na viscosidade do produto.

A viscosidade é um dos principais apelos do consumidor, pois entendem que quanto maior a viscosidade de um determinado produto, maior a sua concentração e conseqüentemente maior o seu rendimento. Outra razão para a utilização destes compostos, é a estabilidade da formulação (para não existir separação de fases durante armazenamento) [1].

Existem vários tipos de espessantes: sais, compostos poliméricos ou mesmo tensioativos.

O sal mais utilizado nas formulações é o cloreto de sódio, pois tem um baixo custo associado. No entanto, podem ainda ser utilizados o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio. Exemplos de compostos poliméricos são a hidroxietilcelulose [18].

Os tensioativos também têm propriedades de espessantes, tais como alcanoamidas, dietanolamidas de ácido gordo e ácido oleico.

Contudo, os aditivos orgânicos, comparados com os inorgânicos, apresentam um custo mais elevado, mas a sua utilização evita problemas de estabilidade do produto e evita problemas de turvação causada pelo excesso de sais.

3.1.6. Modificadores de Estética

Os modificadores de estética são adicionados às formulações, de modo a que o produto final seja mais apelativo aos consumidores.

Estes compostos são habitualmente corantes, opacificantes e fragâncias.

As fragâncias são adicionadas de modo a criar uma gama de produtos diferentes, em que servem para caracterizar o produto final e também mascarar os odores característicos de tensoativos. As fragâncias são óleos essenciais, naturais ou sintéticos e não deve interferir com a viscosidade do produto final [20].

Os corantes e opacificantes são utilizados com o propósito de melhorar o aspeto de apresentação do produto, fazendo com que atraia a atenção do consumidor. A cor de um produto transmite também a funcionalidade do mesmo.

Os corantes devem ser indicados para cada tipo de detergente, de modo a que sejam estáveis ao pH do produto, à temperatura e à luz [21].

3.2. Propriedades dos Tensioativos

3.2.1. Tensão Superficial e Concentração Micelar Crítica

Os tensioativos em soluções aquosas de concentração diluídas atuam como eletrólitos normais, mas para concentrações mais elevadas apresentam diferentes comportamentos. Um dos comportamentos frequentemente observado é a formação de agregados organizados de grandes números de moléculas chamadas micelas, em que os grupos lipofílicos associam no interior do agregado deixando partes hidrofílicas para enfrentar o meio aquoso. Na figura 3.6 está uma representação de uma estrutura micelar.



Figura 3.6 - Representação da associação dos tensoativos em forma de micelas [16]

A formação de micelas em solução aquosa é geralmente vista como um compromisso entre a tendência para as cadeias de alquilo para evitar o contacto com água e o desejo dos grupos polares para manterem o contacto com o meio aquoso.

Devido ao seu efeito hidrofóbico, as moléculas de tensoativos conseguem adsorver nas interfaces, mesmo em baixas concentrações de tensoativo. A atividade de superfície dos tensoativos deve ser considerada um fenómeno dinâmico, pois entre a adsorção e dessorção é estabelecido um equilíbrio (devido a movimentos térmicos) e que requer algum tempo para se estabelecer. Isto pode ser determinado através da medição da superfície interfacial ou da tensão em função do tempo para uma superfície recém-formada, como irá ser discutido mais adiante [22].

A) Concentração Micelar Crítica

A Concentração Micelar Crítica (CMC) pode ser definida como a menor concentração acima do qual os monómeros se aglomeram para formar micelas. A micelização ocorre num intervalo de concentração, em vez de a uma determinada concentração [16, 23].

A CMC diminui com o comprimento da cadeia alquilo e aumenta com a introdução de ligações duplas e outros pontos de ramificação, como os que existem nos sais de ácidos biliares. Existem aditivos que quebram a estrutura de água, por exemplo a ureia, que

permitem o aumento da CMC. Em detergentes iônicos, a CMC diminui com o aumento da concentração de contra íons, mas é pouco afetada pelas oscilações de temperatura. Por outro lado, a CMC de detergentes não-iônicos não é significativamente afetada pela força iônica, mas aumenta substancialmente com o aumento da temperatura. Assim, de um ponto de vista prático, ao utilizar um processo de diálise para remoção de detergentes é desejável que a sua CMC apresente um valor elevado [16, 24].

A CMC pode ser determinada por vários métodos, sendo os mais comuns os que relacionam a tensão superficial, a dispersão da luz e a solubilização do corante. A tensão superficial diminui com a concentração de detergente e atinge um mínimo em torno do valor de CMC, enquanto a dispersão de luz e a solubilidade de um corante hidrofóbico aumentam com a concentração de detergente [25].

Na figura 3.7 é visível que o ponto de inflexão obtido traçando qualquer um dos três parâmetros *versus* a concentração de detergente corresponde ao CMC do detergente:

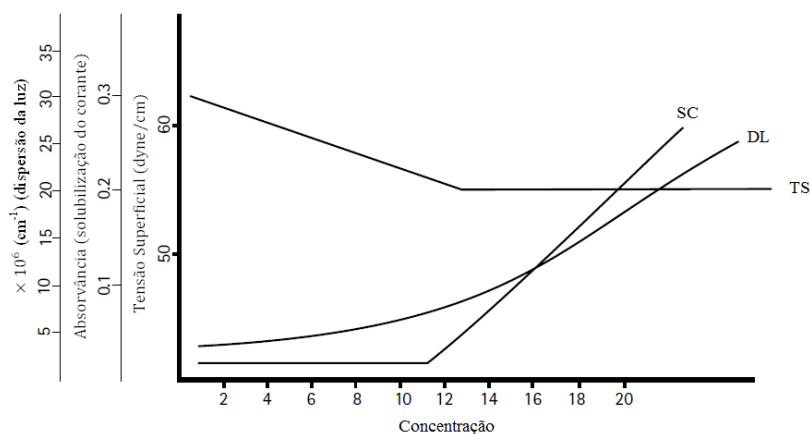


Figura 3.7 - CMC de um detergente pelos três métodos [16]

Resultados obtidos para a determinação da CMC de um detergente pelos três métodos

SC – Solubilização do corante

DL – Dispersão da luz

TS – Tensão superficial

B) Ponto Kraft

O ponto *Kraft* corresponde à temperatura onde as três fases (cristalina, micelar e monomérica) existem em equilíbrio (figura 3.8), a solução de detergente toma um aspeto claro e atinge o seu valor de CMC. Para a maioria dos detergentes, o ponto de Kraft é

idêntico à temperatura micelar crítica (TMC). Quando se tem valores de temperatura muito baixos, a maioria dos detergentes permanecem num estado cristalino insolúvel e estão em equilíbrio com pequenas quantidades de monómeros dissolvidos, enquanto a temperaturas mais elevadas a forma micelar é a forma maioritária, ou seja, existe em solução mais detergente monomérico. À temperatura a que o monómero atinge a CMC é chamada temperatura micelar crítica (TMC) [16, 23].

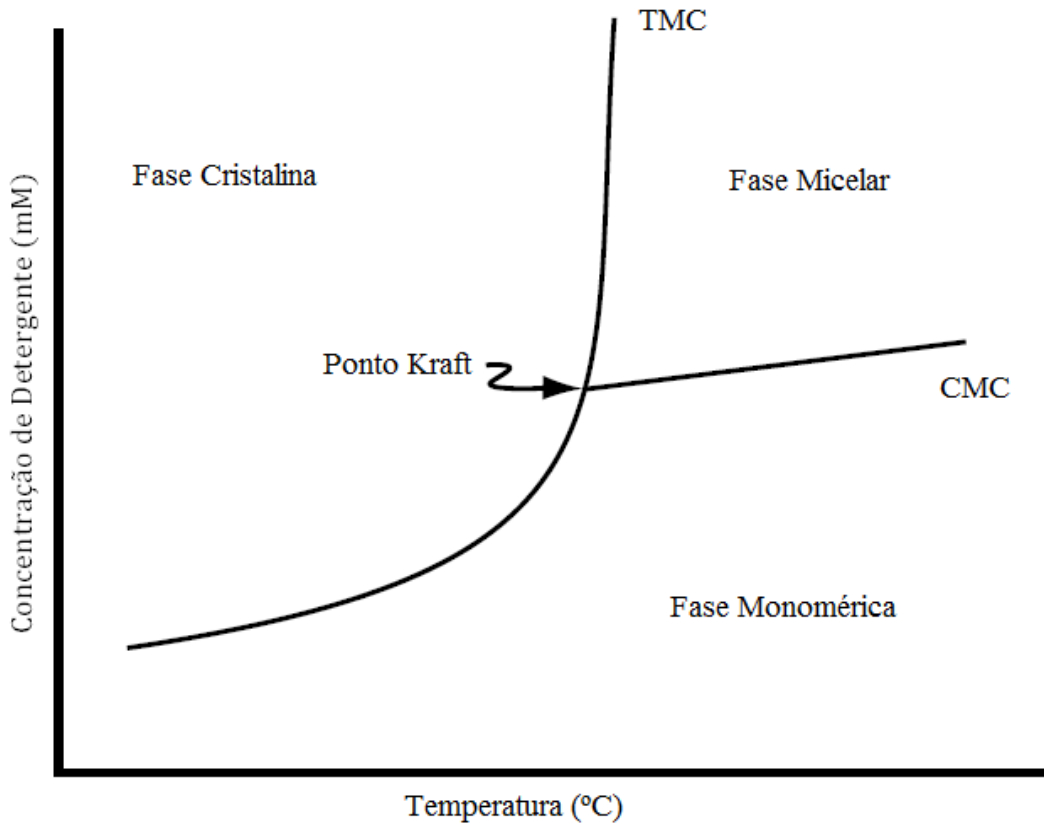


Figura 3.8 - Diagrama de fases de um agente aniônico do tipo sulfonato em solução aquosa [16]

C) Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL)

O BHL é uma medida da hidrofobicidade relativa do detergente, que se correlaciona com a capacidade de o detergente solubilizar as proteínas de membrana. A maioria dos detergentes hidrofóbicos tem valores de BHL próximos de zero, os menos hidrofóbicos utilizados para a solubilização de proteínas extrínsecas têm valores perto de 20, e os com valores entre 12 e 20 usualmente são utilizados na solubilização desnaturante [26].

Por implementação e validação de um método analítico para a determinação de tensoativos aniônicos, por exemplo, se dois detergentes apresentam valores de BHL A e B é possível utilizar a equação 3.1, onde x e y são as percentagens de cada um:

$$BHL (A + B) = \frac{(Ax + By)}{(x + y)} \quad (3.1)$$

Assim, através desta propriedade é possível selecionar dois detergentes de forma a se obter um valor de BHL desejado, isto se não houver fatores que afetem a atividade enzimática dos mesmos [13, 16].

Assim, é possível concluir que o desempenho de um detergente depende de diversos fatores, tais como a concentração do detergente, a força iônica, o comprimento da cadeia alquil, o valor de pH, a presença de aditivos orgânicos, a pureza do detergente e a temperatura [27].

3.2.2. Espuma

Comercialmente, a espuma é um fator bastante valorizado. Tão valorizado quanto a viscosidade e o perfume no produto. O fenômeno de espumação dá-se quando é inserida uma fase gasosa no meio líquido. Essa inserção pode ocorrer por meio de uma mistura simples ou agitação, por meio de borbulhamento em solução, por alterações de pressão, como o caso da abertura de uma garrafa de cerveja e por ebulição [8, 9].

Estas quatro formas de provocar a formação de espumas resultarão em uma formação lamelar metaestável que por sua vez possuirá uma camada de ar interna, uma camada de tensoativos interna, uma camada de solvente, uma camada de tensoativos externa, e por fim, o ar novamente conforme a figura 3.9, onde em “a” é ilustrado a formação de bolhas tanto no interior do líquido, em sua superfície e na atmosfera gasosa e em “b” é ilustrada a alocação das substâncias envolvidas em uma espuma.

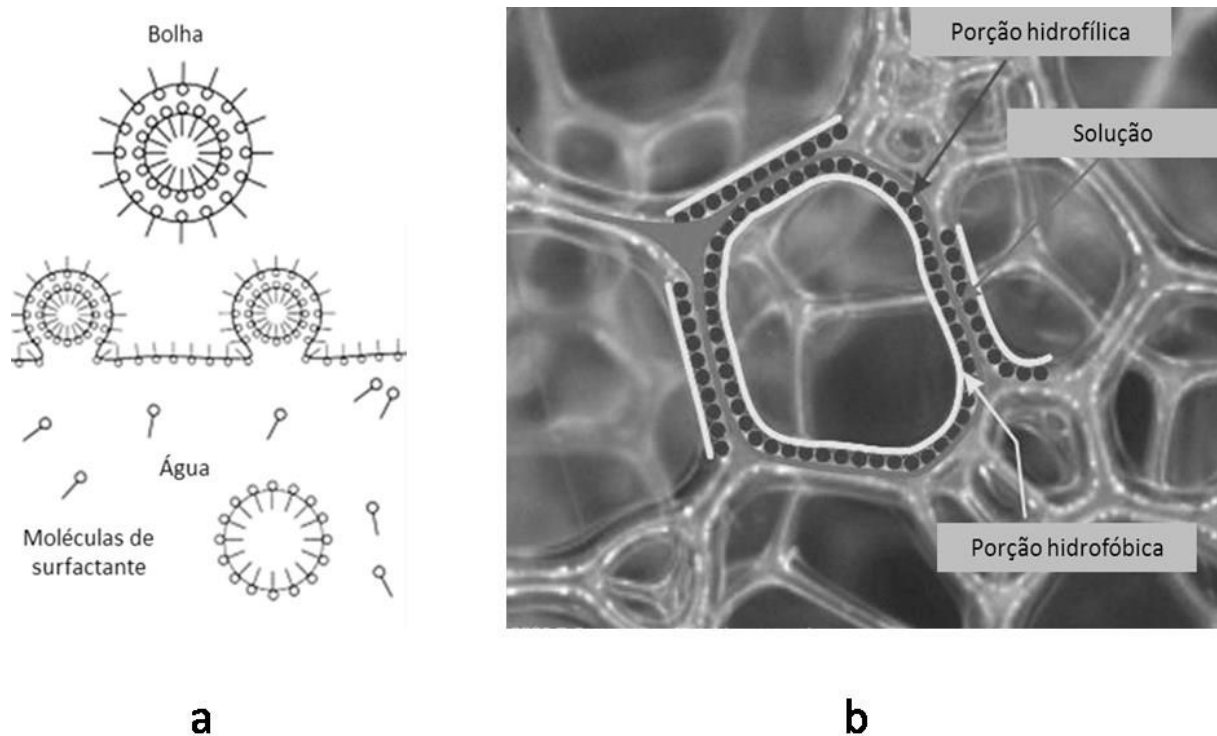


Figura 3.9 - a: Formação estrutural de bolhas; b: Ilustração da composição estrutural em espumas [28]

A facilidade que os tensoativos têm para formar espumas é influenciada pela sua natureza e o meio em que se encontram. Pode-se observar que dentro da classe dos tensoativos é possível identificar bons agentes de detergentes como o alquilbenzeno sulfonato de sódio e bons agentes espumantes como o dodecil sulfato de sódio.

Porém existem outros fatores que podem afetar o poder de espumação como a quantidade de sais em água, que por sua vez podem ajudar a estabilizar as lamelas devido à amenização da repulsão dos tensoativos iônicos, porém, em grandes quantidades podem interferir negativamente no sistema, podendo reduzir o potencial de formação de espumas [29].

É importante também entender que a estabilidade das espumas é um importante fator dependendo do meio de sua aplicação.

Para entender esses fenômenos de estabilização deve-se primeiro compreender o que provoca o rompimento das estruturas. São citados na literatura três fatores básicos, a ruptura das bolhas para a atmosfera, coalescência entre as bolhas e a drenagem do fluido lamelar [31, 32].

A ruptura ocorre pela diferença de pressão entre o interior da bolha e a atmosfera. Porém, quando aglomeradas, conforme a figura 3.10, geram estruturas poliédricas que, por estarem em grau de menor energia, tendem a persistir por maior período de tempo [30].

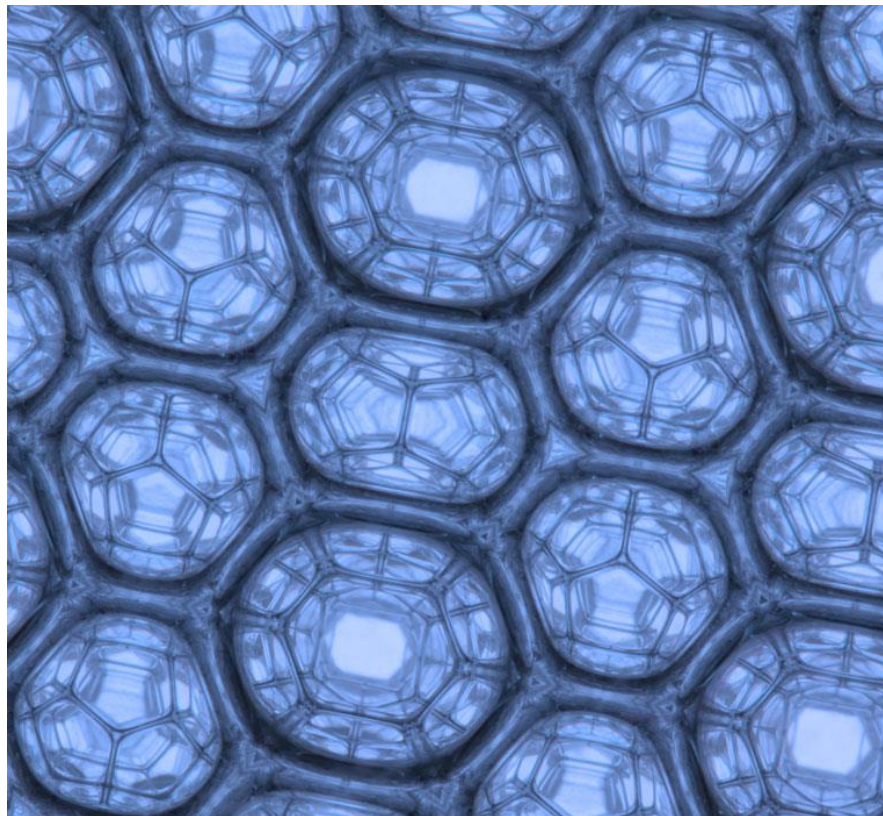


Figura 3.10 - Conjunto de bolhas em conformação de menor energia [33]

3.2.3. Viscosidade

Os Tensioativos em solução aquosa formam micelas que assumem diferentes tipos de geometria, dependendo do tipo de molécula, quantidade de tensioativo em solução, presença de eletrólitos e solventes ou adição de tensioativos secundários [18].

Os eletrólitos aumentam a força iônica do meio, diminuindo a solubilidade do tensioativo, o que provoca uma reorganização do sistema com maior número de moléculas de tensioativos por micela, alterando as formas iniciais de esféricas, aproximadamente, para lamelares ou tubulares.

Como consequência, ocorre uma agregação dessas micelas, diminuindo a mobilidade do sistema. O efeito macroscópico observado é o aumento da viscosidade do sistema. Contudo, um excesso de eletrólitos provoca uma grande diminuição da solubilidade dos tensoativos em água, destabilizando as micelas e, conseqüentemente, conduzindo à perda de viscosidade do sistema, para além de provocar turvação e separação de fases.

Todavia, uma combinação dos tensoativos pode alterar a viscosidade pela formação de micelas mistas com o tensoativo principal, mas esta combinação pode ser positiva ou negativa para o sistema, dependendo do tipo de tensoativos utilizados e da magnitude dos seus efeitos sinérgicos.

As formulações não teriam tanto apelo pelo consumidor devido às propriedades físicas, ou seja, se eles não incluíssem aditivos para modificar a viscosidade ou reologia.

De um modo geral, a viscosidade é necessária para melhorar a estética de uma formulação e atender às demandas dos consumidores, para quem o conceito "grosso é melhor" muitas vezes permanece válida. Isto é especialmente verdadeiro no líquido aqueles formulações em que a viscosidade resultante sem aditivos é pouco superior ao da água em si. Um simples aumento da viscosidade, no entanto, muitas vezes não é suficiente para satisfazer as exigências técnicas de formulação [25].

A vasta maioria dos líquidos apresenta comportamento reológico intermediário entre os líquidos e os sólidos, apresentando, em variadas extensões, ambos os comportamentos elástico e viscoso, podendo ser chamados de "viscoelásticos" [1].

Os fluidos ideais, quando sujeitos a uma tensão suficiente, deformam-se. Esta deformação está esquematizada na figura 3.11, onde tem-se uma camada de líquido de espessura h em repouso que, ao ser submetida a uma tensão, tem sua deformação ocorrendo pelo "escorregamento" das camadas de líquido entre si. A este "escorregamento" dá-se o nome de cisalhamento do líquido. A tensão que provoca este cisalhamento é chamada de tensão de cisalhamento.

A resistência de um fluido à troca de posição de um volume do elemento, ou seja, a resistência contrária à tensão de cisalhamento, é chamada de viscosidade. Para manter um fluido em fluxo, energia deve ser adicionada continuamente.

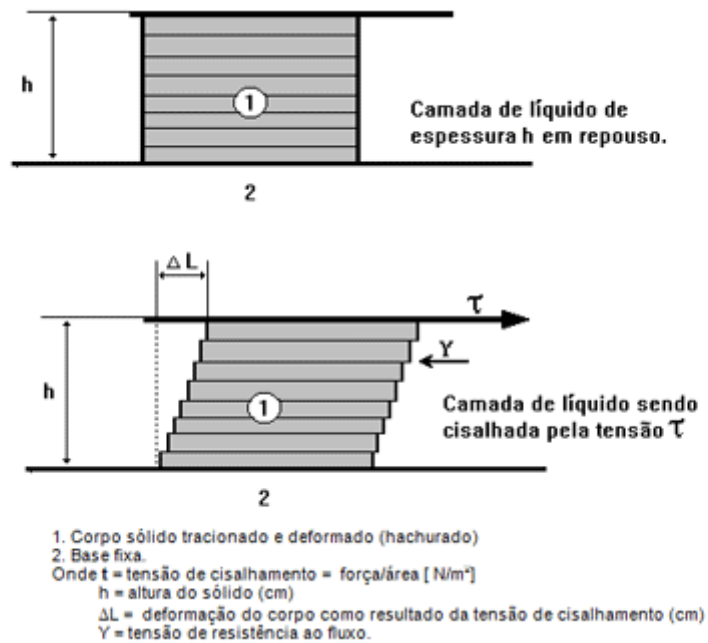


Figura 3.11 - Diagrama do cisalhamento quando existe tensão [34]

3.2.4. Ponto de Turvação

O ponto de turvação observa-se quando um tensoativo se torna insolúvel em água a uma determinada temperatura.

A solubilidade é influenciada pela natureza e dosagem dos tensoativos em conjunto com a natureza e dosagem de um eletrólito quando adicionado à formulação.

O ponto de turvação elevado é um problema que pode ser eliminado diminuindo a quantidade de eletrólito (cloreto de sódio) na formulação e/ou aumentando a quantidade de matéria cativa. É recomendável que a temperatura do ponto de turvação da formulação seja menor que $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evitar precipitação ou separação de fases [9, 35].

4. Planeamento e Experimentação

Neste capítulo é feita uma breve abordagem ao planeamento de experiências que se revela de grande utilidade para melhorar a qualidade dos produtos e processos produtivos a um custo reduzido. O planeamento de experiências é usado para compreender o comportamento de um processo ou sistema em estudo de forma a aprofundar o conhecimento sobre o seu funcionamento.

Muitas experiências envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores e de uma forma geral os desenhos fatoriais são muito eficientes para lidar com este tipo de problemas. Por desenho fatorial entende-se aquele no qual para cada experiência completa se ensaiam todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores em estudo. Um caso particular de desenhos fatoriais corresponde à situação para a qual os vários fatores em estudo (k fatores), são testados cada qual apenas a dois níveis. Neste capítulo será abordada a experimentação fatorial completa nomeadamente os fatoriais do tipo 2^k os quais constituem a base para a construção de fatoriais fracionados do tipo 2^{k-p} que também serão abordados neste capítulo, sendo p o número de fatores gerados.

Neste capítulo também se aborda o planeamento de misturas como um caso especial de modelos de superfície de resposta nos quais os fatores ou componentes da mistura e a resposta em estudo são função das proporções das várias matérias-primas. Estas proporções ou quantidades podem ser medidas em massa, volume, razão molar, etc.

4.1. Introdução

Os métodos de planeamento experimental podem ser usados no processo de desenvolvimento de novos produtos e processos ou no processo de melhoramento de produtos existentes bem como na resolução de problemas para melhorar o desempenho do processo ou obter um processo mais robusto a fontes externas de variabilidade [36].

Os métodos de controlo estatístico do processo e o planeamento experimental são muito poderosos para a melhoria e otimização de processos. Um processo pode estar sob controlo estatístico, mas ter fraca capacidade de cumprir com as especificações e neste sentido o planeamento experimental constitui uma ferramenta que poderá auxiliar a melhor compreender os fatores de controlo e fatores de ruído que afetam o processo e neste sentido contribuir para a determinação das melhores condições de trabalho que permitem aumentar a capacidade do mesmo [37].

A aplicação dessas técnicas no início do processo de desenvolvimento de produtos e processos apresenta várias vantagens:

1. Rendimento melhorado.
2. Variabilidade reduzida e valores mais próximos do valor alvo.
3. Tempo de desenvolvimento mais reduzido.
4. Redução dos custos gerais de desenvolvimento.

Os métodos de planeamento experimental desempenhar assim um papel importante nas atividades de engenharia de produto, onde os novos produtos são desenvolvidos e os existentes são melhorados. Os planeamentos experimentais em projetos de engenharia de produto com aplicações de estatística incluem entre outros:

1. Avaliação e comparação de configurações básicas de produto.
2. Avaliação de alternativas de matérias-primas e componentes.
3. Determinação dos principais parâmetros de engenharia do produto que influenciam o desempenho do mesmo.

O uso do planeamento experimental nessas áreas pode resultar em uma melhor fabricação do produto, otimização do desempenho e confiabilidade, menor custo do produto e menor tempo de desenvolvimento de produto.

Para usar este tipo de abordagem, é necessário que exista um objetivo, e determinar exatamente quais os fatores que devem ser estudados (i.e. fatores de controle), como o planeamento deve ser conduzido e pelo menos uma compreensão qualitativa de como os dados serão analisados.

O procedimento a usar num planeamento experimental é o que se apresenta na figura 4.1:

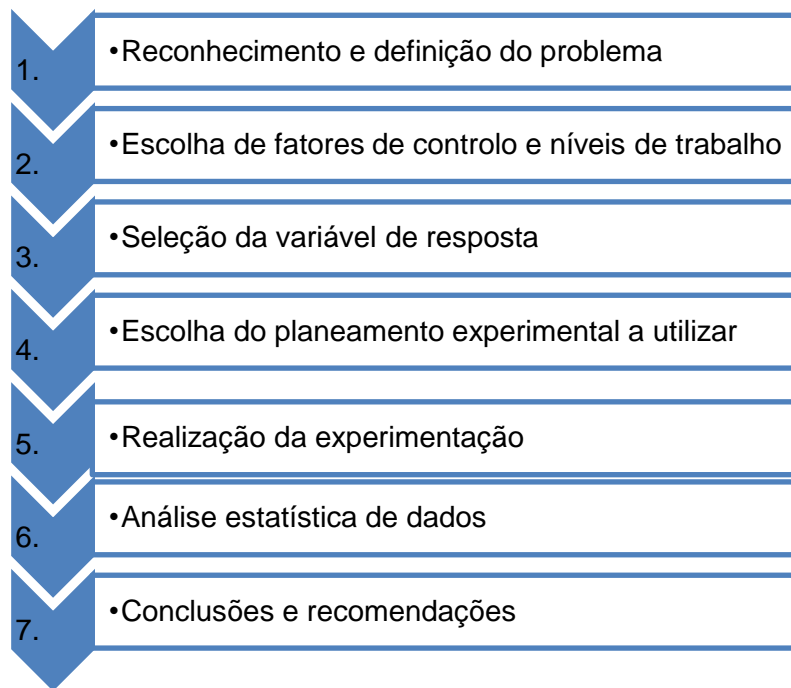


Figura 4.1 - Procedimento geral para realização do planeamento estatístico de experiências, adaptado [37]

Um planeamento bem-sucedido requer conhecimento dos fatores que supostamente terão influencia sobre a resposta em estudo. Esses fatores devem ser variados, escolhendo um número apropriado de níveis a serem usados selecionar as unidades de medida a usar e forma de mensuração para avaliar os fatores em estudo.

4.2. Experimentação Tradicional – OFAT

A experimentação fatorial constitui uma alternativa à experimentação tradicional, na qual se faz variar um fator da cada vez mantendo os restantes fatores constantes. Esse tipo de experimentação é denominado de experimentação OFAT (*one factor at time*). No entanto, essa abordagem é ineficiente quando comparada com a mudança simultânea de níveis de fatores. Uma experiência estrategicamente planeada e executada pode fornecer uma grande quantidade de informações do efeito sobre uma variável de resposta devido a um ou mais fatores bem como ao efeito das interações sobre a variável de resposta em estudo, algo que não é possível de obter na experimentação OFAT [37].

4.3. Planeamento Fatorial 2^k

O planeamento fatorial é muito útil no processo de desenvolvimento e melhoria que envolvem vários fatores e nas quais é necessário verificar o efeito conjunto dos fatores na variável de resposta. O efeito conjunto dos fatores traduz-se pelos efeitos principais dos fatores e interações.

No caso específico, o planeamento fatorial 2^k é o planeamento que tem apenas dois níveis. Este tipo de fatoriais e em particular quaisquer fatoriais fracionados do tipo 2^{k-p} são muito úteis nas fases iniciais de trabalho experimental, quando existem muitos fatores a investigar. Permitem a realização do menor número de experiências necessárias para estudar os k fatores de forma a identificar quais os fatores mais importantes. Desta forma este tipo de fatoriais é muito usado em experiências de triagem com o objetivo de separar os fatores que mais influencia têm sobre a resposta em estudo.

4.3.1. Fatorial 2^2

O tipo mais simples do fatorial 2^k é o fatorial 2^2 , ou seja, para dois fatores identificados por A e B, e cada qual experimentado a dois níveis. É usual designar os níveis de cada fator por nível baixo (-1) e nível alto (+1) [38].

Tabela 4.1 - Arranjo dos dados para o fatorial 2^2 , adaptado [37]

Fator A	Fator B	
	B(-)	B(+)
A (-)	A(-)B(-)	A(-)B(+)
A (+)	A(+)B(-)	A(+)B(+)

As quatro combinações de níveis (muitas vezes também chamadas de tratamentos) dos fatores encontram-se representadas geometricamente na figura 4.2 pelas letras minúsculas.

Por convenção representa-se o efeito do fator A e do fator B pelas letras maiúsculas A e B. Assim sendo, A refere-se ao efeito do fator A e B refere-se ao efeito do fator B assim como AB se refere ao efeito da interação AB.

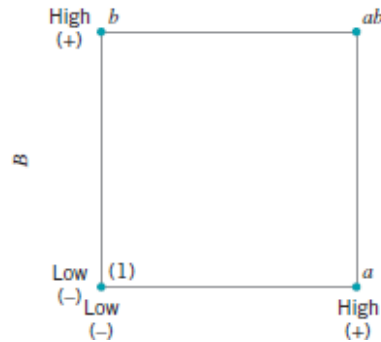


Figura 4.2 - Representação geométrica do fatorial 2^2 [37]

- (1) – Fatores A e B no nível baixo
- a – Somente o fator A no nível alto
- b – Somente o fator B no nível alto
- ab – Fatores A e B no nível alto

Através da figura 4.2, é possível verificar que as combinações possíveis para os fatores A e B a dois níveis serão $2^2 = 4$ ensaios, formando geometricamente um quadrado.

A notação das várias combinações vai ser usada para qualquer fatorial do tipo 2^k . Assim, e de uma forma geral, cada combinação vai ser representada por um conjunto de letras minúsculas. Se a letra está presente significa que o fator correspondente se encontra no nível alto, caso se encontre ausente o fator em causa encontra-se no nível baixo [37].

Os efeitos com interesse no fatorial 2^2 são os efeitos principais de A e B e o efeito da interação AB. As letras a, b, ab e (1) também representam os totais das n observações (replicações) recolhidas nos respetivos pontos da experimentação.

Para estimar o efeito principal de A, calcula-se a média das observações do lado direito do quadrado, onde o fator A se encontra no nível alto e subtrai-se ao valor obtido a média das observações do lado esquerdo do quadrado onde o fator A se encontra no nível baixo,

$$A = \bar{Y}_{A^+} - \bar{Y}_{A^-} \quad (4.1)$$

$$A = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n} = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad (4.2)$$

De modo análogo, o efeito principal do fator B é calculado determinando a média das observações no topo do quadrado, onde o fator B se encontra no nível alto, e subtraindo a média de observações na base do quadrado, onde o fator B se encontra no nível baixo,

$$B = \frac{ab + b}{2n} - \frac{a + (1)}{2n} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad (4.3)$$

A interação AB é estimada efetuando a diferença das médias na diagonal

$$AB = \frac{ab + (1)}{2n} - \frac{a + b}{2n} = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad (4.4)$$

As quantidades que se encontram entre parêntesis são denominadas de contrastes. Por exemplo para A o contraste é,

$$\text{Contraste}_A = a + ab - b - (1) \quad (4.5)$$

Nestas equações, os coeficientes de contraste são sempre (+1) ou (-1). Pode-se recorrer a um quadro de sinais, tabela 4.2, para determinar o sinal de cada contraste em particular.

Para calcular os contrastes a partir do quadro, multiplica-se os sinais da coluna apropriada pelas combinações listadas nas várias linhas e calcula-se a sua soma.

Tabela 4.2 - Quadro de sinais para o fatorial 2^2 [39]

Combinação	I	A	B	AB
(1)	+	-	-	+
a	+	+	-	-
b	+	-	+	-
ab	+	+	+	+

Os contrastes são usados para o cálculo das estimativas dos efeitos e das somas quadráticas de A, B, e da interação AB.

Os efeitos são obtidos a partir das fórmulas seguintes:

$$efeito_A = \frac{[a + ab - b - (1)]}{2n} \quad (4.6)$$

$$efeito_B = \frac{[b + ab - a - (1)]}{2n} \quad (4.7)$$

$$efeito_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]}{2n} \quad (4.8)$$

As somas quadráticas são obtidas através das fórmulas,

$$SS_A = \frac{[a + ab - b - (1)]^2}{4n} \quad (4.9)$$

$$SS_B = \frac{[b + ab - a - (1)]^2}{4n} \quad (20)$$

$$SS_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{4n} \quad (4.113)$$

O SS_{Total} é obtido da forma usual (i.e. de acordo com a equação 11 do anexo I) e o SS_{erro} é obtido por diferença (desde que $n > 1$). Caso não existam réplicas a estimativa do erro pode ser feita, de acordo com o gráfico seminormal dos efeitos [38].

A análise de variância vai ser usada como ferramenta para a análise estatística dos dados. O objetivo será o de testar a significância estatística dos efeitos dos fatores e interações sobre a resposta em análise. Para uma melhor compreensão da técnica estatística de análise de variância, pode-se consultar o anexo I.

A construção e aplicação do planeamento de experiências, tem como objetivo subjacente a construção de um modelo empírico. Os desenhos fatoriais são muito eficientes para o desenvolvimento de equações empíricas que relacionem os fatores controláveis com a resposta em análise. Estes modelos empíricos fornecem informação sobre as propriedades do sistema a partir do qual os dados são recolhidos. Os sinais bem como a ordem de grandeza dos coeficientes e a presença ou ausência de interações sobre o sistema em estudo constitui informação de grande utilidade para o experimentador.

O modelo empírico a desenvolver, baseia-se na análise da significância estatística dos efeitos dos fatores e interações em análise. É simples converter as estimativas dos efeitos, num modelo de regressão que possa ser usado para prever a resposta em qualquer ponto do espaço coberto pelos níveis dos fatores em análise [39].

Considere-se, a título de exemplo, que num determinado planeamento fatorial são significativos os efeitos de dois fatores e a sua interação. O modelo de regressão usado para determinar os valores previstos será:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (4.12)$$

$$\beta_0 = \frac{\text{total observações}}{n \times 2^2} \quad (4.13)$$

$$\beta_1 = \frac{\text{efeito}_A}{2} \quad (4.14)$$

$$\beta_2 = \frac{\text{efeito}_B}{2} \quad (4.15)$$

$$\beta_{12} = \frac{\text{efeito}_{AB}}{2} \quad (4.16)$$

Os coeficientes de regressão são $\beta_1, \beta_2, \beta_{12}$, e correspondem a metade das estimativas dos efeitos e β_0 corresponde à média global das observações.

Por exemplo, o coeficiente de regressão β_1 corresponde a metade da estimativa do efeito de A pois mede o efeito de uma mudança de uma unidade de x_1 na média de Y, e a estimativa do efeito foi calculada com base na mudança de x_1 de (-1) para (+1) o que vai corresponder a duas unidades.

O modelo pode ser usado para obter os valores previstos na gama de experimentação. Retomando o exemplo referido, pode-se transformar os dados iniciais não codificados em dados codificados recorrendo a equação 4.17:

$$x_{nível} = 2 \left(\frac{f_{nível} - \bar{f}}{f_a} \right) \quad (4.17)$$

$f_{nível}$ = nível de funcionamento do fator,
 \bar{f} = média dos níveis de funcionamento do factor,
 f_a = amplitude dos níveis de funcionamento do fator.

4.3.2. Fatorial 2^k ($k \geq 3$)

Supondo três fatores A, B e C com dois níveis faz com que exista um fatorial 2^3 com um total de oito combinações possíveis entre os três fatores. Geometricamente o fatorial em questão pode ser representado por um cubo, com as oito combinações formando os vértices do referido cubo. Com este planeamento fatorial pode-se estimar os efeitos dos três fatores envolvidos (A, B e C), bem como as interações de dois fatores (AB, AC e BC)

e a interação dos três fatores (ABC). Na figura 4.3 encontra-se a representação geométrica dos contrastes correspondendo aos efeitos principais e às interações no planeamento fatorial 2^3 [37, 38].

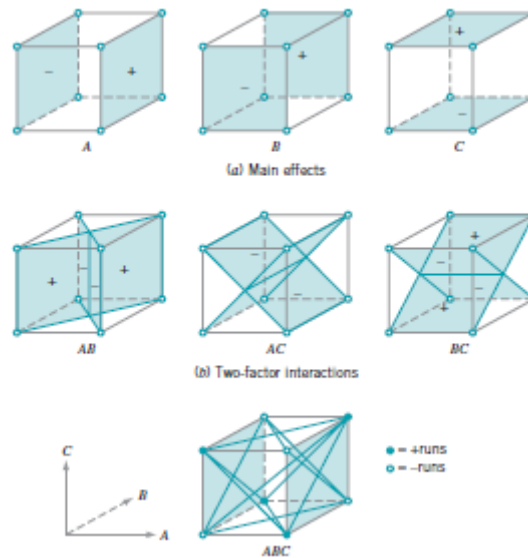


Figura 4.3 - Representação geométrica dos contrastes correspondendo aos efeitos (a), às interações de 2 fatores, (b) e à interação dos 3 fatores (c) do fatorial 2^3 [37]

Para determinar o efeito principal do fator A, determina-se a média das quatro combinações do lado direito do cubo, onde A se encontra no nível alto e subtrai-se a esta quantidade a média das quatro combinações do lado esquerdo do cubo onde A se encontra no nível baixo.

$$A = \bar{Y}_{A^+} - \bar{Y}_{A^-} = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - b - c - bc - (1)] \quad (4.18)$$

De forma análoga o efeito de B corresponde à diferença nas médias entre as quatro combinações da parte detrás do cubo e as quatro da parte frontal o que leva a,

$$B = \bar{Y}_{B^+} - \bar{Y}_{B^-} = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - a - c - ac - (1)] \quad (4.19)$$

O efeito de C corresponde à diferença na resposta média entre as quatro combinações no topo do cubo e as quatro combinações na base do cubo,

$$C = \bar{Y}_{C^+} - \bar{Y}_{C^-} = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - a - b - ab - (1)] \quad (4.20)$$

Os efeitos das interações de dois fatores podem ser facilmente calculados da seguinte forma,

Tabela 4.3 - Cálculo da interação AB, adaptado [37]

B	Efeito médio de A
Alto (+)	$\left[\frac{(abc - bc) + (ab - b)}{2n} \right]$
Baixo (-)	$\left[\frac{(ac - c) + (a - (1))}{2n} \right]$
Diferença	$\left[\frac{abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)}{2n} \right]$

O efeito da interação AB é dado por metade desta diferença de acordo com,

$$AB = \frac{1}{4n} [ab + (1) + abc + c - b - a - bc - ac] \quad (4.21)$$

Desta forma, a interação AB corresponde à diferença nas médias entre as experiências dos dois planos diagonais do cubo tal como se pode visualizar na figura 4.3. Usando a mesma lógica obtém-se para as interações AC e BC,

$$AC = \frac{1}{4n} [ac + (1) + abc + b - a - c - ab - bc] \quad (4.22)$$

$$BC = \frac{1}{4n} [bc + (1) + abc + a - b - c - ab - ac] \quad (4.23)$$

A interação ABC pode ser definida como a diferença média entre a interação AB para os dois níveis de C e como tal,

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad (4.24)$$

Tabela 4.4 - Sinais algébricos para o fatorial 2^3 , adaptado [37]

Combinações	I	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(1)	+	-	-	+	-	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	+	-	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	-	+	+	-	-
bc	+	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+

De uma forma geral, para qualquer fatorial do tipo 2^k , pode-se determinar o efeito principal ou interação multiplicando a combinação da primeira coluna da tabela pelos sinais da coluna correspondendo ao fator em causa ou à interação correspondendo esta soma ao contraste dividindo de seguida o contraste por metade do número de observações de acordo com,

$$efeito = \frac{contraste}{n2^{k-1}} \quad (4.25)$$

sendo as somas quadráticas obtidas por,

$$SS = \frac{(contraste)^2}{n2^k} \quad (4.26)$$

À medida que o número de fatores do desenho fatorial 2^k aumenta, o número de experiências necessárias também aumenta rapidamente. Por exemplo um fatorial do tipo 2^5 requer 32 experiências. Neste fatorial dos 31 graus de liberdade totais apenas 5 graus de liberdade dizem respeito aos efeitos principais, 10 graus de liberdade correspondem às interações de dois fatores e 16 graus de liberdade são usados para estimar interações de ordem superior. Por vezes não existe muito interesse nestas interações de ordem superior, particularmente no início do estudo de um processo. Se pudermos assumir que algumas interações de ordem superior são desprezáveis então poder-se-á usar um planeamento

fatorial fracionado envolvendo um número inferior de experiências relativamente ao conjunto completo de 2^k para obter informação dos efeitos principais e interações de ordem mais baixa [37, 39].

4.4. Planeamento Fatorial Fracionado

O planeamento fatorial fracionado do tipo 2^{k-1} corresponde a metade do fatorial 2^k e contém 2^{k-1} experiências. A título de exemplo considere-se o fatorial fracionado 2^{3-1} , ou seja, metade do fatorial 2^3 . Este fatorial apresenta quatro experiências, metade das experiências necessárias para o fatorial completo 2^3 [39].

Suponha que se seleccionam quatro combinações a partir do fatorial 2^3 tal como se pode observar a partir da tabela 4.5,

Tabela 4.5 - Fatorial 2^3 com evidência de duas frações, adaptado [39]

Combinações	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
c	-	-	+	+	-	-	+
abc	+	+	+	+	+	+	+
ab	+	+	+	-	-	-	-
ac	+	-	-	+	+	-	-
bc	-	+	-	+	-	+	-
(1)	-	-	+	-	+	+	-

Na tabela 4.5, estão representadas duas frações do fatorial 2^3 . As quatro primeiras combinações, a, b, c e abc representam a *fração principal* e as quatro últimas combinações representam a *fração alternativa*, ab, ac, bc e (1).

Para a fração principal $I = +ABC$ e para a fração alternativa $I = -ABC$.

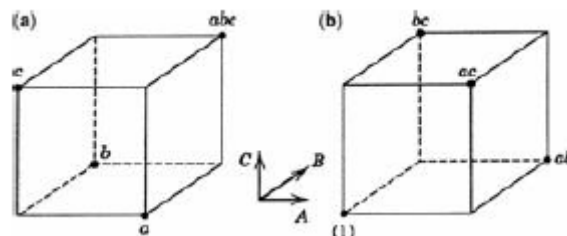


Figura 4.4 - Duas frações do fatorial 2^3 (a): Principal $I = +ABC$; (b): Alternativa $I = -ABC$, adaptado [39]

As combinações para o desenho 2^{3-1} vão associar três graus de liberdade aos efeitos principais. As estimativas dos efeitos principais são obtidas como combinações lineares das observações,

$$A = \frac{1}{2}[a - b - c + abc] \quad (4.27)$$

$$B = \frac{1}{2}[-a + b - c + abc] \quad (4.28)$$

$$C = \frac{1}{2}[-a - b + c + abc] \quad (4.29)$$

Também é simples de verificar que as estimativas das interações de dois fatores seguem as combinações lineares das observações,

$$BC = \frac{1}{2}[a - b - c + abc] \quad (4.30)$$

$$AC = \frac{1}{2}[-a + b - c + abc] \quad (4.31)$$

$$AB = \frac{1}{2}[-a - b + c + abc] \quad (4.32)$$

Como se pode observar a combinação linear das observações da coluna A, ℓ_A , estima o efeito principal de A bem como a interação BC. Desta forma a combinação linear de A, ℓ_A , estima a soma destes dois efeitos (A+BC). De forma semelhante, ℓ_B , estima (B+AC) e ℓ_C estima (C+AB). Aos efeitos que manifestam esta propriedade chamam-se efeitos *confundidos* ou *mascarado*. Para o desenho fatorial fracionado usado pode-se concluir que A e BC estão confundidos, bem como B e AC e C e AB.

A determinação da estrutura de todos os efeitos confundidos pode ser determinada a partir da relação de definição. A multiplicação de qualquer efeito pela relação de definição dá origem ao efeito ou efeitos que com ele se encontram confundidos.

Para a fração principal na qual a relação de definição é $I = ABC$ podem-se determinar os efeitos confundidos,

$$A = A. ABC = A^2 BC \text{ e como } A.I = A \text{ e } A^2 = I \text{ vem,}$$

$$A = BC$$

Da mesma forma,

$$B = B \cdot ABC = AB^2C = AC$$

$$C = C \cdot ABC = ABC^2 = AB$$

Se, de forma análoga, se optar por trabalhar com a fração alternativa, ou complementar, a relação de definição será $I = -ABC$ e os efeitos confundidos, $A = -BC$, $B = -AC$ e $C = -AB$. Como tal as estimativas de A, B e C que resultam deste fatorial fracionado estimam A-BC, B-AC e C-AB. Na prática é indiferente qual a fração que se seleciona para trabalhar, denominando-se por fração principal a que tem o sinal (+) na relação de definição e por fração alternativa a que tem o sinal (-).

Por vezes usam-se sequências de fatoriais fracionados para estimar os efeitos. Suponha que se utilizou a fração principal do fracionado 2^{3-1} com a relação de definição $I = ABC$. Deste planeamento obtém-se as seguintes estimativas dos efeitos,

$$l_{A=} = A+BC$$

$$l_{B=} = B+AC$$

$$l_{C=} = C+AB$$

Suponha que se pode admitir que as interações de ordem dois são desprezáveis. Se assim for o fatorial usado produz estimativas dos três efeitos principais A, B e C. No entanto caso existam algumas dúvidas acerca das interações pode-se estimar estas experimentando a fração alternativa. A fração alternativa produz as seguintes estimativas dos efeitos,

$$l_{A=} = A-BC$$

$$l_{B=} = B-AC$$

$$l_{C=} = C-AB$$

Pode-se desta forma eliminar a confusão existente entre os efeitos principais e as interações de ordem dois, adicionando e subtraindo as combinações lineares dos efeitos nas duas frações individuais. Por exemplo, suponha que pretende eliminar a confusão existente entre A e BC. Como $l_{A=} = A+BC$ e $l_{A=} = A-BC$ pode-se combinar as estimativas destes efeitos da seguinte forma,

$$\frac{1}{2} (\ell A + \ell B) = \frac{1}{2} (A+BC+A-BC) = A$$

$$\frac{1}{2} (\ell A - \ell B) = \frac{1}{2} (A+BC-A+BC) = BC$$

Assim para os três pares de estimativas dos efeitos obtém-se os seguintes resultados:

Tabela 4.6 - Estimativas dos efeitos, adaptado [37]

Efeito, i	$\frac{1}{2} (\ell_i + \ell'_i)$	$\frac{1}{2} (\ell_i - \ell'_i)$
i = A	$\frac{1}{2} (A+BC+A-BC) = A$	$\frac{1}{2} (A+BC-A+BC) = BC$
i = B	$\frac{1}{2} (B+AC+B-AC) = B$	$\frac{1}{2} (B+AC-B+AC) = AC$
i = C	$\frac{1}{2} (C+AB+C-AB) = C$	$\frac{1}{2} (C+AB-C+AB) = AB$

Desta forma se verifica que combinando uma sequência de dois desenhos fatoriais fracionados pode-se isolar quer os efeitos principais quer as interações de dois fatores.

Este facto torna o desenho fatorial fracionado muito útil, pois é possível experimentar sequências com um menor número de experiências e efetuar uma experimentação sequencial para dissipar dúvidas que surjam.

Na prática é possível, em muitas situações, selecionar uma fração de forma que os efeitos principais e interações de ordem mais baixa (como por exemplo interações de ordem dois) estejam confundidas apenas com interações de ordem superior, as quais serão provavelmente desprezáveis. Surge assim desta forma o conceito de resolução do desenho fatorial fracionado.

O conceito de resolução do desenho fatorial fracionado é muito útil de forma a poder classificar o fracionado de acordo com o padrão de efeitos confundidos que este produz. Os desenhos fatoriais fracionados de resolução III, IV e V são particularmente importantes.

Fracionado de resolução III – são fracionados nos quais os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais, mas os efeitos principais encontram-se confundidos com interações de dois fatores e algumas interações de dois fatores podem estar confundidas entre si.

Fracionado de resolução IV – são fracionados nos quais os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais ou com interações de dois fatores, mas as interações de dois fatores estão confundidas entre si.

Fracionado de resolução V – nestes fracionados nem os efeitos principais nem as interações de dois fatores estão confundidas com outros efeitos principais ou com outras interações de dois fatores, mas as interações de dois fatores estão confundidas com interações de três fatores.

Os desenhos fatoriais de resolução III e de resolução IV são muito usados em experiências de triagem. Os fracionados de resolução IV dão boa informação acerca dos efeitos principais e dão alguma informação sobre as interações de dois fatores

4.4.1. Fatorial Fracionado do tipo 2^{k-p}

Quando se pretende estudar um número relativamente elevado de fatores usa-se com frequência frações mais pequenas do fatorial 2^k [37, 38, 39].

O fatorial fracionado do tipo 2^{k-p} , corresponde ao uso de uma fração do tipo $\frac{1}{2^p}$ a partir do fatorial completo 2^k (Ex: um fatorial 2^{k-2} utiliza $\frac{1}{4}$ do fatorial 2^k , um fatorial 2^{k-3} utiliza $\frac{1}{8}$ do fatorial 2^k , etc.).

Considere-se o fatorial fracionado 2^{k-2} , o qual pode ser construído escrevendo o fatorial base que consiste no número de experiências associadas a um fatorial completo em $(k-2)$ fatores associando à posteriori duas colunas adicionais cujos geradores não são mais do que interações escolhidas de forma apropriada e envolvendo os primeiros $(k-2)$ fatores. Como tal, $\frac{1}{4}$ do fatorial 2^k tem dois geradores. Se P e Q representarem os geradores escolhidos, então $I \equiv P$ e $I \equiv Q$ são designadas de relações geradoras do fracionado. Os sinais de P e Q (os quais podem ser positivos ou negativos) determinam qual será a fração, $\frac{1}{4}$, a usar. Existem quatro frações a associar com a escolha dos geradores $\pm P$ e $\pm Q$. A fração onde ambos P e Q são positivos é denominada de fração principal. A relação de definição completa consiste em todas as colunas que são iguais à coluna identidade, I. Assim a relação de definição completa consiste em P e Q e na sua interação genérica PQ. A relação de definição completa será então, $I \equiv P \equiv Q \equiv PQ$. Os elementos P, Q e PQ denominam-se de termos da relação de definição. Os efeitos confundidos de qualquer efeito são obtidos multiplicando a coluna para esse efeito por cada termo da relação de definição. Como se pode constatar para o fracionado em causa cada efeito tem três efeitos que com ele se encontram confundidos. O experimentador deve ter cuidado na escolha

dos geradores de forma que efeitos potencialmente importantes não estejam confundidos uns com os outros.

Como exemplo, considere-se como palavra da relação de definição do fracionado 2^{6-2} ,

$$I \equiv ABCE \text{ e } I \equiv BCDF.$$

A relação de definição completa do fracionado é dada por:

$$I \equiv ABCE \equiv BCDF \equiv ADEF$$

Tal como se pode observar pela relação de definição o fracionado em causa tem resolução IV. De forma a determinar os efeitos confundidos, multiplica-se qualquer efeito pelos termos da relação de definição completa verificando-se, desta forma, que qualquer efeito se encontra confundido com outros três efeitos. Na tabela 4.7, pode-se ver toda a estrutura de efeitos confundidos para o fracionado 2^{6-2} com a relação de definição completa

$$I \equiv ABCE \equiv BCDF \equiv ADEF$$

Tabela 4.7 - Estrutura de efeitos confundidos do fatorial 2^{6-2} com $I = ABCE = BCDF = ADEF$, adaptado [37]

$A \equiv BCE \equiv DEF \equiv ABCDF$	$AB \equiv CE \equiv ACDF \equiv BDEF$
$B \equiv ACE \equiv CDF \equiv ABDEF$	$AC \equiv BE \equiv ABDF \equiv CDEF$
$C \equiv ABE \equiv BDF \equiv ACDEF$	$AD \equiv EF \equiv ABDF \equiv CDEF$
$D \equiv BCF \equiv AEF \equiv ABCDE$	$AE \equiv BC \equiv DF \equiv ABCDEF$
$E \equiv ABC \equiv ADF \equiv BCDEF$	$AF \equiv DE \equiv BCEF \equiv ABCD$
$F \equiv BCD \equiv ADE \equiv ABCEF$	$BD \equiv CF \equiv ACDE \equiv ABEF$
$ABD \equiv CDE \equiv ACF \equiv BEF$	$BF \equiv CD \equiv ACEF \equiv ABDE$
$ACD \equiv BDE \equiv ABF \equiv CEF$	

A título de exemplo constrói-se o fatorial fracionado 2^{6-2} com a relação de definição (tabela 4.8):

$$E \times E \equiv ABCE \equiv I$$

$$F \times F \equiv BCDF \equiv I$$

Tabela 4.8 - Construção do fatorial fracionado 2^{6-2} com $I \equiv ABCE$ e $I \equiv BCDF$, adaptado [37]

Experiências	A	B	C	D	E \equiv ABC	F \equiv BCD
1	-	-	-	-	-	-
2	+	-	-	-	+	-
3	-	+	-	-	+	+
4	+	+	-	-	-	+
5	-	-	+	-	+	+
6	+	-	+	-	-	+
7	-	+	+	-	-	-
8	+	+	+	-	+	-
9	-	-	-	+	-	+
10	+	-	-	+	+	+
11	-	+	-	+	+	-
12	+	+	-	+	-	-
13	-	-	+	+	+	-
14	+	-	+	+	-	-
15	-	+	+	+	-	+
16	+	+	+	+	+	+

De uma forma geral o fatorial 2^{k-p} contendo 2^{k-p} experiências constitui uma fração do tipo $\frac{1}{4}$ do fatorial 2^k .

A construção destes fatoriais requer que os p geradores sejam independentes. A relação de definição completa para o fatorial em causa consiste nos p geradores inicialmente escolhidos e nas suas 2^{k-p-n} interações genéricas. A escolha dos p geradores constitui uma tarefa de extrema importância de forma a obter as melhores relações entre os efeitos confundidos. O critério a usar consiste em selecionar os geradores de forma que o fatorial fracionado em causa, 2^{k-p} , tenha a maior resolução possível.

4.6. Planeamento de Misturas

O desenvolvimento de novas formulações de limpeza pode ser um trabalho muito árduo e demorado. Os componentes devem ser combinados na proporção adequada para obter o melhor desempenho de custo enquanto satisfazendo os requisitos de propriedade físicas, estabilidade e especificação requerida [40, 41, 42].

A formulação deve ser suficientemente robusta para ser produzida em escala comercial com poucos ou nenhuns acertos de acordo com as especificações do produto.

Tradicionalmente, os formuladores de produtos de limpeza usam uma abordagem de tentativa e erro para chegar à formulação otimizada. Começa-se por selecionar os

componentes baseados na experiência, disponibilidade e custo, a fim de desenvolver uma formulação. A formulação de partida é testada contra produtos competitivos e os resultados são analisados para determinar quais as propriedades físicas e de desempenho que necessitam de ser melhoradas. A formulação é então modificada e o processo é repetido de forma iterativa até obter a formulação desejada.

É comum otimizar os componentes da formulação um de cada vez para evitar confundir a resposta com outras variáveis.

Como as respostas são otimizadas uma a uma, nunca se tem certeza de que todas as propriedades e respostas de desempenho foram otimizadas.

Uma abordagem alternativa é a utilização de experiências estatísticas experimentais, ou seja, um planeamento de misturas para otimizar formulações.

Este tipo de planeamento é extremamente útil na identificação dos fatores ou componentes que afetam o produto desejado.

Planeamentos de superfície de resposta são úteis na localização dos critérios ideais ou configurações de processos que produzem o melhor desempenho.

Os planeamentos de mistura produzem gráficos de desempenho num certo intervalo de percentagens de componentes, o que permite descobrir a formulação ótima e prever o desempenho em outras percentagens.

Os planeamentos de misturas iniciam-se com um objetivo bem definido de alcançar certo desempenho, propriedades físicas e custo, e realização de ensaios de triagem para determinar as percentagens de componentes para atingir o objetivo.

Uma vez preparadas as misturas para ensaio e medidas as respostas desejadas de propriedade ou desempenho, os resultados podem ser analisados para determinar como cada componente afeta uma resposta específica, bem como a quantidade da mesma. Em seguida, os componentes que mais afetam as respostas são testados para desenvolver um modelo de mistura adequado [43].

O planeamento de mistura é utilizado, por exemplo para desenvolvimento e otimização de produtos de lavandaria, lava-loiça e produtos de limpeza de superfícies.

Muitas vezes, os resultados indicam que as melhorias de uma propriedade conseguem-se através da combinação com outra. Ao medir respostas múltiplas, é possível otimizar a

formulação para obter o melhor desempenho geral de uma grande variedade de fatores de desempenho.

Neste tipo de planeamento, os fatores são as proporções dos componentes de uma mistura e a resposta é uma variável que caracteriza a qualidade do produto, assumindo como sendo a função da proporção dos componentes [39, 44].

Sejam x_i , as variáveis que representam as proporções dos q componentes da mistura. Tem-se então:

$$x_i \geq 0 \text{ e } i = 1, 2, \dots, q \quad (4.33)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (4.34)$$

As restrições apresentadas na equação (4.33) são mostradas graficamente nas figuras 4.5 e 4.6, para o caso de uma mistura de dois e três componentes. A região possível da mistura de dois componentes é representada por um segmento de reta e para o caso de mistura de três componentes é representada por um triângulo.

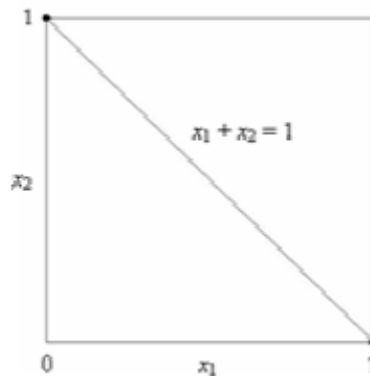


Figura 4.5 - Espaço fatorial restrito para misturas com 2 componentes [39]

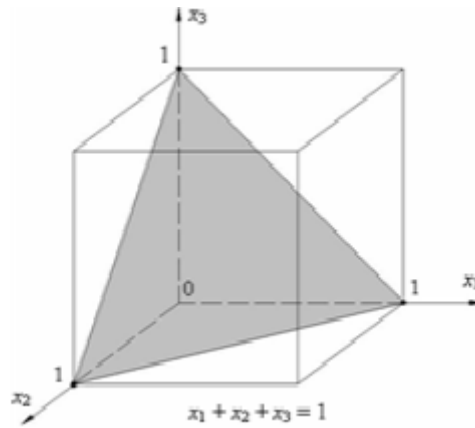


Figura 4.6 - Espaço fatorial restrito para misturas com 3 componentes [39]

No caso de planeamentos com misturas de três componentes, a região experimental restrita pode ser representada com a utilização de um sistema de coordenadas trilinear, como mostrado na figura 4.7,

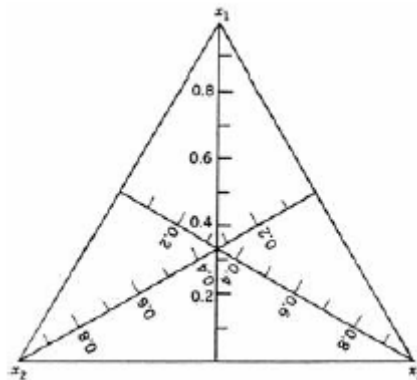


Figura 4.7 - Sistema de coordenadas simplex para três componentes [39]

Cada lado do triângulo corresponde a uma mistura binária e os vértices dos triângulos correspondem às formulações de componentes puros. No interior do triângulo, estão situadas as possíveis misturas ternárias. Neste caso, são necessárias apenas duas dimensões para representar graficamente as experiências. Como cada componente é representado por um vértice, uma figura geométrica com três vértices e duas dimensões, ou seja, um triângulo equilátero, representa o espaço fatorial restrito de uma mistura ternária.

Ao modificar a formulação no sentido de alterar as propriedades de uma determinada mistura em estudo, as novas proporções devem continuar a obedecer às restrições apresentadas na equação (4.33). Devido a essas restrições, as metodologias adotadas em projetos de planeamentos com mistura devem ser adaptadas para possibilitar o trato de problemas dessa natureza. Esses métodos modificados têm encontrado uma larga aplicação na ciência, na engenharia e na indústria.

4.6.1. Desenhos de Planeamento Simplex e Polinómios de Misturas

As principais diferenças entre um planeamento com resposta padrão de superfície e um planeamento de mistura são quando devem ser utilizados tipos especiais de desenhos e através da forma da mistura polinomial ser ligeiramente diferente dos polinómios padrão utilizados na metodologia de superfície de resposta.

A) Desenho Simplex Lattice

Um simplex lattice é apenas um conjunto de pontos uniformemente espaçados. Um desenho simplex lattice $\{q, m\}$ consiste em pontos definidos para q componentes que são coordenados através da proporção que é tomada por cada componente, em que são os valores $m+1$ igualmente espaçados entre 0 e 1.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (4.35)$$

E todas as combinações de misturas são possíveis com proporções.

Como por exemplo, $q=3$ e $m=2$, conseqüentemente,

$$x_i = 0, \frac{1}{2}, 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.36)$$

E o simplex lattice consiste nos seguintes seis pontos:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

É então um desenho simplex lattice $\{3, 2\}$ com vértices $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ e $(0,0,1)$ de misturas puras e os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ são as misturas binárias de mistura de dois componentes localizados nos pontos médios das três arestas do triângulo.

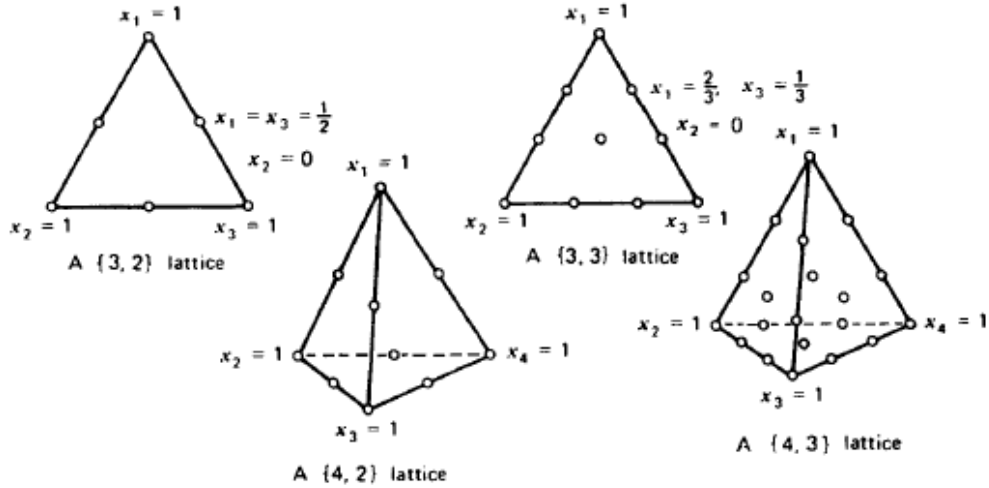


Figura 4.8 - Exemplos de simplex lattice, adaptado [41]

Essas misturas binárias são constituídas por partes iguais de dois ou três ingredientes. A figura 4.8 demonstra também os desenhos simplex lattice $\{3, 3\}$, $\{4, 2\}$ e $\{4, 3\}$ [41].

Como se verificou anteriormente, a notação $\{q, m\}$ implica um desenho simplex lattice com q componentes que irão suportar um polinómio de mistura de grau m . Em geral, o número de pontos num desenho simplex lattice $\{q, m\}$ é:

$$N = \frac{(q + m - 1)!}{m!(q - 1)!} \quad (4.37)$$

Considerando a forma do modelo polinomial que pode corresponder aos dados de um planeamento de misturas, um modelo de primeira ordem é:

$$E(y) = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (4.38)$$

Contudo, derivado das restrições $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ sabe-se que os parâmetros $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_q$ não são únicos e pode-se fazer a substituição na equação, removendo x_i termos produz estimativas únicas dos parâmetros $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{q-1}$.

Embora funcione matematicamente, não é uma abordagem preferida, pois disfarça o efeito do componente qth na medida em que o termo $\beta_q x_q$ não é incluído na equação.

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i \quad (4.39)$$

Uma abordagem alternativa é multiplicar alguns dos termos em polinómio de superfície de resposta original pela identidade $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ e depois simplificar.

Por exemplo, considerando a equação do modelo de primeira ordem e multiplicar o termo β_0 por $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$, tem-se:

$$E(y) = \beta_0(x_1 + x_2 + \dots + x_q) + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i = \sum_{i=1}^q \beta_{i*} x_i \quad (4.40)$$

Onde $\beta_{i*} = \beta_0 + \beta_i$

Isso é chamado modelo canónico de mistura de primeira ordem. Em geral, canónico dos modelos de mistura (com a remoção dos asteriscos removidos dos parâmetros), são os seguintes:

Linear:

Os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os pontos médios das arestas, o centroide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centroide geral e os vértices [39].

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (4.41)$$

Quadrático:

Os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os pontos médios das arestas, os centroides dos planos das restrições, o centroide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centroide geral e os vértices [39].

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{=2}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.42)$$

Cúbico Completo:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{=2}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i<j} \sum_{<k} \sum_{=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k$$

Cúbico especial:

Os pontos candidatos devem incluir os vértices da região, os terços das arestas, os centroides do plano das restrições, o centroide geral e os pontos axiais localizados nos pontos médios entre o centroide geral e os vértices.

Entretanto, pode-se utilizar uma outra combinação de pontos candidatos diferentes desta recomendação [39].

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<} \sum_{j<} \sum_{=2}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (4.43)$$

B) Desenhos Simplex aumentados com pontos axiais

Os desenhos simplex lattice e simplex centroide são desenhos com pontos de fronteira, ou seja, com exceção do ponto centroide geral, todos os pontos do desenho estão nos limites do simplex. Por exemplo, o simplex lattice {3, 3} tem dez pontos: três vértices, seis pontos que estão a meio das arestas e o centroide geral. Assim, existem três pontos que têm informação sobre as misturas puras, os seis pontos que fornecem informação sobre misturas binárias e apenas um ponto que tem informação complementar das misturas.

Pode-se dizer que a distribuição de informações sobre estes tipos diferentes de misturas é 3:6:1. Assim, é possível prever propriedades de misturas completas através de ensaios no interior do simplex, ou seja, é recomendado aumentar os desenhos de simplex com pontos axiais e centroide geral.

O eixo do componente i é definido como linha desde o ponto base $x_i = 0, x_j = \frac{1}{q-1}$ para todos $j \neq i$ para o vértice oposto onde $x_i = 1, x_j = 0$ para todos $j \neq i$.

A figura 4.9 mostra os eixos para os componentes 1, 2 e 3 num sistema de três componentes. Observa-se que o ponto base induz em erro centroide do $(q-2)$ – limite dimensional do simplex é oposto ao vértice $x_i = 1, x_j = 0$ para todos $j \neq i$.

O comprimento do eixo do componente é de uma unidade. Os pontos axiais são posicionados ao longo dos eixos dos componentes a uma distância Δ do centroide. O valor máximo para $\Delta = \frac{q-1}{q}$

Recomenda-se que os ensaios axiais sejam colocados entre o centroide do simplex e cada vértice, de modo que $\Delta = (q - 1) / 2q$.

Às vezes, esses pontos são chamados pontos de mistura de verificação porque a prática comum é excluí-los ao ajustar o modelo preliminar de mistura e, em seguida, usa as respostas nesses pontos axiais para verificar a adequação do ajuste do modelo [39].

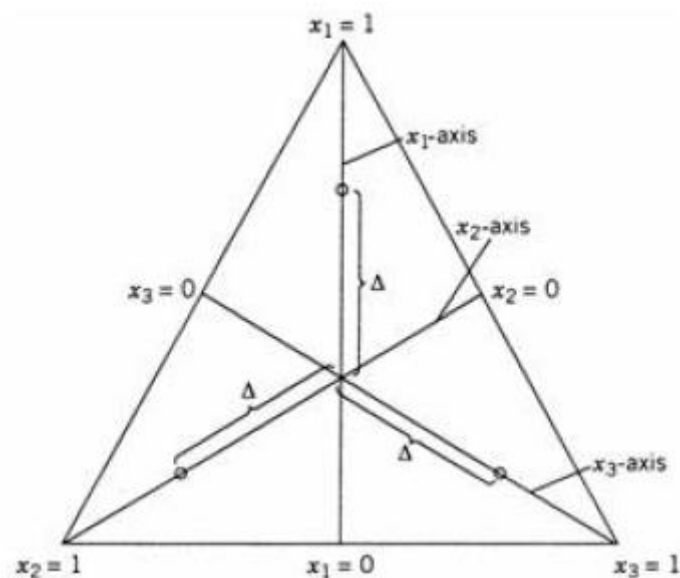


Figura 4.9 - Mistura para três componentes x_1, x_2 e x_3 [39]

A figura 4.10 demonstra o desenho simplex aumentado com pontos axiais. Este desenho tem 10 pontos, quatro desses pontos no interior do simplex. Assim, a distribuição da informação neste simplex aumentado é 3:3:4. O simplex lattice $\{3, 3\}$ suporta o ajuste do modelo cúbico completo, enquanto o desenho simplex aumentado não suporta. No entanto, o simplex lattice aumentado permite ajustar o modelo cúbico especial ou adicionar os termos $\beta_{1234}x_1x_2x_3^2$ do modelo quadrático especial a um modelo quadrático. O desenho simplex aumentado é superior para estudar a resposta de misturas completas, pois pode detetar e modelar a curvatura no interior do triângulo que não pode ser contado pelos termos do modelo cúbico completo. O desenho simplex aumentado deteta melhor a falta de ajuste que o simplex lattice $\{3, 3\}$. Isto é particularmente útil para quando não existe certeza sobre o modelo apropriado a utilizar e também quando se planeia a construção de um modelo sequencial, começando com um simplex polinomial (normalmente de primeira ordem), testa o modelo por falta de ajuste e depois é que aumenta o modelo com termos de ordem superior, testando novamente o modelo por falta de ajuste e assim por diante.

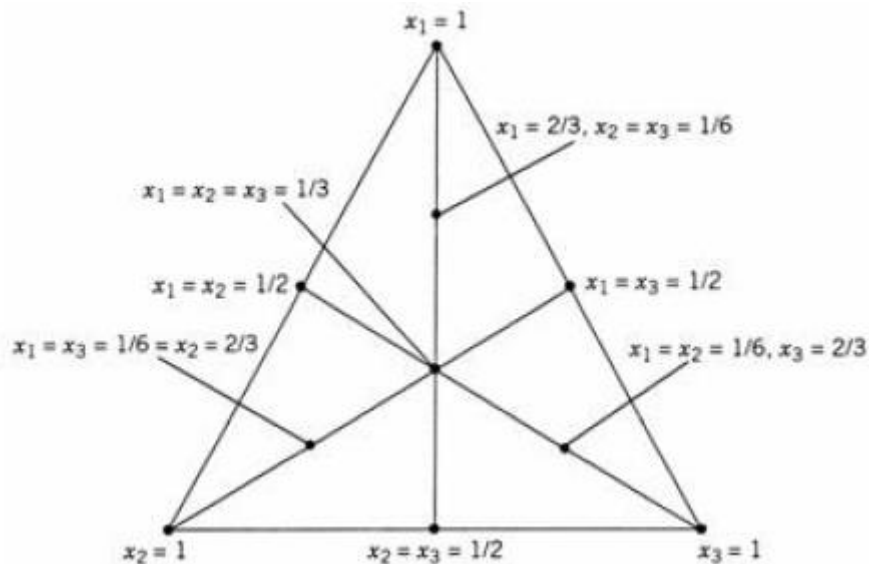


Figura 4.10 - Desenho simplex aumentado [39]

5. Metodologia e Parte Experimental

O presente trabalho está relacionado com o desenvolvimento de uma formulação de detergente gel amoniacal e o detergente que se pretende otimizar é uma formulação utilizada atualmente pela empresa Biosog, S.A.

5.1. Metodologia e desenvolvimento da formulação

De forma a proceder ao melhoramento da formulação vão ser utilizadas técnicas de planeamento estatístico de experiências. Numa primeira fase vão ser utilizados desenhos fatoriais e fatoriais fracionados com o objetivo de identificar os fatores da formulação que têm maior influencia nas variáveis de resposta em estudo (i.e. viscosidade e ponto de turvação). Numa segunda fase serão utilizadas técnicas de planeamento de misturas com o objetivo de otimizar a formulação existente no que diz respeito às características: ponto de turvação (com o objetivo de reduzir, pois para além de ser um requisito de grande valor para o cliente, tem grandes benefícios nas condições de armazenagem e especto do produto) e viscosidade que se pretende aumentar, contudo mantendo a especificação do produto. A otimização do gel amoniacal, tem também como objetivo o cumprimento dos requisitos do cliente relativamente ao poder de limpeza e desinfeção sendo necessário que a formulação esteja dentro dos limites de especificação dos seguintes parâmetros: aspeto, cor, odor, pH, densidade, viscosidade, % matéria ativa aniónica e % resíduo seco, de acordo com a tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Especificação do gel amoniacal

Parâmetro	Especificação
Aspeto	Líquido Viscoso
Cor	Verde
Odor	Caraterístico
pH	9,4 – 11,4
Densidade (g/cm³)	1,010 – 1,025
Viscosidade (cPs)	50 – 200
% Matéria ativa aniónica	4,2 – 5,4
% Resíduo seco	5,0 – 9,0

A formulação do gel amoniacal é constituída por uma mistura de matérias-primas, sendo que o ideal será otimizar o valor de viscosidade e do ponto de turvação, ou seja, pretende-se uma formulação com um valor de viscosidade entre 50 - 200 cPs e um ponto de turvação inferior a 0°C, pois existem zonas de armazenamento de produtos em Portugal que no inverno, atingem temperaturas negativas.

O tensoativo mais comum neste tipo de formulações é o alquilbenzeno sulfonato de sódio, citado na literatura como possuidor de excelentes propriedades de detergência e poder espumante, porém apresenta baixa solubilidade à dureza de água e quando está na presença de eletrólitos e sob menores temperaturas, aumenta o ponto de turvação da formulação [8, 45, 46].

Por outro lado, o lauril éter sulfato de sódio é citado na literatura como um produto de alto poder espumante e excelente solubilidade em água. É também citado na literatura como um produto que exibe efeito sinérgico com relação ao aumento do poder espumante, da capacidade de dispersão de sujidade, da solubilidade em água, da tolerância a eletrólitos quando em combinação com outros tensoativos, tais como alquilbenzeno sulfonato, alcano amidas e cocoamidopropil betaína. Estes efeitos são especialmente utilizados em formulações de detergentes para lavagem manual de loiça e produtos cosméticos [8].

O amoníaco é a matéria-prima mais relevante para a formulação em causa, pois é utilizado para dar alcalinidade à fórmula e melhorar a capacidade de remoção das gorduras.

O amoníaco reage com as gorduras da sujidade originando substâncias solúveis em água, permitindo remover facilmente a sujidade. Como o amoníaco é um gás, quando o produto de limpeza amoniacal seca, o amoníaco liberta-se para a atmosfera, sem deixar resíduo [1, 18].

Para cada ensaio foram preparados 250g de gel amoniacal, em que o ácido sulfónico foi dissolvido em água e foi neutralizado pelo hidróxido de sódio, formando o alquilbenzeno sulfonato de sódio linear com um valor de pH entre 7,0 – 8,5. De seguida, adicionaram-se as restantes matérias-primas.

Os ensaios foram efetuados de forma aleatória e sem replicações, em que cada ensaio consiste na preparação da mistura e posterior análise. Para cada ensaio, desde a preparação da mistura até se obter os resultados das análises é necessário cerca de 90 minutos, uma vez que o produto após ser fabricado contém ar incorporado e para fazer as análises é necessário que o produto esteja completamente límpido e sem ar.

As várias formulações foram obtidas de acordo com o procedimento geral para a realização do planeamento estatístico de experiências que se encontra descrita na figura 4.1 (diagrama fatorial).

Para medição das variáveis de resposta, viscosidade e ponto de turvação foram utilizados os métodos de determinação da viscosidade e determinação do ponto de turvação que estão citados no manual do laboratório da Biosog, S.A (BIO EI3-2). As descrições dos métodos utilizados encontram-se nos anexos de II a VII.

5.2 Parte Experimental

5.2.1. FASE 1 – Planeamento Fatorial Fracionado

A formulação atualmente utilizada é constituída por 5 matérias-primas. De forma a estudar o efeito destas 5 matérias-primas sobre as variáveis de resposta viscosidade e ponto de turvação decidiu-se testar cada um dos 5 fatores a dois níveis (i.e. nível baixo (-1) e nível alto (+1)). Os fatores e os respetivos níveis de trabalho estão descritos na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Matérias-primas (fatores) e respetivos níveis de trabalho

Fatores	Matéria-Prima	Nível baixo (-1) (%)	nível alto (1) (%)
A	Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio	2,90	3,90
	Linear (LASNa)		
B	Amoníaco	0,50	1,50
C	Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS)	1,50	2,50
D	Cloreto de Sódio (NaCl)	1,20	2,20
E	Butilglicol	0,00	0,70

De forma a caracterizar o comportamento das misturas em questão, executou-se o planeamento fatorial fracionado com fatores a dois níveis 2_v^{5-1} , através do *Design Expert 10* [47].

A razão pela qual se decidiu utilizar este tipo de planeamento prende-se com o número de experiências necessárias para se estudarem todas as combinações e que de certa forma aumenta rapidamente com o número de fatores a estudar. Um conjunto de cinco fatores

corresponde logo à partida a um total de 32 experiências sem replicação o que consome algum tempo e restantes recursos laboratoriais.

Desta forma optou-se por efetuar metade do fatorial completo conduzindo logo à partida a metade das experiências a realizar. No entanto, esta redução do número de experiências, não é isenta de problemas uma vez que um fatorial fracionado tem desde logo o problema da existência de efeitos confundidos ou mascarados que terão de ser analisados na interpretação dos resultados, tal como descrito no capítulo 4.4.

Para os cinco fatores a dois níveis, construiu-se o desenho com 16 ensaios, com os níveis dos fatores para cada ensaio, tal como descrito na tabela 5.3. As respetivas respostas de viscosidade e ponto de turvação foram obtidas de acordo com os métodos descritos nos anexos de II e VI, para cada ensaio.

Tabela 5.3 - Fatores codificados e respetivas respostas (viscosidade e ponto de turvação)

Ensaio	A	B	C	D	E	Viscosidade (cPs)	Ponto de turvação (° C)
1	-1	-1	-1	-1	1	7,80	-3,00
2	1	-1	-1	-1	-1	30,00	8,00
3	-1	1	-1	-1	-1	10,30	-1,00
4	1	1	-1	-1	1	16,10	2,00
5	-1	-1	1	-1	-1	11,00	-2,00
6	1	-1	1	-1	1	16,00	-4,00
7	-1	1	1	-1	1	7,62	-4,00
8	1	1	1	-1	-1	20,80	-3,00
9	-1	-1	-1	1	-1	168,00	13,00
10	1	-1	-1	1	1	108,00	23,00
11	-1	1	-1	1	1	58,00	18,00
12	1	1	-1	1	-1	174,00	25,00
13	-1	-1	1	1	1	75,80	5,00
14	1	-1	1	1	-1	287,00	18,00
15	-1	1	1	1	-1	319,00	17,00
16	1	1	1	1	1	106,00	14,00

Na tabela 5.4 pode-se ver a relação de definição do desenho fracionado que corresponde a I \equiv ABCDE e as relações entre os efeitos confundidos ou mascarados. Dependendo do modo como os efeitos se encontram confundidos, o fracionado terá uma determinada

resolução. Neste caso particular o fracionado tem resolução V o que significa que tanto os efeitos principais como as interações de dois fatores não estão confundidas entre si mas as interações de três fatores estão confundidas com as interações de dois fatores. Este fracionado em particular tem uma resolução elevada razão pela qual não colocará grandes problemas de interpretação. (capítulo 4.4)

Tabela 5.4 - Efeitos confundidos

Efeitos confundidos	
I	ABCDE
A	BCDE
B	ACDE
AB	CDE
C	ABDE
AC	BDE
BC	ADE
ABC	DE
D	ABCE
AD	BCE
BD	ACE
ABD	CE
CD	ABE
ACD	BE
BCD	AE
ABCD	E

A) Análise estatística aos resultados da viscosidade

As somas quadráticas dos fatores e interações foram calculadas de acordo com equações 4.9, 4.10 e 4.11. A cada fator corresponde 1 grau de liberdade uma vez que os fatores foram experimentados a dois níveis. O número de graus de liberdade totais corresponde ao número total de experiências menos 1 (i.e. 15 graus de liberdade). Uma vez que o planeamento foi efetuado sem replicação não existem graus de liberdade para se poder estimar a variação aleatória, razão pela qual se procedeu à representação seminormal dos efeitos em módulo. De acordo com a figura 5.1, pode-se observar que os efeitos de menor magnitude foram utilizados para estimar o erro uma vez que seguem a distribuição normal (i.e. 7 graus de liberdade).

Tabela 5.5 - Análise de variância para a viscosidade

Fator	Seq SS	GL	Adj MS	F	P
Modelo	1,95E+005	7	21296,07	66,87	< 0,0001
C	4590,74	1	4590,74	14,42	0,0053
D	86462,46	1	86462,46	271,51	< 0,0001
E	24396,88	1	24396,88	76,61	< 0,0001
AB	4109,45	1	4109,45	12,90	0,0071
CD	5204,90	1	5204,90	16,34	0,0037
CE	3599,40	1	3599,40	11,30	0,0099
DE	20708,65	1	20708,65	65,03	< 0,0001
Erro	2547,64	8	318,46		
Total	1,52E+005	15			

Da tabela F, vem $F(0,05;1;8) = 5,32$

Por análise da ANOVA e considerando um nível de significância de 5%, pode-se concluir que os fatores C, D e E (LESS, NaCl e butilglicol) são significativos, bem como as interações AB (LASNa e amoníaco), DC (LESS e NaCl), CE (LESS e butilglicol) e por fim DE (NaCl e butilglicol). Incluindo assim 7 graus de liberdade para o modelo, pois os restantes fatores não significativos foram somados para estimativa do erro, razão pela qual existir um erro com 8 graus de liberdade.

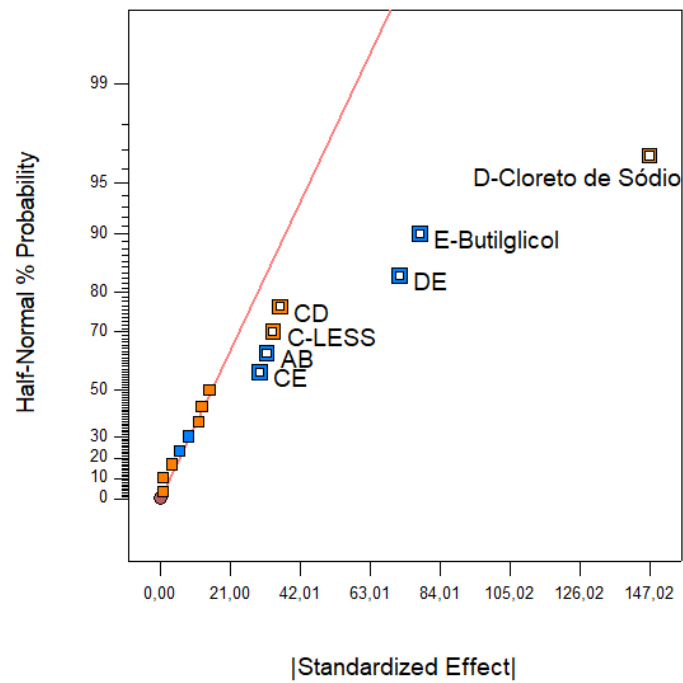


Figura 5.1 - Probabilidade seminormal

É possível constatar coerência entre a análise gráfica e as conclusões retiradas da análise ANOVA, onde se verifica que os fatores significativos por ordem decrescente são: D (NaCl), E (butilglicol), interação DE (NaCl e Butilglicol), interação CD (LESS e NaCl), o fator D (LESS), interação AB (LASNa e Amoníaco) e por fim, interação CD (LESS e NaCl).

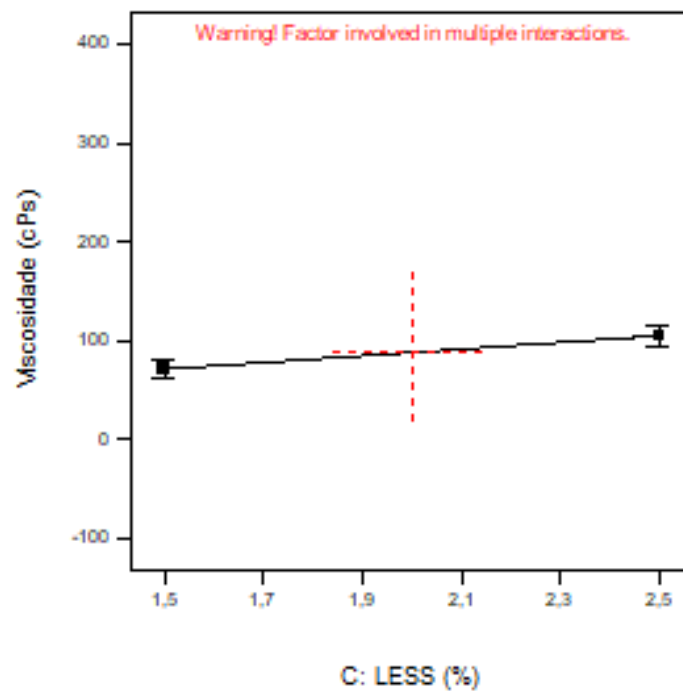


Figura 5.2 - Efeito LESS na resposta viscosidade

Verifica-se através da figura 5.2 o efeito do LESS que quando é utilizado no nível alto corresponderá a uma maior viscosidade, que neste caso será o que se pretende, ou seja, o ideal será trabalhar com o fator no seu nível alto (i.e. 2,50% LESS).

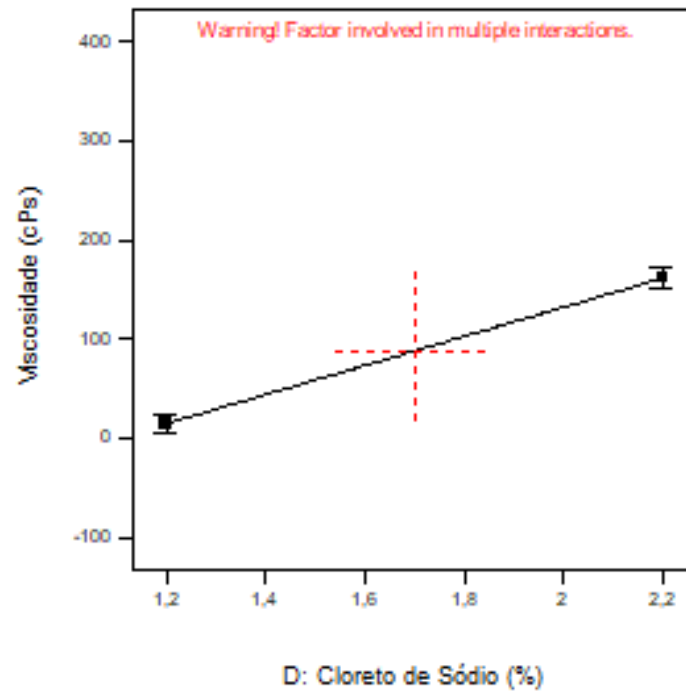


Figura 5.3 - Efeito NaCl na resposta viscosidade

Através da figura 5.3, verifica-se que ao trabalhar no nível alto, maior será o valor da viscosidade, ou seja, o ideal será trabalhar com o fator no seu nível alto (i.e. 2,20% NaCl)

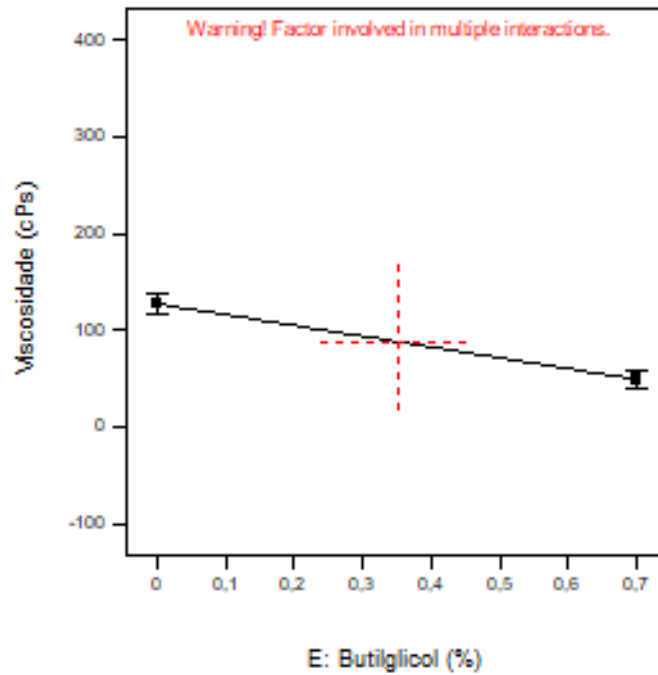


Figura 5.4 - Efeito do Butilglicol na resposta viscosidade

Verifica-se através da figura 5.3 uma maior viscosidade da formulação para valores mais baixos de concentração de butilglicol. A maior viscosidade verifica-se para o nível baixo (i.e. 0% butilglicol). No entanto devido a questões de especificação da formulação o seu valor não pode descer abaixo de 0,20%.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)

X1 = A: Sulfonato
 X2 = B: Amoníaco

Actual Factors
 C: LESS = 2
 D: Cloreto de Sódio = 1,7
 E: Butilglicol = 0,35

■ B- 0,5
 ▲ B+ 1,5

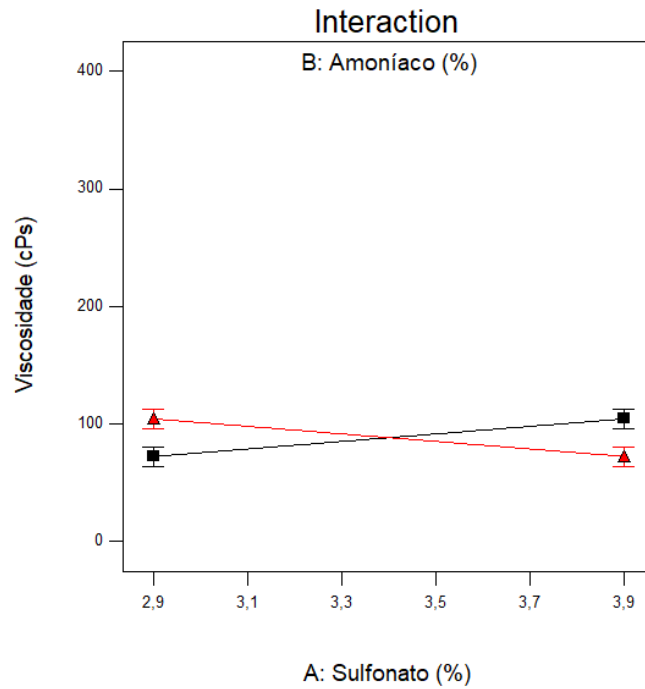


Figura 5.5 - Efeito da interação AB (LASNa e amoníaco) na resposta viscosidade

$$\frac{\sum A^+B^-}{4} = 110,30$$

$$\frac{\sum A^-B^-}{4} = 65,65$$

$$\frac{\sum A^-B^+}{4} = 98,73$$

$$\frac{\sum A^+B^+}{4} = 79,23$$

Pela análise do gráfico da interação AB (LASNa e amoníaco) e respectivos valores de viscosidade para as várias combinações, pode-se concluir que a que conduz a uma maior viscosidade corresponde a trabalhar com o fator A (LASNa) no nível alto (i.e. 3,9% LASNa) e o B (amoníaco) no baixo. No entanto, da mesma forma que o butilglicol não pode baixar de 0,20%, o amoníaco, devido a questões de especificação, não pode ser inferior a 1,00%.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)

X1 = C: LESS
 X2 = E: Butilglicol

Actual Factors
 A: Sulfonato = 3,4
 B: Amoníaco = 1
 D: Cloreto de Sódio = 1,7

■ E- 0
 ▲ E+ 0,7

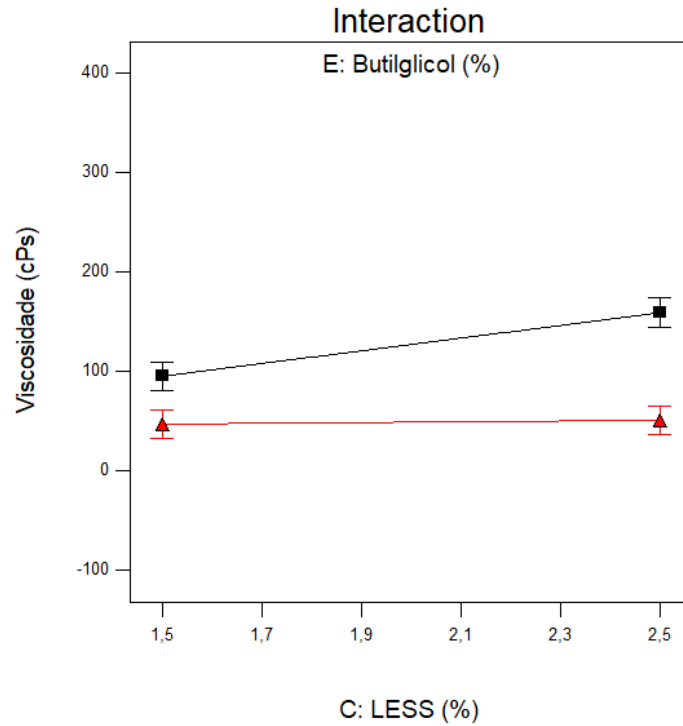


Figura 5.6 - Efeito da interação CE (LESS e butilglicol) na resposta viscosidade

Verifica-se através da figura 5.6 uma maior viscosidade quando se trabalha no nível alto de C (i.e. 2,50% LESS) e no nível baixo do E (i.e. 0,00% butilglicol), estando concordante com a análise dos efeitos principais.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)

X1 = D: Cloreto de Sódio
 X2 = E: Butilglicol

Actual Factors
 A: Sulfonato = 3,4
 B: Amoníaco = 1
 C: LESS = 2

■ E- 0
 ▲ E+ 0,7

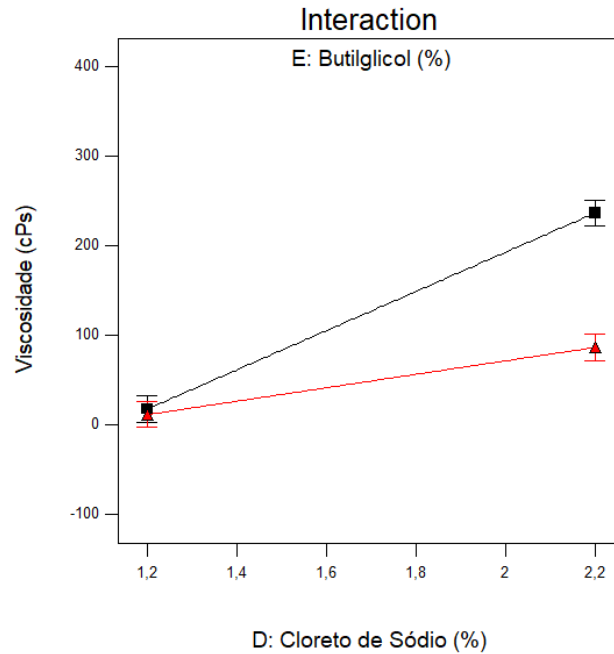


Figura 5.7 - Efeito da interação DE (NaCl e butilglicol) na resposta viscosidade

Através da figura 5.7, verifica-se que ao trabalhar no nível alto de D (NaCl) e no nível baixo de E (butilglicol), maior será o valor da viscosidade, tal como se tinha verificado anteriormente a partir da análise dos efeitos principais.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)

X1 = C: LESS
 X2 = D: Cloreto de Sódio

Actual Factors
 A: Sulfonato = 3,4
 B: Amoníaco = 1
 E: Butilglicol = 0,35

■ D- 1,2
 ▲ D+ 2,2

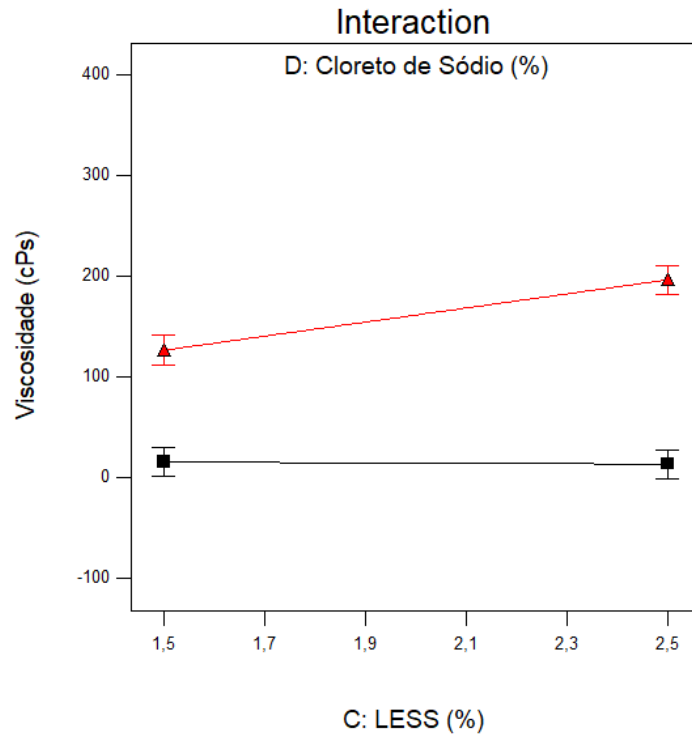


Figura 5.8 - Efeito da interação CD (LESS e NaCl) na resposta viscosidade

Verifica-se através da figura 5.8 que quando se trabalha no nível alto do fator C e D (LESS e NaCl, respetivamente) corresponderá a uma maior viscosidade, que neste caso será o que se pretende, sendo que o ideal será trabalhar nos níveis altos dos dois fatores (i.e. 2,50% LESS e 1,20% NaCl).

Pode-se então concluir que para otimizar a resposta da viscosidade é necessário trabalhar nos seguintes níveis:

Tabela 5.6 - Níveis e percentagens ótimas para a resposta viscosidade

Fatores	Níveis	Percentagem (%)
A	+1	3,90
B	Fixo	1,00
C	1	2,50
D	+1	2,20
E	fixo	0,20

Tabela 5.7 - Intervalo de confiança dos efeitos

Fator	Estimativa Coeficiente	GL	Erro Standard	IT 95% nível baixo	IT 95% nível alto
Interceção	88,46	1	4,46	78,18	98,75
C	16,94	1	4,46	6,65	27,23
D	73,51	1	4,46	63,22	83,80
E	-39,05	1	4,46	-49,34	-28,76
AB	-16,03	1	4,46	-26,31	-5,74
CD	18,04	1	4,46	7,75	28,32
CE	-15,00	1	4,46	-25,29	-4,71
DE	-35,98	1	4,46	-46,26	-25,69

Através da tabela 5.7 é possível verificar que os efeitos dos fatores se encontram dentro do intervalo de confiança a 95%

A equação 5.1 corresponde ao modelo empírico. Esta equação deriva dos dados e expressa a relação obtida entre a variável de resposta e os fatores de design que têm significância estatística e como tal contribuem para o modelo.

Os fatores C, D, E (LASNa, NaCl, butilglicol) e interações AB (LASNa e amoníaco), CD (LESS e NaCl), CE (LESS e butilglicol) e DE (NaCl e butilglicol) contribuem para o modelo seguinte:

$$R (\text{viscosidade}) = -127,21 - 58,77C + 74,69D + 0,001AB + 72,15CD - 85,71CE - 205,58DE \quad (5.1)$$

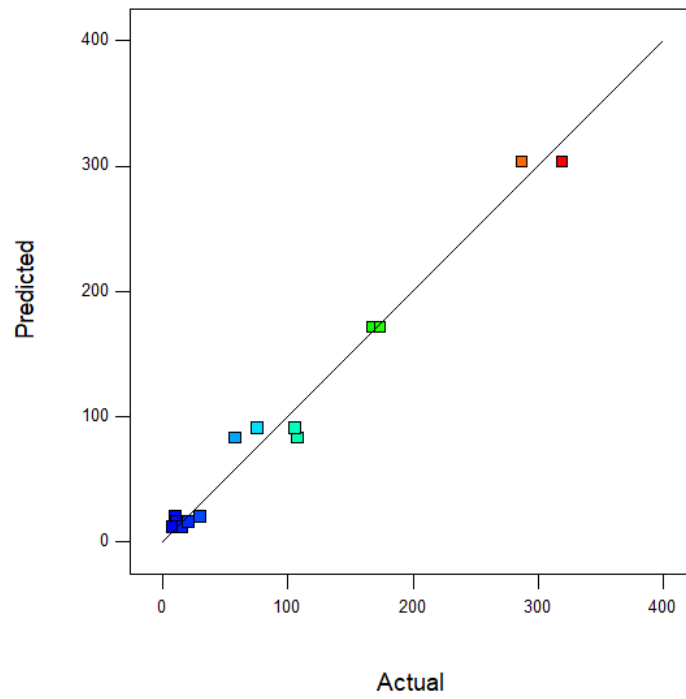


Figura 5.9 - Valores previstos em função dos valores reais

Os valores previstos pelo modelo não se afastam muito dos valores reais, pois quanto maior for a proximidade entre os valores previstos e os valores reais, menor será o erro.

Pressupostos da análise de variância

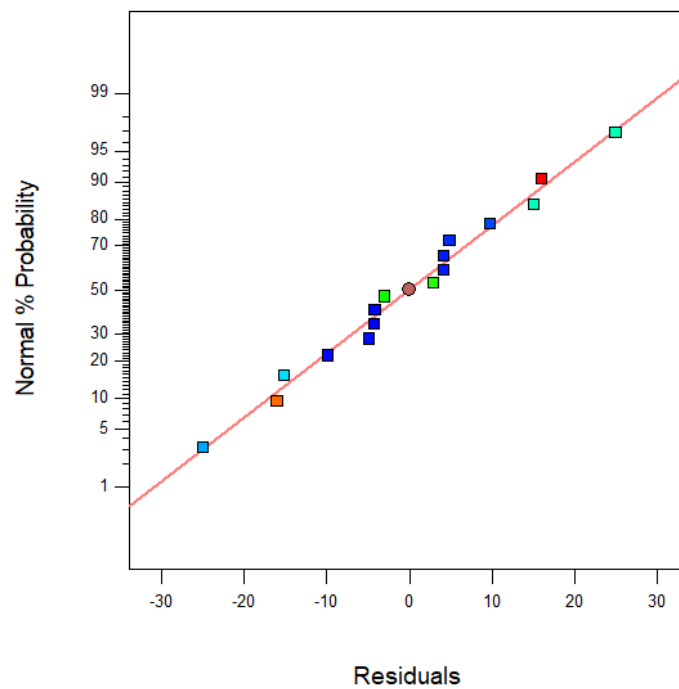


Figura 5.10 - Probabilidade normal dos resíduos

Através da figura 5.10 é possível verificar que os resíduos são normalmente distribuídos, não existem indícios de observações com tendências nem de afastamento à normalidade, uma vez que os valores dos resíduos estão uniformemente dispostos sobre a reta. Desta forma pode-se concluir que o pressuposto da normalidade se encontra satisfeito.

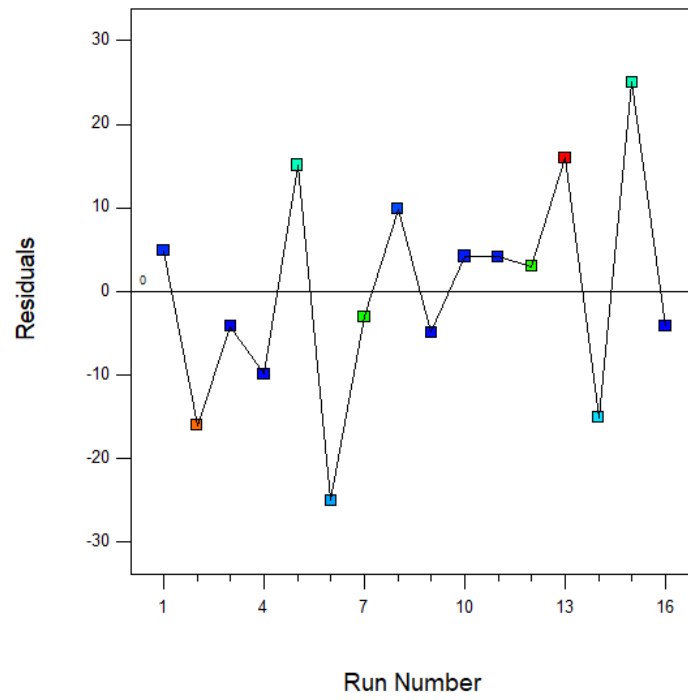


Figura 5.11 - Independência dos resíduos

Através da ordem pela qual as experiências foram efetuadas, verifica-se que existe alternância dos resultados dos ensaios, ou seja, não existem padrões não aleatórios na zona de representação, nem observações dependentes.

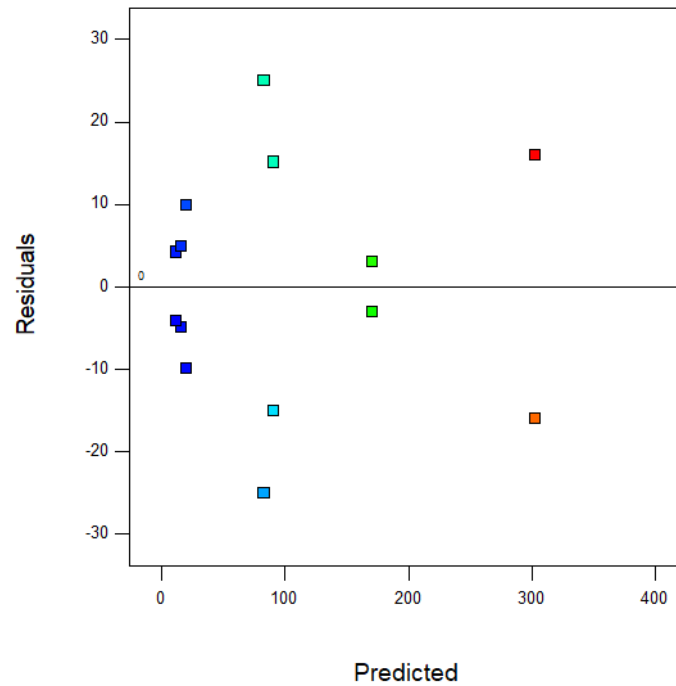


Figura 5.12 - Resíduos em função dos valores previstos

A representação dos resíduos em função dos valores previstos, não sugere qualquer tipo de problema com os pressupostos do modelo, não existindo padrões de comportamento não usuais, podendo admitir-se a homogeneidade das variâncias.

Após a análise dos efeitos e das restrições de especificação para duas das matérias-primas, alteraram-se os níveis de trabalho e foi assim possível prever a resposta da viscosidade dada pelo modelo (equação 5.1), de acordo com a tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Confirmação do Modelo com os níveis alterados

Fator	Nome	Nível (%)	Nível baixo (%)	Nível alto (%)
A	Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio (LASNa)	3,90	2,90	3,90
B	Amoníaco	1,00	0,50	1,50
C	Lauril éter sulfato de sódio (LESS)	2,50	1,50	2,50
D	Cloreto de Sódio (NaCl)	2,20	1,20	2,20
E	Butilglicol	0,20	0,00	0,70
Resposta	Prevista	Desvio		
Viscosidade	235,53	Padrão		
Ponto de Turvação	-	17,85		
		-		

Após o ajustamento do nível no software, foi possível verificar o resultado da viscosidade através de um ensaio em laboratório. Os resultados foram:

Tabela 5.9 - Verificação da viscosidade através do modelo

Viscosidade (cPs)

246,50

Verifica-se que os resultados de confirmação da viscosidade estão de acordo com o modelo, pois apesar de se obter um valor um pouco mais alto, está dentro do intervalo de confiança.

B) Análise estatística aos resultados do ponto de turvação

Para os resultados do ponto de turvação, procedeu-se à representação seminormal dos efeitos em módulo, tal como se procedeu para os resultados da viscosidade.

De acordo com a figura 5.13 pode-se observar que os efeitos de menor magnitude foram utilizados para estimar o erro uma vez que seguem a distribuição normal (i.e. 12 graus de liberdade para o erro). Desta forma, consideram-se 3 graus de liberdade para o modelo, pois os restantes fatores não significativos foram somados para estimativa do erro.

Tabela 5.10 - Análise de variância para o ponto de turvação

Fator	Seq SS	GL	Adj MS	F	P
Modelo	1146,00	3	482,00	34,90	< 0,0001
A	100,00	1	100	7,24	0,0196
C	121,00	1	121,00	8,76	0,0119
D	1225,00	1	1225,00	88,69	< 0,0001
Erro	165,75	12	13,81		
Total	1611,75	15			

Da tabela F, vem $F(0,05;1;12) = 4,75$

Por análise da ANOVA e considerando um nível de significância de 5%, pode-se concluir que os fatores A (LASNa), C (LESS) e D (NaCl) são significativos.

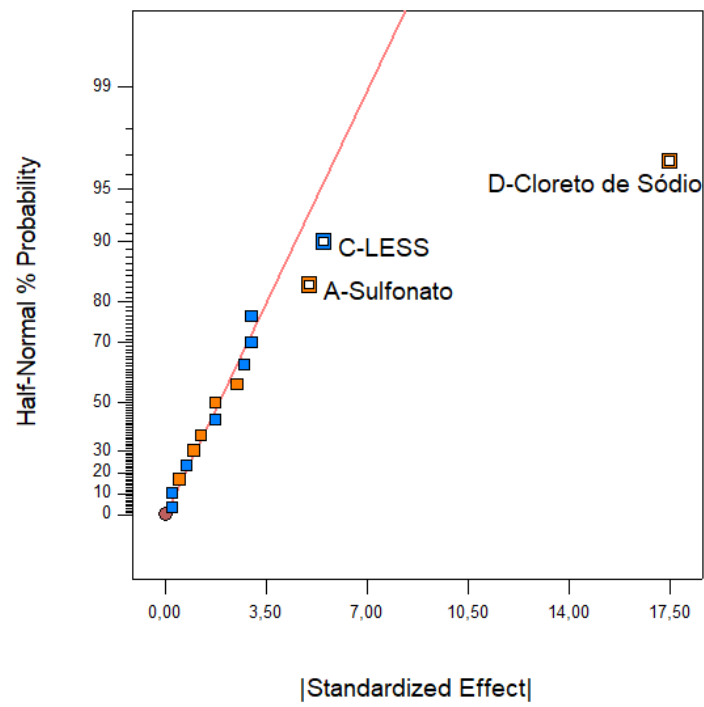


Figura 5.13 - Probabilidade seminormal

É possível constatar coerência entre a análise gráfica e as conclusões retiradas da análise ANOVA, onde se verifica que os fatores significativos por ordem decrescente são: D (NaCl), C (LESS) e A (LASNa).

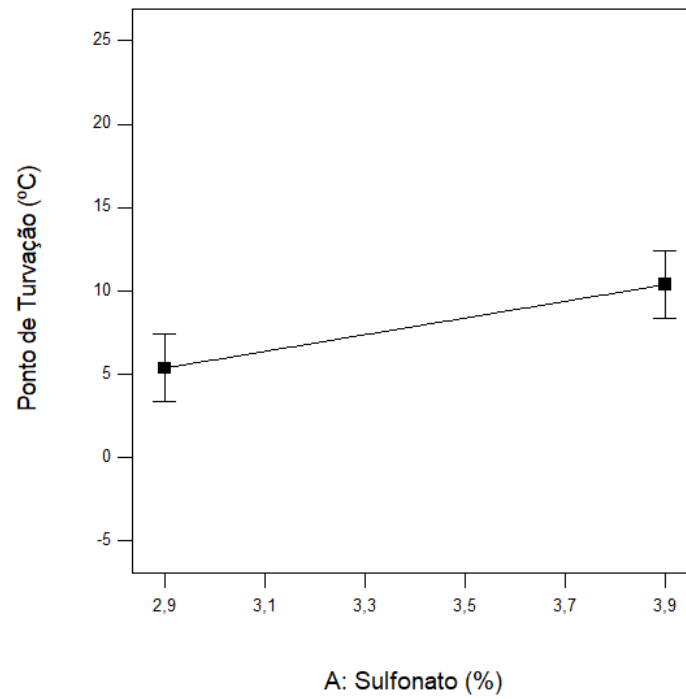


Figura 5.14 - Efeito de LASNa resposta ponto de turvação

Verifica-se através da figura 5.14 que o efeito do LASNa que quando é utilizado no nível baixo, corresponderá a um menor valor de ponto de turvação, sendo que neste caso é o que se pretende, ou seja, o ideal será trabalhar com o fator no seu nível baixo (i.e. 2,90% LASNa).

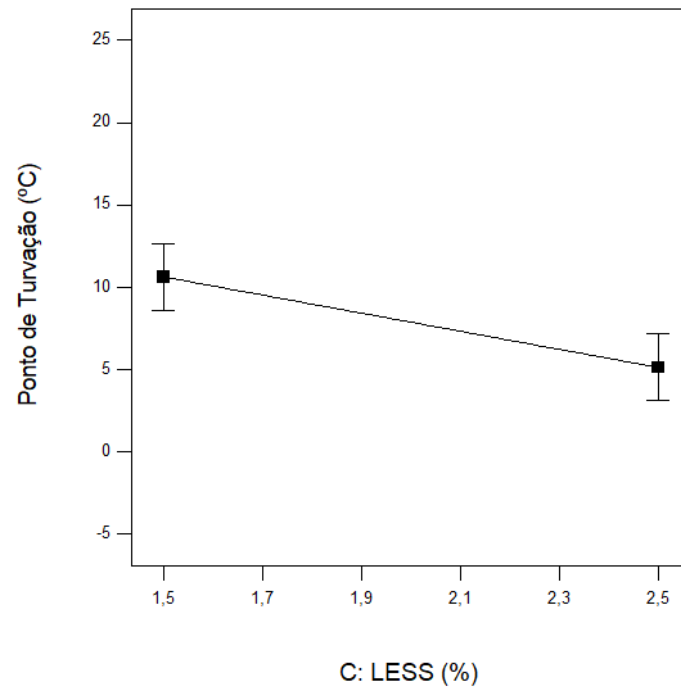


Figura 5.15 - Efeito de LESS na resposta ponto de turvação

Através da figura 5.15, verifica-se que o efeito do LESS quando é utilizado no nível alto, corresponde a um menor ponto de turvação, que neste caso é o que se pretende, ou seja, o ideal será trabalhar com o fator no seu nível alto (2,50% LESS).

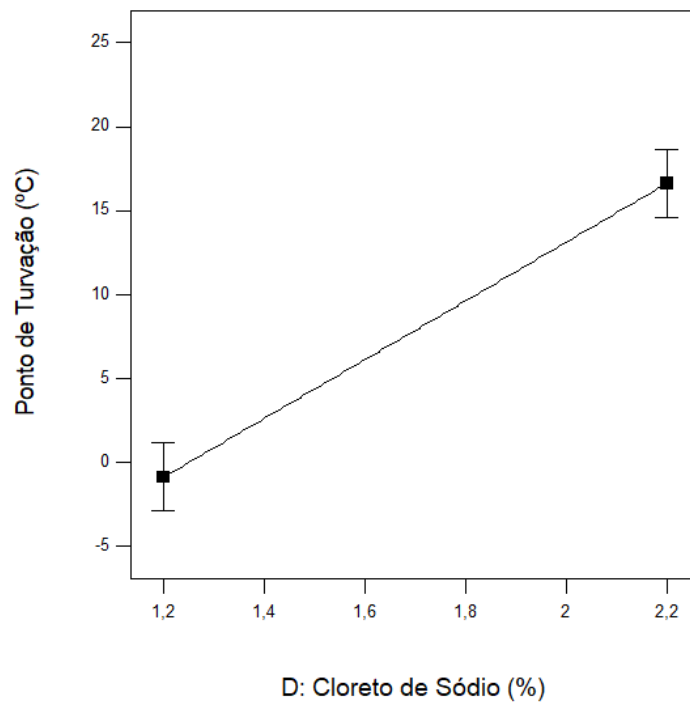


Figura 5.16 - Efeito do NaCl na resposta ponto de turvação

Verifica-se através da figura 5.16 um menor ponto de turvação para valores mais baixos de concentração de NaCl, ou seja, será ideal trabalhar com o fator no seu nível baixo (i.e. 1,20% NaCl).

Pode-se então concluir que para otimizar a resposta do ponto de turvação é necessário trabalhar nos seguintes níveis:

Tabela 5.11 - Níveis e percentagens ótimas para a resposta ponto de turvação

Fatores	Níveis	Percentagem (%)
A	-1	2,90
B	Fixo	1,00
C	1	2,50
D	-1	1,20
E	fixo	0,20

Tabela 5.12 - Intervalo de confiança dos efeitos

Fator	Estimativa Coeficiente	GL	Erro Standard	IT 95% nível baixo	IT 95% nível alto
Interceção	7,88	1	0,93	5,85	9,90
A	2,50	1	0,93	0,48	4,52
C	-2,75	1	0,93	-4,77	-0,73
D	8,75	1	0,93	6,73	10,77

Através da tabela 5.12 é possível verificar que os efeitos dos fatores se encontram dentro do intervalo de confiança a 95%

A equação (5.2) corresponde ao modelo empírico. Esta equação deriva dos dados e expressa a relação obtida entre a variável de resposta e os fatores de design que têm significância estatística e como tal contribuem para o modelo.

Os fatores A (LASNa), C (LESS) e D (NaCl) contribuem para o modelo seguinte:

$$R \text{ (ponto de turvação)} = -27,88 + 5,00A - 5,50C + 17,50D \quad (5.2)$$

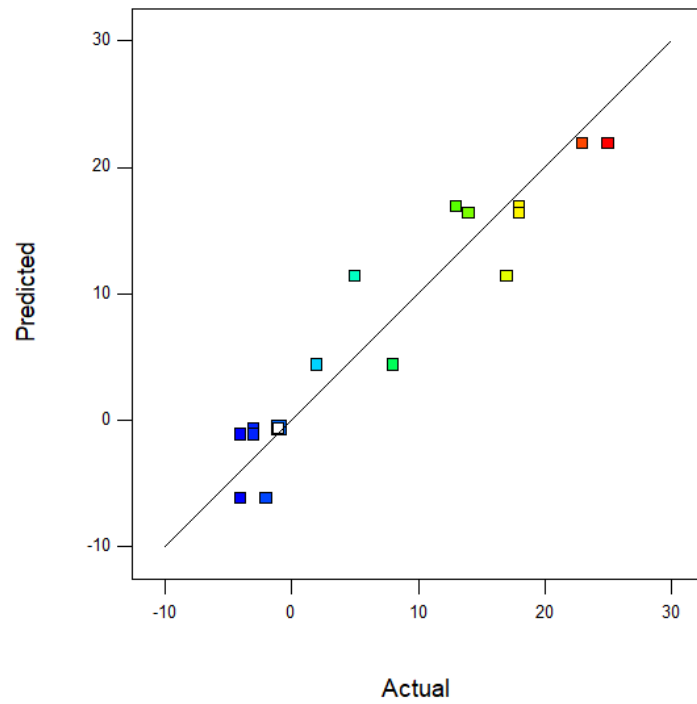


Figura 5.17 - Valores previstos em função dos valores reais

Os valores previstos pelo modelo não se afastam muito dos valores reais, pois quanto maior for a proximidade entre os valores previstos e os valores reais, menor será o erro.

Pressupostos da análise de variância

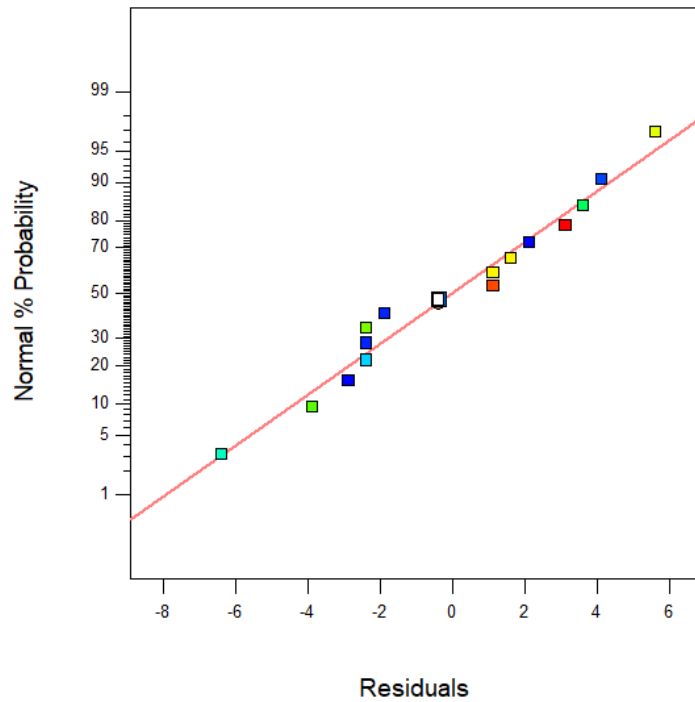


Figura 5.18 - Probabilidade normal dos resíduos

Através da figura 5.18 é possível verificar que os resíduos são normalmente distribuídos, não existem indícios de observações com tendências nem de afastamento à normalidade, uma vez que os valores dos resíduos estão uniformemente dispostos sobre a reta. Desta forma pode-se concluir que o pressuposto da normalidade se encontra satisfeito.

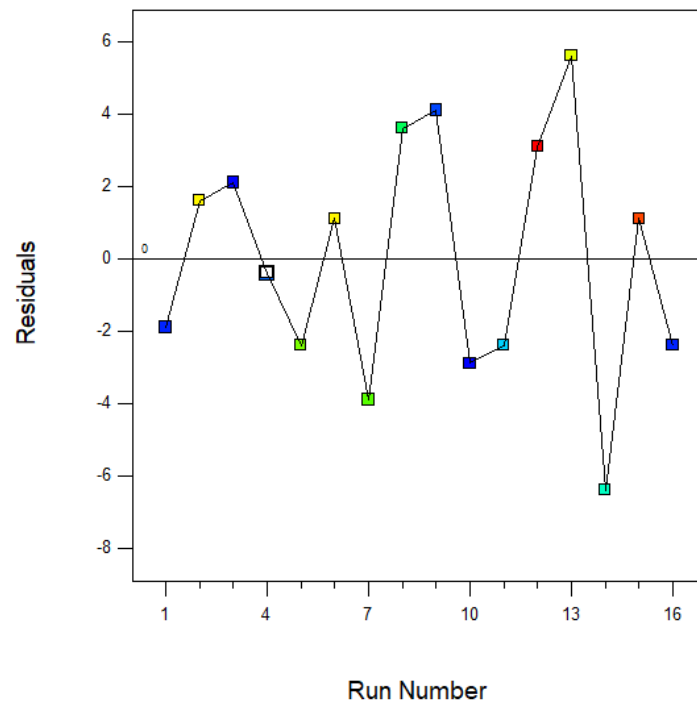


Figura 5.19 - Independência dos resíduos

Através da ordem pela qual as experiências foram efetuadas, verifica-se que existe alternância dos resultados dos ensaios, ou seja, não existem padrões não aleatórios na zona de representação, nem observações dependentes.

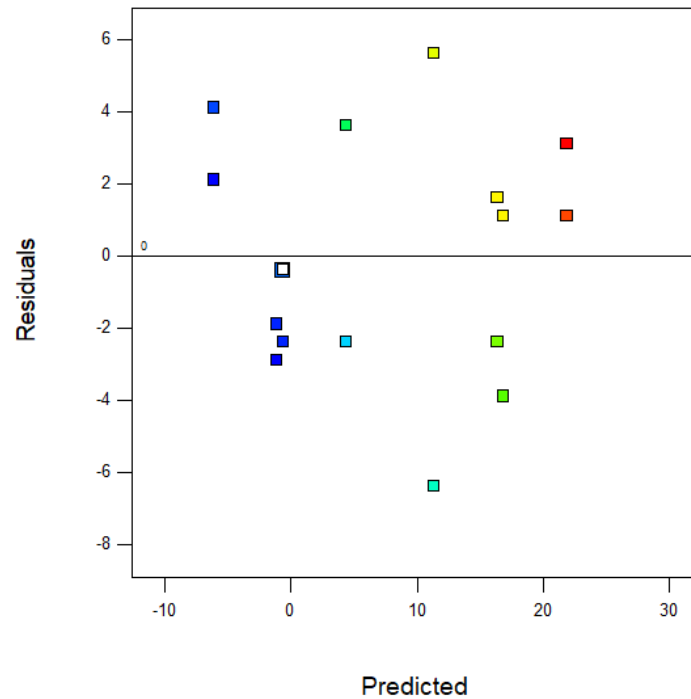


Figura 5.20 - Resíduos em função dos valores previstos

A representação dos resíduos em função dos valores previstos, não sugere qualquer tipo de problema com os pressupostos do modelo, não existindo padrões de comportamento não usuais, podendo admitir-se a homogeneidade das variâncias.

Após a análise dos efeitos e das restrições de especificação para duas das matérias-primas, alteraram-se os níveis de trabalho e foi assim possível prever a resposta da viscosidade dada pelo modelo (equação 5.2), de acordo com a tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Confirmação do Modelo com os níveis alterados

Fator	Nome	Nível (%)	Nível baixo (%)	Nível alto (%)
A	Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio Linear (LASNa)	2,90	2,90	3,90
B	Amoníaco	1,00	0,50	1,50
C	Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS)	2,50	1,50	2,50
D	Cloreto de Sódio (NaCl)	1,20	1,20	2,20
E	Butilglicol	0,20	0,00	0,70
Resposta	Prevista	Desvio		
Viscosidade	20,33	Padrão		
Ponto de Turvação	-6,13	15,41		
		3,72		

Após o ajustamento do nível no software, foi possível verificar o resultado da viscosidade e ponto de turvação através de um ensaio em laboratório. Os resultados foram:

Tabela 5.14 - Verificação da viscosidade e ponto de turvação através do modelo

Viscosidade (cPs)	Ponto de Turvação (°C)
23,40	-5,90

Verifica-se que os resultados de confirmação da viscosidade e do ponto de turvação estão de acordo com o modelo, pois apesar de se obter valores diferentes, está dentro do intervalo de confiança.

Conclusão

Com base nas análises efetuadas, verificou-se que os tensoativos aniônicos (alquilbenzeno sulfonato de sódio e o lauril éter sulfato de sódio) e o cloreto de sódio, foram as matérias-primas com maior efeito nas respostas (viscosidade e ponto de turvação).

Atendendo aos melhores níveis de trabalho obtidos para a viscosidade e para o ponto de turvação, desde logo se conclui que o alquilbenzeno sulfonato de sódio e o cloreto de sódio funcionam melhor no nível alto para maximizar a viscosidade. Já para reduzir o ponto de turvação, será melhor trabalhar com estes fatores no nível baixo.

No ponto de vista de formulação tal constitui um problema, uma vez que uma das dificuldades na otimização de misturas reside na necessidade de efetuar alguns *trade-offs* uma vez que existem matérias-primas da mistura que fazem aumentar tanto a viscosidade, como o ponto de turvação. Como se pretende que este seja o mais baixo possível foi necessário lidar com variáveis de resposta conflitantes.

5.2.2. FASE 2 – Planeamento de Misturas

Através do planeamento de misturas, variaram-se as percentagens das três matérias-primas (tabela 5.15): alquilbenzeno sulfonato de sódio, lauril éter sulfato de sódio e cloreto de sódio e manteve-se a base das restantes, de forma a otimizar a viscosidade e o ponto de turvação dentro dos limites de especificação pretendidos.

O modelo de mistura quadrático pode ser apropriado para este tipo de ensaios, no entanto existem incertezas sobre a natureza da relação entre a viscosidade e ponto de turvação, ou seja, os modelos lineares e cúbicos especiais também podiam ser considerados.

Selecionou-se um desenho simplex lattice aumentado com pontos axiais e o centroide global para uso neste estudo, uma vez que o modelo quadrático é uma boa escolha. Os vértices e o centroide foram replicados ($r=2$) e o desenho conduziu a um total de 14 ensaios.

Os ensaios foram efetuados recorrendo ao *software Design Expert 10* [48] de forma a determinar quais as condições a utilizar, de forma a satisfazer os requisitos das respostas em estudo.

Os níveis de trabalho para o planeamento de misturas, foram testados com base nos resultados obtidos para a análise individualizada da viscosidade e do ponto de turvação, no entanto foi necessário proceder a um ajuste inicial dos níveis, pois os resultados das respostas estavam fora de especificação.

Assim, utilizaram-se os níveis de trabalho apresentados na tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Matérias-primas (fatores) e respetivos níveis de trabalho nas misturas

Fatores	Matéria-Prima	Nível baixo (-1) (%)	nível alto (1) (%)
A	Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio Linear (LASNa)	2,50	3,00
B	Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS)	3,00	3,50
C	Cloreto de Sódio (NaCl)	2,00	2,50

Tabela 5.16 - Número de ensaios e respetivas respostas (viscosidade e ponto de turvação)

Ensaio	A	B	C	Viscosidade (cPs)	Ponto de turvação (° C)
1	1	0	0	150,60	-1,00
2	1	0	0	152,50	-1,00
3	2/3	1/6	1/6	140,70	-3,00
4	1/2	1/2	0	96,40	-5,00
5	1/2	0	1/2	160,00	-2,00
6	1/3	1/3	1/3	156,00	-5,50
7	1/3	1/3	1/3	155,00	-5,50
8	1/6	1/6	2/3	240,00	-2,00
9	1/6	2/3	1/6	135,00	-6,00
10	0	1/2	1/2	174,00	-4,00
11	0	0	1	304,00	2,00
12	0	1	0	80,00	-5,00
13	0	0	1	290,30	1,00
14	0	1	0	78,80	-5,00

A) Análise estatística dos resultados da viscosidade

Para os resultados da viscosidade, procedeu-se à representação seminormal dos efeitos em módulo, tal como se procedeu para os resultados da análise estatística pelo método do planeamento fatorial fracionado.

Através da tabela 5.17 pode-se verificar que os efeitos de menor magnitude foram utilizados para estimar o erro uma vez que seguem a distribuição normal (i.e. 10 graus de liberdade para o erro). Desta forma, consideram-se 3 graus de liberdade para o modelo, pois os restantes fatores não significativos foram somados para estimativa do erro.

Tabela 5.17 - Análise de variância para a viscosidade

Fator	Seq SS	GL	Adj MS	F	P
Modelo	60502,69	3	20167,40	122,55	< 0,0001
Mistura linear	57862,42	2	28931,21	175,81	< 0,0001
AC	2639,78	1	2639,78	16,04	0,0025
Erro	1548,74	10	164,56		
Total	62147,81	13			

Da tabela F, vem $F(0,05;1;10) = 4,96$

Por análise da ANOVA e considerando um nível de significância de 5%, pode-se concluir que os fatores A (LASNa), B (LESS) e C (NaCl) são significativos, bem como a interação AC (LASNa e LESS).

É de salientar que os resultados apresentados contêm erros que podem ser derivados aos resultados de viscosidade, por exemplo: erros na leitura da viscosidade devido à temperatura não estar constante a 20°C, durante os ensaios poderá ter havido erros nas medições das quantidades das matérias-primas, outro fator prende-se à neutralização do alquilbenzeno sulfonato de sódio através da adição de hidróxido de sódio, ou seja, nem todos os ensaios apresentam o mesmo valor de pH quando foi efetuada a neutralização, visto que o pH poderá estar entre 7,0-8,5.

Assim, de modo a verificar os erros de leitura, estão a ser efetuados ensaios de replicação.

Tabela 5.18 - Intervalo de confiança dos efeitos

Fator	Estimativa Coeficiente	GL	Erro Standard	IT 95% nível baixo	IT 95% nível alto
A	147,85	1	8,30	129,36	166,33
B	78,65	1	7,47	62,01	95,29
C	299,71	1	8,30	281,22	318,19
AC	-197,04	1	49,20	-306,66	-87,43

Através da tabela 5.18 é possível verificar que os efeitos dos fatores se encontram dentro do intervalo de confiança a 95%.

A equação 5.3 corresponde ao modelo empírico. Esta equação deriva dos dados e expressa a relação obtida entre a variável de resposta e os fatores de design que têm significância estatística e como tal contribuem para o modelo.

Os fatores A, B e C (LASNa, LESS e NaCl) e a interações AC (LASNa e NaCl) contribuem para o modelo seguinte:

$$R (\text{Viscosidade}) = 1078,19A - 636,55B + 1775,99C - 788,18AC \quad (5.3)$$

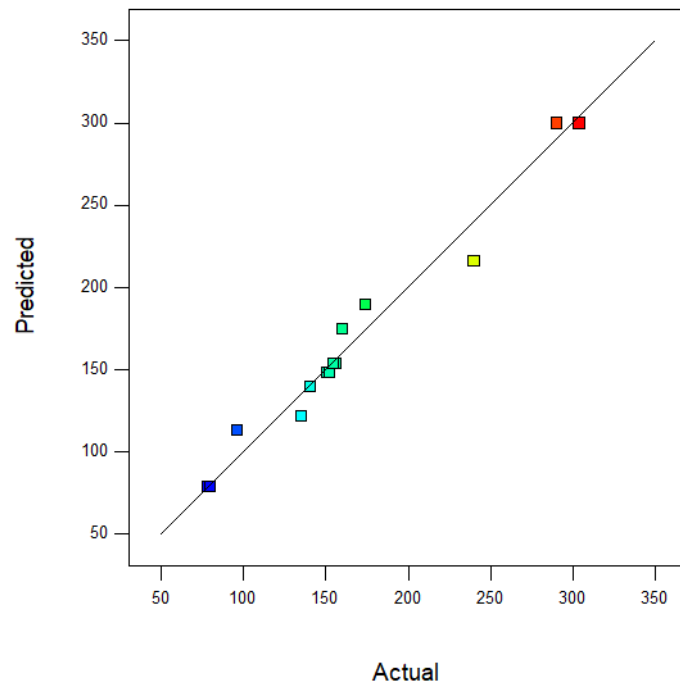


Figura 5.21 - Valores previstos em função dos valores reais

Os valores previstos pelo modelo não se afastam muito dos valores reais, pois quanto maior for a proximidade entre os valores previstos e os valores reais, menor será o erro.

Pressupostos da análise de variância

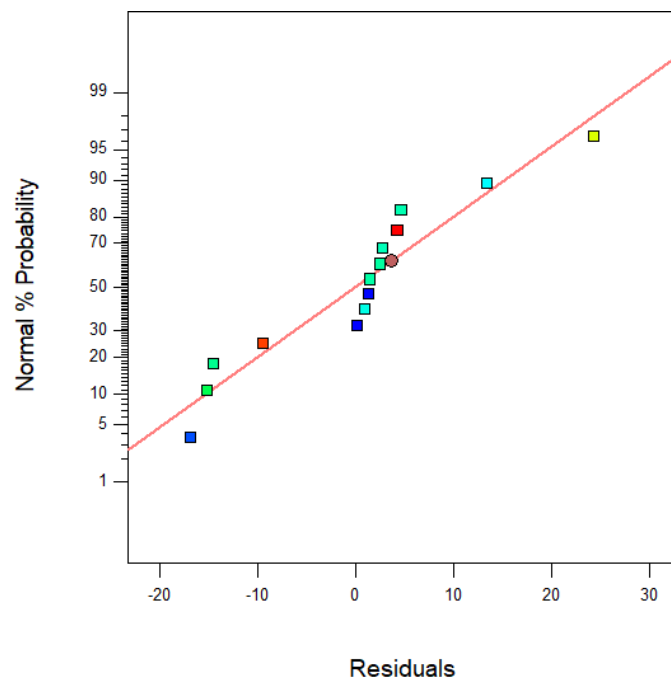


Figura 5.22 - Probabilidade normal dos resíduos

Através da figura 5.22 é possível verificar que os resíduos são normalmente distribuídos, não existem indícios de observações com tendências nem de afastamento à normalidade, uma vez que os valores dos resíduos estão uniformemente dispostos sobre a reta. Desta forma pode-se concluir que o pressuposto da normalidade se encontra satisfeito.

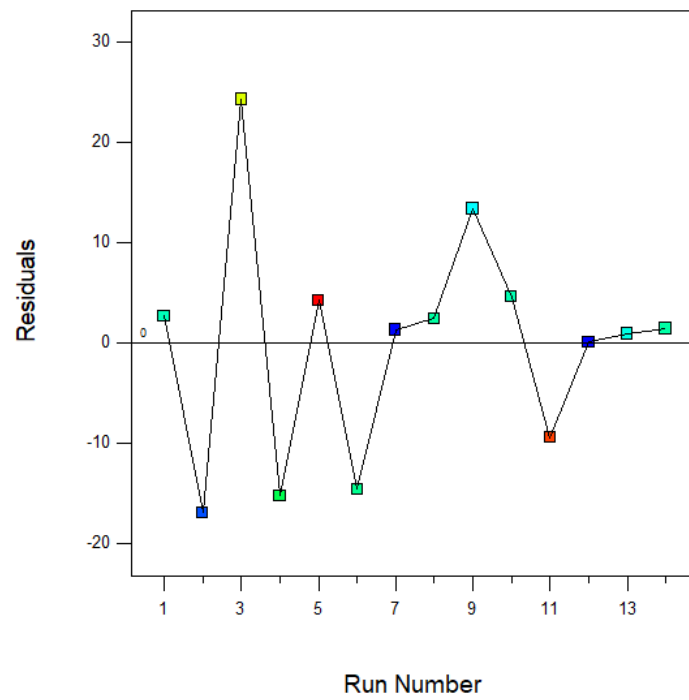


Figura 5.23 - Independência dos resíduos

Através da ordem pela qual as experiências foram efetuadas, verifica-se que existe alternância dos resultados dos ensaios, ou seja, não existem padrões não aleatórios na zona de representação, nem observações dependentes.

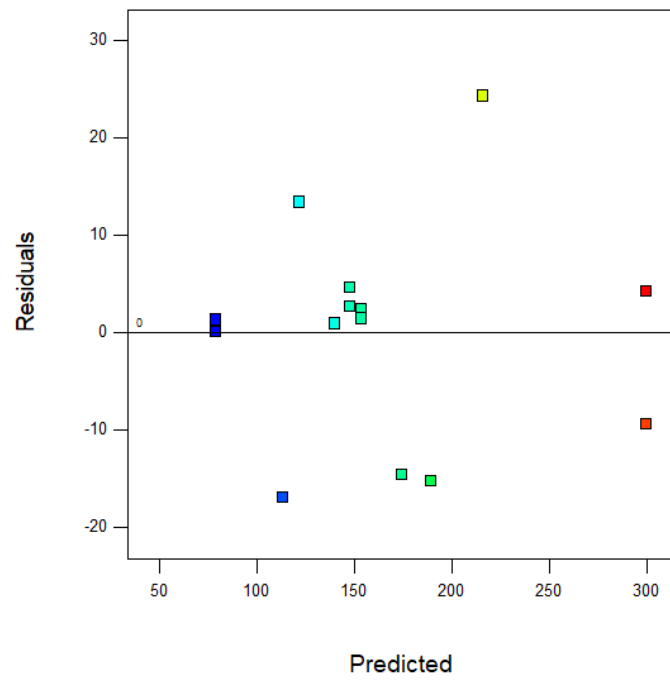


Figura 5.24 - Resíduos em função dos valores previstos

A representação dos resíduos em função dos valores previstos, não sugere qualquer tipo de problema com os pressupostos do modelo, não existindo padrões de comportamento não usuais, podendo admitir-se a homogeneidade das variâncias.

Design-Expert® Software
 Component Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)
 ● Design Points
 304
 78,8
 X1 = A: Sulfonato de Sódio
 X2 = C: Cloreto de Sódio
 X3 = B: LESS

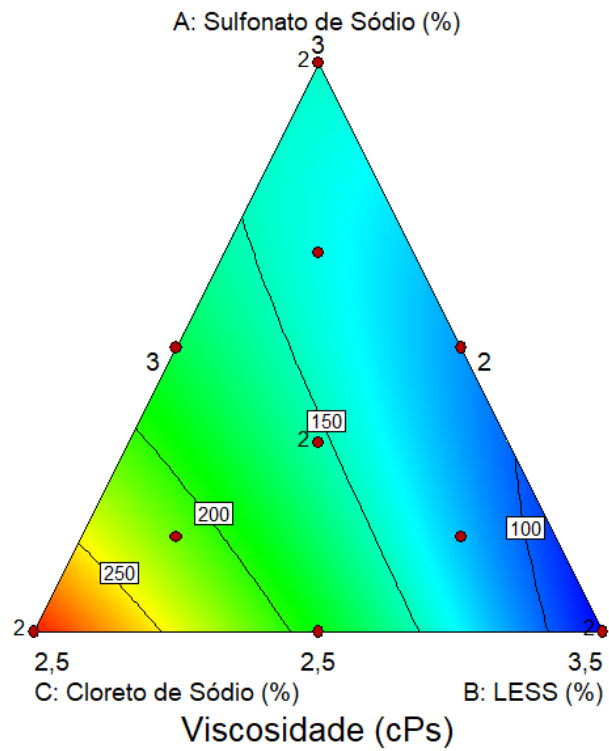


Figura 5.25 - Diagrama ternário de misturas de contorno da viscosidade

Através da figura 5.25 é possível verificar o comportamento da viscosidade ao fazer-se variar as três matérias-primas. No entanto, é possível concluir que quanto maior for a percentagem de C (NaCl), maior será a viscosidade e por outro lado.

Design-Expert® Software
 Component Coding: Actual
 Viscosidade (cPs)
 ◆ Design points above predicted value
 ◆ Design points below predicted value
 304
 78,8
 X1 = A: Sulfonato de Sódio
 X2 = B: LESS
 X3 = C: Cloreto de Sódio

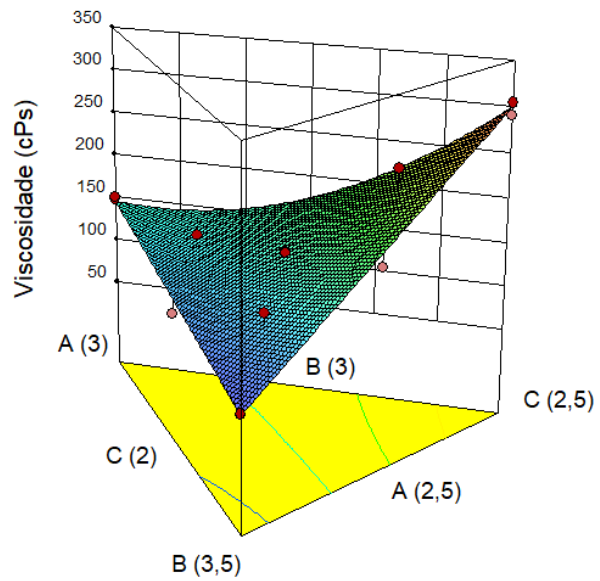


Figura 5.26 - Superfície de Resposta da Viscosidade

A figura 5.26 demonstra a superfície de resposta da viscosidade.

B) Análise estatística dos resultados do ponto de turvação

Tabela 5.19 - Análise de variância para o ponto de turvação

Fator	Seq SS	GL	Adj MS	F	P
Modelo	82,99	5	16,60	52,96	< 0,0001
Mistura linear	55,80	2	27,90	89,02	< 0,0001
AB	6,18	1	6,18	19,71	0,0022
AC	6,55	1	6,55	20,89	0,0018
BC	7,72	1	7,72	24,63	0,0011
Erro	2,51	8	0,31		
Total	85,50	13			

Da tabela F, vem $F(0,05;1;8) = 5,32$

Por análise da ANOVA e considerando um nível de significância de 5%, pode-se concluir que os fatores A (LASNa), B (LESS) e C (NaCl), bem como as interações AB (LASNa e LESS), AC (LASNa e NaCl) e BC (LESS e NaCl) são significativas.

Tabela 5.20 - Intervalo de confiança dos efeitos

Fator	Estimativa Coeficiente	GL	Erro Standard	IT 95% nível baixo	IT 95% nível alto
A	-0,87	1	0,39	-1,76	0,026
B	-5,01	1	0,39	-5,91	-4,12
C	1,61	1	0,39	0,71	2,50
AB	-9,71	1	2,19	-14,75	-4,66
AC	-9,99	1	0,39	-15,03	-4,95
BC	-10,85	1	0,39	-15,89	-5,81

Através da tabela 5.20 é possível verificar que os efeitos dos fatores se encontram dentro do intervalo de confiança a 95%.

A equação (5.4) corresponde ao modelo empírico. Esta equação deriva dos dados e expressa a relação obtida entre a variável de resposta e os fatores de design que têm significância estatística e como tal contribuem para o modelo.

Os fatores A, B e C (LASNa, LESS e NaCl) e as interações AB (LASNa e LESS), AC (LASNa e NaCl) e BC (LESS E NaCl) contribuem para o modelo seguinte:

$$R (\text{Ponto de Turvação}) = 104,24 A + 83,40B + 142,89C - 38,82AB - 39,97AC - 43,39BC \quad (4)$$

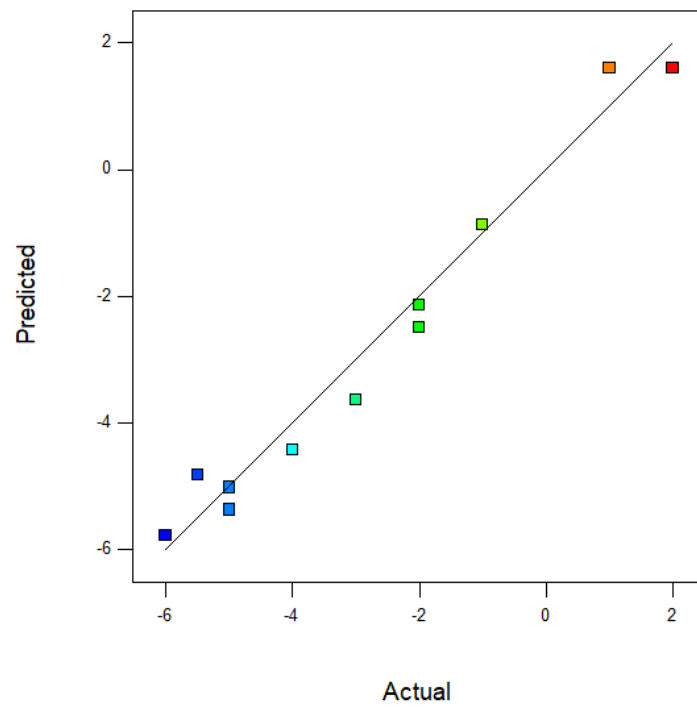


Figura 5.27 - Valores previstos em função dos valores reais

Os valores previstos pelo modelo não se afastam muito dos valores reais, pois quanto maior for a proximidade entre os valores previstos e os valores reais, menor será o erro.

Pressupostos da análise de variância

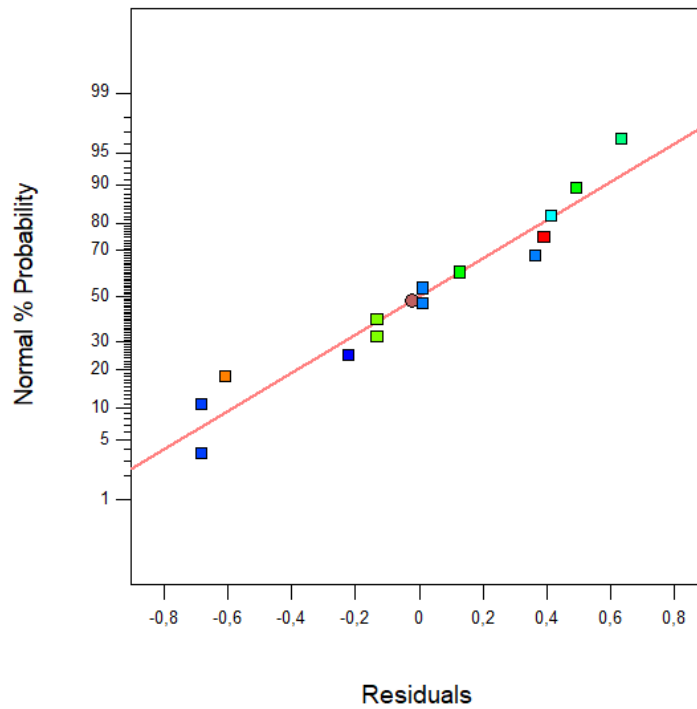


Figura 5.28 - Probabilidade normal dos resíduos

Através da figura 5.28 é possível verificar que os resíduos são normalmente distribuídos, não existem indícios de observações com tendências nem de afastamento à normalidade, uma vez que os valores dos resíduos estão uniformemente dispostos sobre a reta. Desta forma pode-se concluir que o pressuposto da normalidade se encontra satisfeito.

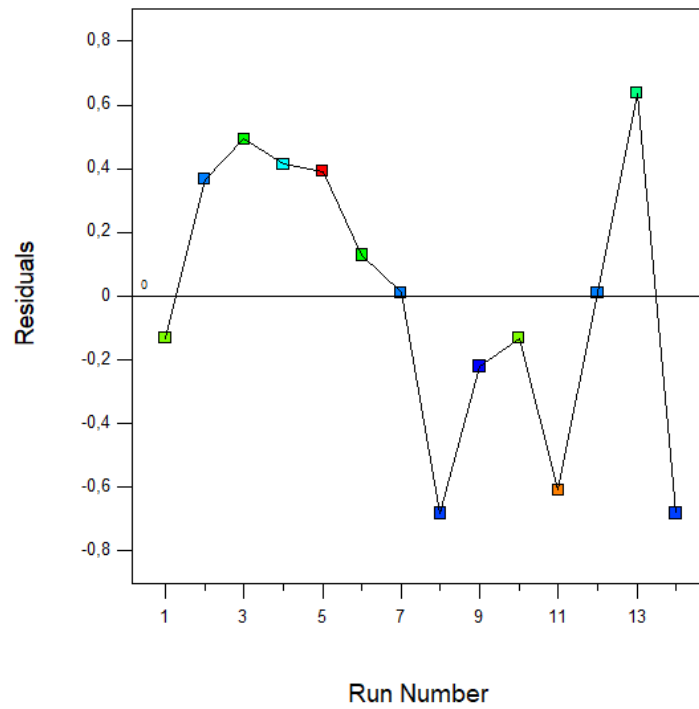


Figura 5.29 - Independência dos resíduos

Através da ordem pela qual as experiências foram efetuadas, verifica-se que existe alternância dos resultados dos ensaios, ou seja, não existem padrões não aleatórios na zona de representação, nem observações dependentes.

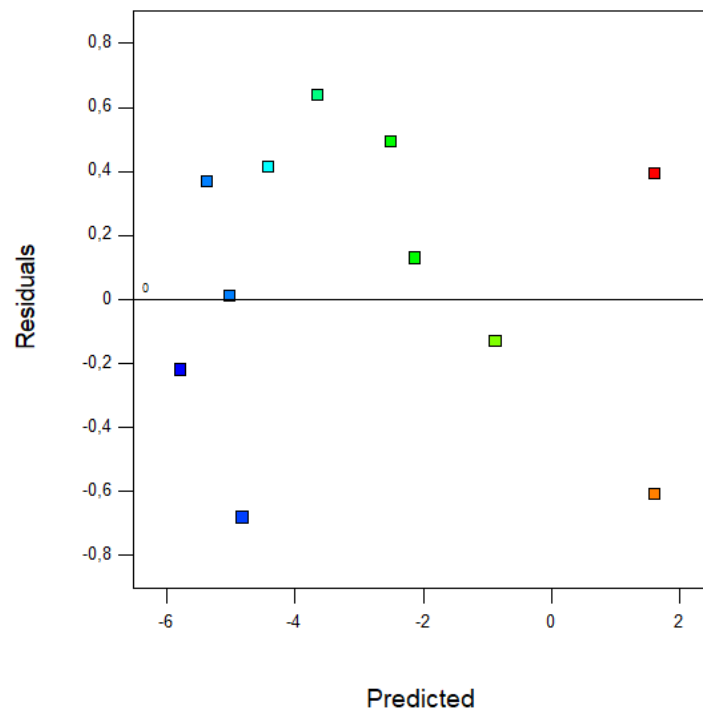


Figura 5.30 - Resíduos em função dos valores previstos

A representação dos resíduos em função dos valores previstos, não sugere qualquer tipo de problema com os pressupostos do modelo, não existindo padrões de comportamento não usuais, podendo admitir-se a homogeneidade das variâncias.

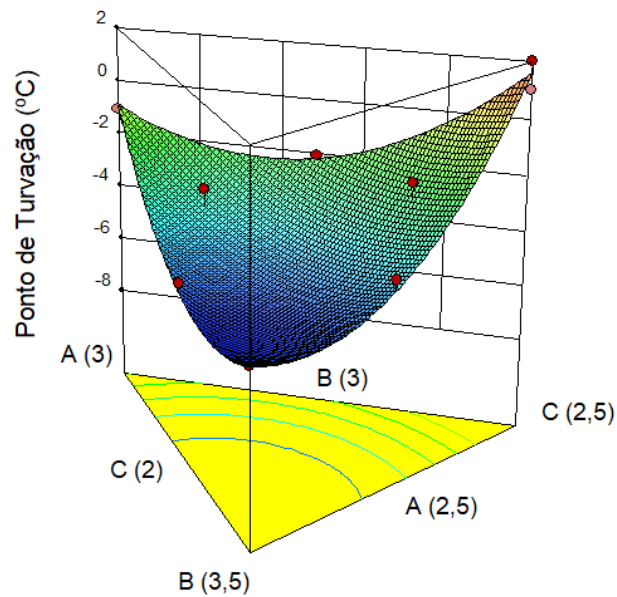


Figura 5.32 - Superfície de Resposta da do ponto de turvação

Através da figura 5.32 é possível verificar o comportamento da resposta ponto de turvação, através do gráfico de superfície de resposta.

C) Otimização da formulação

Para obter a formulação final otimizada em termos de viscosidade e ponto de turvação, foi necessário introduzir no *Design Expert 10* [49], os seguintes intervalos e valores pretendidos de acordo com a tabela 5.21 e as figuras 5.33 e 5.34:

Tabela 5.21 - Valores de especificação de viscosidade e ponto de turvação e valor alvo para obter a formulação otimizada

Resposta	Intervalo	Valor pretendido
Viscosidade (cps)	78,8 a 200	-
Ponto de Turvação (°C)	-6 a 1	-2
Custo (€/kg)		minimizar

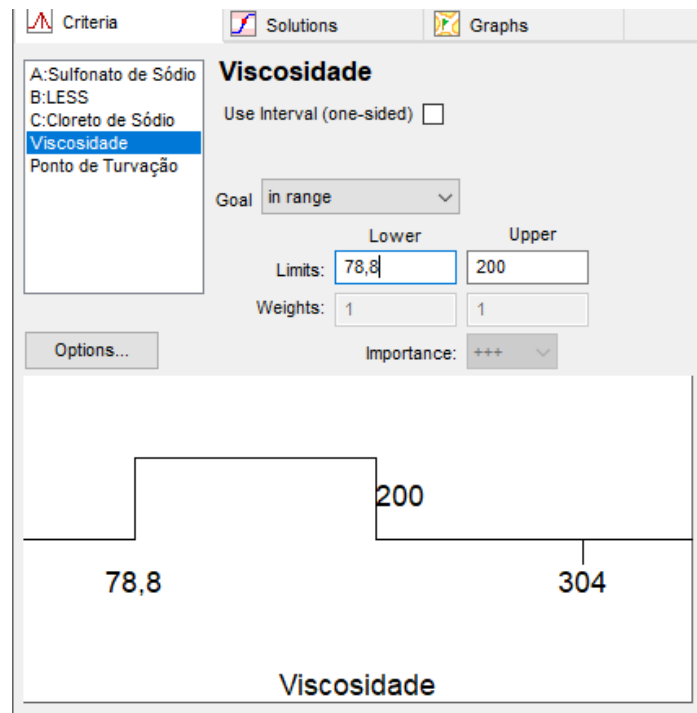


Figura 5.33 - Intervalo de especificação da viscosidade

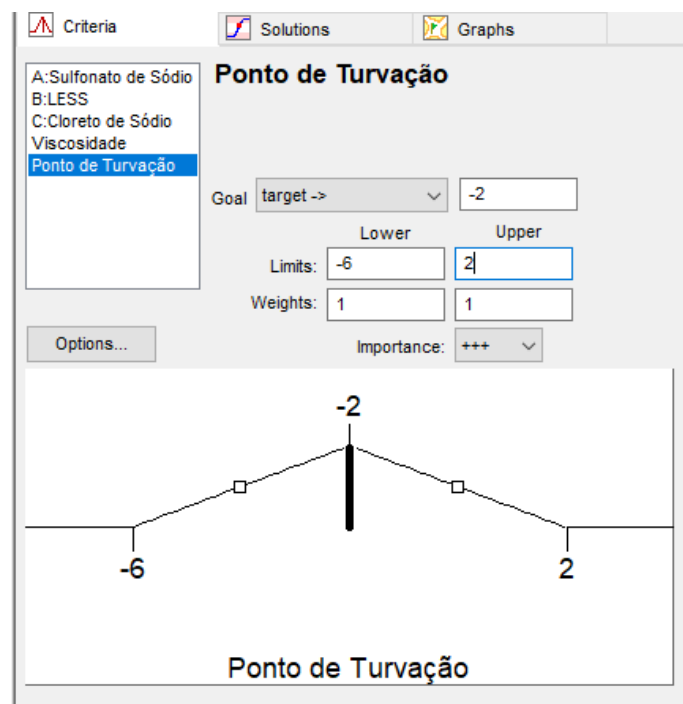


Figura 5.34 - Intervalo da especificação do ponto de turvação e valor alvo

Para além de se determinar os níveis de trabalho de cada matéria-prima, de forma a otimizar a viscosidade e ponto de turvação, foi possível otimizar também o custo associado à formulação otimizada.

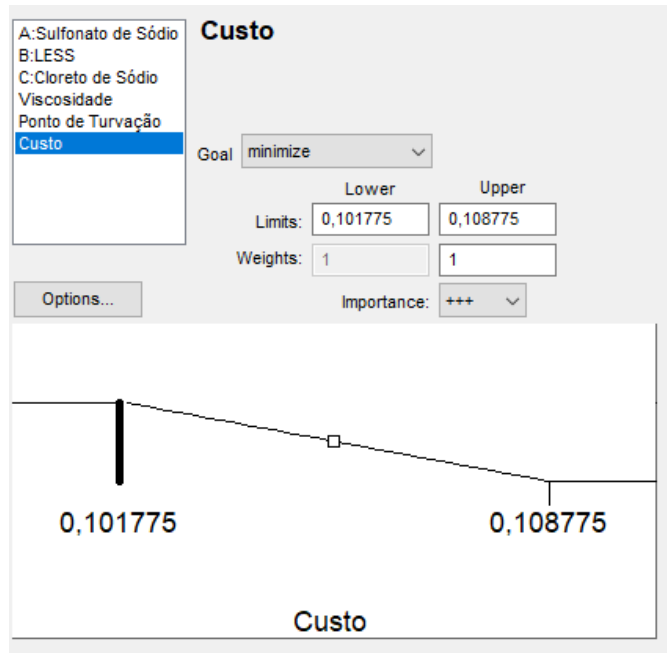


Figura 5.35 - Intervalo da especificação para minimizar o custo da formulação

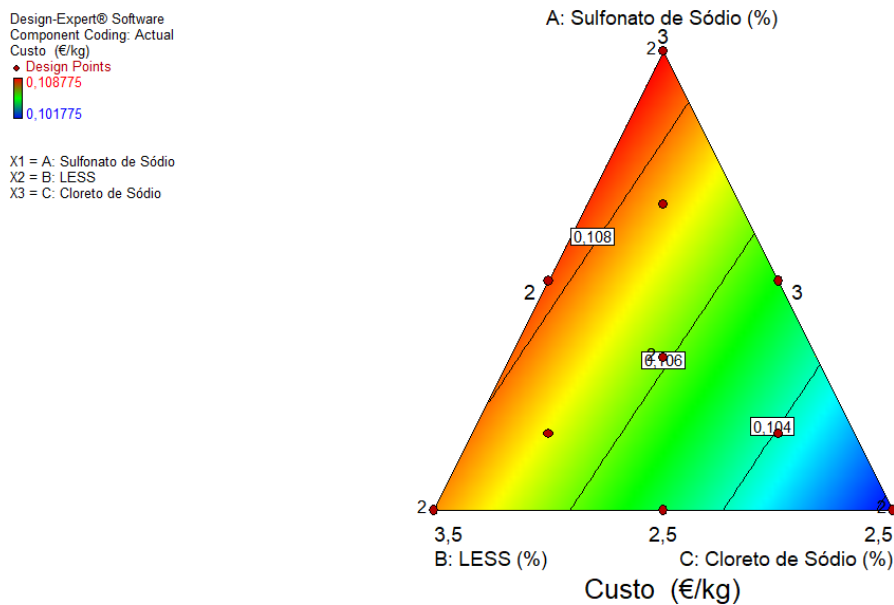


Figura 5.36 - Diagrama ternário da mistura de contorno do custo da formulação final otimizada

Através da figura 5.36, é possível verificar a variação do custo da formulação, dependendo dos níveis de cada matéria-prima. Ou seja, quanto maior for o nível de A (LASNa) e B (LESS), maior será o custo da formulação e pelos resultados da análise estatística efetuada, quanto maior forem os níveis destas duas matérias primas, maior será a viscosidade.

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A:Sulfonato de	is in range	2,5	3	1	1	3
B:LESS	is in range	3	3,5	1	1	3
C:Cloreto de S	is in range	2	2,5	1	1	3
Viscosidade	is in range	78,8	200	1	1	3
Ponto de Turva	is target = -2	-6	2	1	1	3
Custo	minimize	0,101775	0,108775	1	1	3

Solutions

Number	Sulfonato de	LESS	Cloreto de S	Viscosidade	Ponto de Tur	Custo	Desirability	
1	<u>2,662</u>	<u>3,023</u>	<u>2,315</u>	<u>200,000</u>	<u>-2,000</u>	<u>0,104</u>	<u>0,798</u>	<u>Selected</u>
2	2,679	3,016	2,305	195,169	-2,000	0,104	0,784	
3	2,679	3,000	2,321	200,000	-1,577	0,104	0,758	
4	2,500	3,226	2,274	200,000	-4,064	0,104	0,545	
5	2,874	3,126	2,000	130,398	-3,744	0,109	0,143	

Figura 5.37 - Resultados obtidos para uma formulação otimizada de acordo com a especificação imposta (viscosidade, ponto de turvação e custo)

Assim, de acordo com a especificação pretendida para a viscosidade, ponto de turvação e custo da formulação, foi possível selecionar qual a formulação otimizada, de acordo com a figura 5.37, é a formulação 1, descrita na tabela seguinte.

Tabela 5.22 - Formulação Otimizada

Fator	Matéria-Prima	Percentagem (%)
A	Água Desmineralizada	90,22
	Hidróxido de Sódio	0,59
	Ácido Sulfônico	2,66
B	LESS	3,02
	Butilglicol	0,20
	Amoníaco	1,00
C	Cloreto de Sódio	2,32

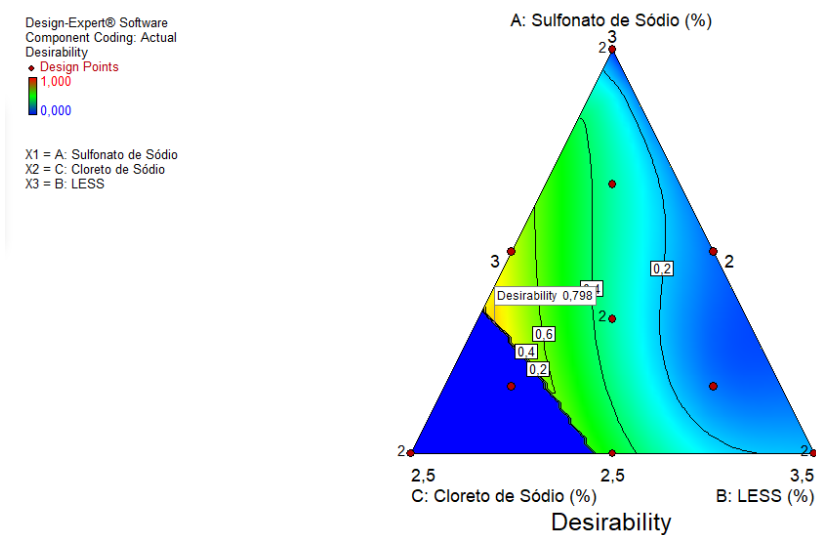


Figura 5.38 - Diagrama ternário da mistura com o ponto da formulação final otimizada

Através da figura 5. 38 é possível verificar as combinações de matérias-primas para com fim de obter-se uma formulação otimizada, bem como o ponto com respostas de viscosidade e turvação dentro da especificação requerida.

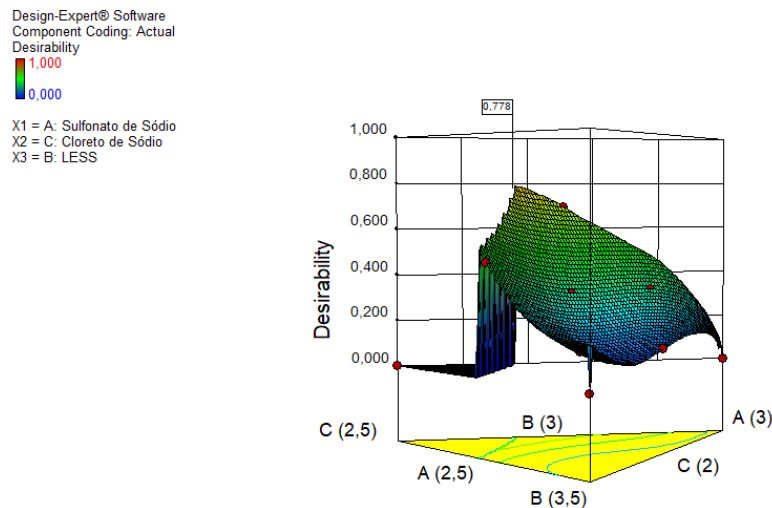


Figura 5.39 - Superfície de resposta da formulação otimizada

A figura 5.39 demonstra o comportamento das combinações de matérias-primas possíveis para uma formulação otimizada através da superfície de resposta.

Component	Name	Level	Low Level	High Level	Std. Dev.	Coding			
A	Sulfonato de S	2,66	2,50	3,00	0,000	Actual			
B	LESS	3,02	3,00	3,50	0,000	Actual			
C	Cloreto de Sód	2,31	2,00	2,50	0,000	Actual			
Total =		8,00							
	Predicted	Predicted				CI for Mean			
Response	Mean	Median	Observed	Std Dev	SE Mean	95% CI low	95% CI high	95% TI low	95% TI high
Viscosidade	200	200	-	12,8281	8,13375	181,877	218,123	132,618	267,382
ponto de Turvação	-2	-2	-	0,559823	0,372664	-2,85936	-1,14063	-5,16029	1,16029
Custo	0,104323	0,104323	-						

Figura 5.40 - Confirmação dos níveis das matérias-primas e respostas previstas

Após verificar quais os níveis dos fatores de cada matéria-prima para a formulação otimizada, foi possível verificar o resultado da viscosidade e ponto de turvação através de um ensaio em laboratório. Os resultados foram:

Tabela 5.23 - Resultados da viscosidade e ponto de turvação da formulação otimizada

Viscosidade (cPs)	Ponto de Turvação (°C)
195,70	-1,70

Verifica-se que os resultados de confirmação da viscosidade e do ponto de turvação estão de acordo com os resultados esperados, pois apesar de se obter valores diferentes, estão dentro do intervalo de confiança.

Através do modelo, é possível prever respostas de viscosidade e ponto de turvação e também corrigir e determinar as percentagens das matérias-primas a considerar na formulação.

O produto final apresenta os seguintes resultados das análises:

Tabela 5.24 - Resultados das análises da formulação otimizada

Parâmetro	Resultado
pH	11,30
Densidade (g/cm³)	1,018
% Matéria Ativa Aniônica	5,10
% Resíduo Seco	8,00

Comparando os resultados obtidos com os limites de especificação definidos para cada parâmetro (tabela 5.1), é possível concluir que os resultados das análises da formulação otimizada se encontram conformes.

6. Conclusões e Perspetivas Futuras

Conclusões

O trabalho realizado teve como principal motivação a utilização de técnicas de planeamento experimental com o objetivo de auxiliar o processo de formulação de detergentes na Biosog, S.A, uma empresa relativamente recente, criada em 2013 e vocacionada para a produção de detergentes e produtos de limpeza para o mercado profissional. A utilização deste tipo de abordagens, com foco no delineamento experimental de experiências é de todo o interesse para uma empresa com as características da Biosog, S.A. cujo principal enfoque consiste no desenvolvimento e comercialização de detergentes industriais. Este trabalho teve como principal objetivo a otimização de uma formulação de detergente de forma a cumprir com os requisitos do cliente no que toca ao poder de limpeza e desinfeção, mas que em simultâneo cumprisse com outro tipo de requisitos nomeadamente requisitos relacionados com a estabilidade do produto (i.e. turvação do produto) ou as relacionadas com a apresentação e consistência do produto (i.e. viscosidade). Neste sentido decidiu-se selecionar uma formulação de detergente com grande interesse para a empresa no sentido de poder melhorar aspetos relacionados com a turvação do produto e com a viscosidade. Para otimizar a formulação algumas restrições tiveram de ser tidas em consideração nomeadamente que a formulação otimizada cumprisse com as especificações definidas para outro tipo de características da qualidade como sejam o aspeto, cor, odor, pH, densidade, % de matéria ativa aniónica e % de resíduo seco. Outras questões que tiveram de ser tidas em consideração assentaram no custo final da formulação otimizada uma vez que as questões de otimização da formulação têm associado também o custo e como tal foi também encarado como um objetivo a obtenção de o melhor desempenho sem com isto aumentar o custo da formulação, e se possível reduzir mesmo esse custo.

A abordagem do planeamento experimental de misturas aliado à otimização das características da qualidade, constitui uma vantagem competitiva na procura da melhor qualidade do produto ao mais baixo custo. Através da utilização deste tipo de técnicas foi possível proceder ao desenvolvimento de uma nova formulação de detergente, que consiste num melhoramento de uma formulação com grande interesse para a organização.

As grandes vantagens das técnicas utilizadas no decurso deste trabalho prendem-se com os aspetos práticos de planeamento dos ensaios, realização dos ensaios e análise dos mesmos. Pôde-se constatar com a realização deste trabalho as mais valias da utilização

do planeamento fatorial fracionado numa fase inicial para triagem dos fatores com maior influencia nas respostas em análise (i.e. viscosidade e ponto de turvação). Após identificar que os tensoativos aniónicos (alquilbenzeno sulfonato de sódio e o lauril éter sulfato de sódio) e o cloreto de sódio, foram as matérias-primas com maior efeito nas respostas (viscosidade e ponto de turvação) foram os fatores com maior influencia nas respostas em estudo e após constatar que os melhores níveis de trabalho desses fatores era conflituante tendo em conta a otimização simultânea da viscosidade e turvação passou-se para a segunda fase do trabalho que consistiu na utilização do planeamento de misturas com o objetivo de determinar os melhores níveis de trabalho dos fatores mais relevantes com vista a otimizar simultaneamente a viscosidade e o ponto de turvação ao mais baixo custo.

Tanto nos resultados dos ensaios do planeamento fatorial fracionado, bem como nos do planeamento de misturas, concluiu-se que o alquilbenzeno sulfonato de sódio e o cloreto de sódio funcionam melhor no nível alto para maximizar a viscosidade. Já para reduzir o ponto de turvação, foi necessário trabalhar com estes fatores no nível baixo. Relativamente ao lauril éter sulfato de sódio, quando é utilizado no nível alto, otimiza a viscosidade e o ponto de turvação.

O processo de formulação tipicamente utilizado na indústria, e do qual a Biosog, S.A não é exceção, assenta fundamentalmente num processo de formulação que consiste maioritariamente em processos de tentativa e erro, com recurso a uma grande quantidade de ensaios realizados. O processo tipicamente utilizado na realização de ensaios assenta na experimentação OFAT (*one factor at time*) que para além de ser consumidor de muito tempo e recursos humanos e materiais muitas vezes não conduzem às melhores soluções.

As experiências realizadas permitiram assim chegar a uma formulação final otimizada descrita na tabela 6.1, que cumpriu com todos os objetivos propostos pelo trabalho. Assim, a formulação final tem um ponto de turvação muito inferior ao ponto de turvação da formulação de partida (i.e. o ponto de turvação passou de 5°C para um valor final de -1,7°C) e tal constituiu um grande benefício na medida em que quanto mais baixo for o ponto de turvação melhor do ponto de vista de qualidade do detergente. Outro benefício alcançado prende-se com o valor de viscosidade alcançado que sendo superior ao da formulação de partida (i.e. passou de um valor de 95 cPs para um valor de 195,7 cPs) apresenta uma maior qualidade percebida pelo cliente uma vez que os clientes associam muitas vezes uma maior qualidade dos detergentes a uma maior viscosidade do mesmo.

Para além da otimização do produto em termos de viscosidade e ponto de turvação, satisfazendo a especificação requerida, foi possível obter uma formulação otimizada com um custo de 0,104 €/kg de produto, não tendo um aumento significativo do custo da formulação inicial.

Tendo em consideração que o mercado dos detergentes é muito competitivo e tem vindo a evoluir no sentido de uma maior qualidade ao mais baixo custo e apesar do elevado número de produtos no mercado o processo de desenvolvimento de um detergente não é assim tão simples pois para formular um bom detergente é necessário ter em consideração o conhecimento das várias matérias-primas e suas respetivas funções de forma a cumprir com todas as especificações de produto.

Tabela 6.1 - Formulação final otimizada

Fator	Matéria-Prima	Percentagem (%)
A	Água Desmineralizada	90,22
	Hidróxido de Sódio	0,59
	Ácido Sulfónico	2,66
B	LESS	3,02
	Butilglicol	0,20
	Amoníaco	1,00
C	Cloreto de Sódio	2,32

Perspetivas Futuras

O planeamento experimental de misturas pode ser utilizado com grandes vantagens para otimizar as formulações de detergentes de limpeza para fins industriais. Estas técnicas estatísticas são muito úteis e reduzem consideravelmente o volume de trabalho necessário para otimizar formulações de detergentes. Os resultados obtidos também são muito úteis, pois podem ser usados para prever o comportamento de misturas dentro do espaço de design e assim poder prever os valores de viscosidade e de ponto de turvação dentro da gama de variação das matérias-primas utilizadas. As experiências de planeamento de misturas também podem ser utilizadas para determinar a robustez de uma formulação no

processo de desenvolvimento e na fase de teste antes da sua aprovação dos resultados das análises e posterior fabrico piloto.

Definem-se assim intervalos de especificação apropriados para cobrir a variabilidade observada de pequenas mudanças nos índices de mistura e tal pode reduzir o ciclo de fabricação do produto. A informação do estudo de robustez pode também ser usado para ajustar os lotes conforme necessário, de forma a atender às especificações do produto.

Através dos modelos que foram obtidos da formulação em causa, é possível modificar as percentagens de matérias-primas para otimizar o produto de acordo com especificações diferentes e conseqüentemente para custos diferentes.

Referências

- [1] Showell, M., Handbook of Detergents, 2009, part D: Formulation, CRC Press, Collection Surfactant Science.
- [2] Lucas, M. (2017), MQ1 – Manual da Qualidade. Versão 4.0, Carnaxide: Biosog, S.A
- [3] Biosog, S.A, (2017), Literatura facultada pela empresa, Carnaxide.
- [4] Tadros T. F., 2005, Applied Surfactants – Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [5] Urban, D., 2003, How to Formulate & Compound Industrial Detergents, BookSurge Publishing, Charleston, SCC.
- [6] Smith, G.D., Matson, T. P, Wingrave, J. A., Correlation of Interfacial tension and Dishwashing, Presented at Americam Oil Chemists Society Conference, abril 28 – 30
- [7] Surfactants: Basics and Versatility in Food Industries, Pharmatutor, acedido a 20 de Outubro de 2016, disponível em: <http://www.pharmatutor.org/articles/surfactants-basics-versatility-in-food-industries>
- [8] Biermann, M. et.al., 1987, Synthesis of Surfactants, Surfactants in Consumer Products, J. Fable, Springer-Verlag, 23-132.
- [9] Heitland, H., Marsen, H., 1987, Dishwashing and Hard Surface Cleaners for Household and Institutional Purposes, Surfactants in Consumer Products, J. Fable, Springer - Verlag Ed., 306 – 321.
- [10] H. Stache, Ed., 1995, Surfactant Sci. Ser., Anionic Surfactants, New York: Dekker, 56.
- [11] Rubingh, D.N., Holland, P.M., 1990, Surfactant Sci. Ser., Cationic Surfactants: Physical Chemistry, New York: Marcel Dekker, 12 (5-6), 37.
- [12] Mishra, M., Muthuprasanna, P., Prabha, K., Rani, P., Babu, I., Chandiran, I., Shalini, S., 2009, Basics and potencial applications of surfactants – A review. International Journal of PharmTech Research, 1(4), 1354-1365.
- [13] Salager, J., 2002, Surfactants: Types and uses. Mérida, Venezuela: Escuela de Ingenieria Química, Facultad de Ingenieria, Universidad de Los Andes.

- [14] Gantz G.M., Foams, Nonionic Surfactants (Surfactants Science Series), 1.
- (b) M.J. Schick, Ed., 1987, Nonionic Surfactant: Physical Chemistry, Surfactant Science, New York and Basel, 23.
- [15] Surfactants: Physical Chemistry, 1987, New York: Marcel Dekker, Nico M. van Os.,
- [16] Bhairi, S., Mohan, C., 2007, Calbiochem: Detergents - A guide to the properties and uses of detergents in biology and biochemistry, San Diego: EMD Biosciences,
- [17] Seddon, A., Curnow, P., Booth, P., 2004, Membrane proteins, lipids and detergents: not just a soap opera, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1666, 105 – 117.
- [18] Wisniewski, K.L., Liquid Detergents, 1997, Marcel Dekker, New York, K.-Y. Lai, ed., 463-512
- [19] Science in the box, acessado em 20 de Outubro 2016, disponível em http://www.scienceinthebox.com/en_UK/glossary/builders_en.html .
- [20] (a) Theimer, E.T., 2002, *Fragrance Applications: A Survival Guide*, Allured Publishing Corp..
- (b) Ramsbotham J., *Surfactant Sci. Ser., Handbook of Detergents Part A: Properties*, G. Broze, Ed., New York: Marcel Dekker, 82, 1999, 691–720. c) Teisseire, P.J., 1994, *Chemistry of Fragrance Substances*, VCH Publishers.(d) Theimer, E.T., 1982, *Fragrance Chemistry, The Science and Sense of smell*, New York: Academic Press, Inc.
- [21] Mahaffey Jr., R.L., *Surfactant Sci. Ser., Handbook of Detergents Part A: Properties*, G. Broze, Ed., New York: Marcel Dekker, 82, 1999, 721–742.
- [22] Cox, M. F., Matheson K. L., 1985, Interactions Between Linear Alkylbenzene Sulfonates and Water Hardness Ions - (I) Reducing Hardness Sensitivity, Addition of Micelle Promotion Agents, *JAOCS*, 62: 1396.
- [23] Schramm, L., Stasiuk, E., Marangoni, D., 2003, Surfactants and their applications, *Annu. Rep. Prog. Chem, Sect. C*, 99, 3-48.
- [24] Furton, K. G., Norelus, A., 1993, Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. *Journal of Chemical Education*, 70, 3, 24-257.

- [25] Behler, A., Hensen, H., Rath, H.C., Tesman, H., 1991, New Thickening Agents for Surfactants, Henkel Referate, 27, 31.
- [26] Malik, M., Hashim, M., Nabi, F., Thabaiti, S., Khan, Z., 2011, Anti-corrosion ability of surfactants: A review. International Journal of Electrochemical Science, 6, 1927 – 1948.
- [27] Pope, G., Wade, W., Sabatini, D. A., Knox, R. C., Harwell, J. H., 1995, Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation: Emerging Technologies, ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington, 142–160.
- [28] Tausch, M., Wachtendonk, V., 1997, Chemie, Stoff-Formel-UmWeit, c.c.Buchiner.
- [29] Amaral, M. et al., 2008, Foamability of detergents solutions prepared with different types of surfactants and Waters, Journal of surfactants and Detergents, 11, 275.278.
- [30] Myerds, D., 1999, Surfaces interfaces and colloids principles and applications, Ed. New York: John Wiley & Sons, 2, 293.306.
- [31] Massaro, M., Grudey G., Ilardi, L, 1995, Compositions Comprising Fatty Acid Esters of Alkoxylated Isethionic Acid & Process for Making, Patent Number 5,433, 894, July 18
- [32] Condon, B.D., Matheson, K.L., 1994, A Comparison of Surfactants Derived from Alcohols Based on Petrochemical and Oleochemical Sources, JAOC, 71(1), 53 – 59.
- [33] Foam Rubber vs. Sponge Rubber: What's the Difference?, Elasto Proxy, acedido a 30 de Outubro de 2016, disponível em: <http://www.elastoproxy.com/en/blog/foam-rubber-vs-sponge-rubber-whats-difference/>
- [34] Reologia e modificadores reológicos, Household cosméticos, acedido a 28 Outubro de 2016, disponível em: http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.asp
- [35] Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg B., 2003, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2º Ed., Wiley-Interscience.
- [36] Hicks, R.C., Jr. Turner, V.K., 1999, Fundamental Concepts in the Design of experiments, 5º Ed, Oxford University Press.
- [37] Montgomery D.C., 2009, Introduction to Statistical Quality Control, 6º Ed, Wiley.
- [38] Daniel, C., 1959, Use of Half-Normal Plots in Interpreting Factorial Two-level Experiments, Technometrics, 1(4), 311-341.

- [39] Raymond H.M., Douglas C.M., Christine M.A., 2002, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, Wiley-Interscience.
- [40] Cornell, I., Ghosh, S., 1990, Statistical Design and Analysis of Industrial Experiments, New York: Marcel Dekker, 175–209.
- [41] Cornell, J., 1981, Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data, New York: John Wiley & Sons.
- [42] Gep, B., WG H., JS H., 1978, Statistics for Experimenters, New York: John Wiley & Sons.
- [43] Ashrawi, S.S., Smith, G.A., 2000, Use of experimental mixture design to optimize cleaning formulations, Proceeding of the 5th World Surfactants Congress, Florence, Italy, 1253–1261.
- [44] Verite, C., 1973, Utilization of the simplex experimental design for optimization of a low foaming household detergent, Phys Chem Anwendungstech Grenzflaechenaktiven Stoffe Int Kongr, 203–212.
- [45] Kerfoot, O.C., Flammer, H.R., 1975, Synthetic detergents: Basics, Hydrocarbon Processing, 74 – 78.
- [46] Davidson, A., Milwidsky, B. M., 1978, Synthetic Detergents, John Wily & Sons Ed., 6^a Ed., 9 - 37.
- [47] Two-Level Factorial, Design Expert, acedido a 17 de Março de 2017, disponível em: <http://www.statease.com/docs/v11/tutorials/two-level-factorial.html>
- [48] Mixture Design, Design Expert, acedido a 17 de Março de 2017, disponível em: <http://www.statease.com/docs/v11/tutorials/mixture-designs.html#mix>
- [49] Mixture Design (pt 2), Design Expert, acedido a 17 de Março de 2017, disponível em: <http://www.statease.com/docs/v11/tutorials/mixture-designs-2.html#mix2>
- [50] Guimarães, R.C., 1997, Sarsfield Cabral, J.A., Estatística, McGraw-Hill, 1997

ANEXOS

ANEXO I – Análise de variância

Análise de variância – Modelo ANOVA de efeitos fixos com duas ou mais observações por célula – amostras equilibradas [37, 39]

A técnica estatística de análise de variância é em muitos casos designada sinteticamente por ANOVA.

O objetivo e os conceitos envolvidos na aplicação da análise de variância às situações mais simples vão ser ilustrados considerando dois fatores.

Modelo de dois fatores de efeitos fixos, para o caso particular em que os efeitos dos dois fatores são aditivos:

$$X_{ijk} = \mu_{ij} + \varepsilon_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

i = índice que denota os diferentes níveis de um dos fatores ($i = 1, 2, \dots, I$)

j = índice relativo ao nível do segundo fator ($j = 1, 2, \dots, J$)

k = índice relativo a cada observação dentro de cada célula (i, j) ($k = 1, 2, \dots, K$, sendo $K > 1$)

X_{ijk} = k -ésima observação da célula (i, j)

μ_{ij} = valor esperado das observações incluídas na célula (i, j)

μ = parâmetro global

α_i = efeito do primeiro fator (fator A)

β_j = efeito do segundo fator (fator B)

ε_{ijk} = erro aleatório

Este modelo descreve adequadamente situações do tipo da ilustrada nas figuras 1 e 2, onde se constata que os efeitos dos fatores são aditivos não havendo lugar à interação entre eles.

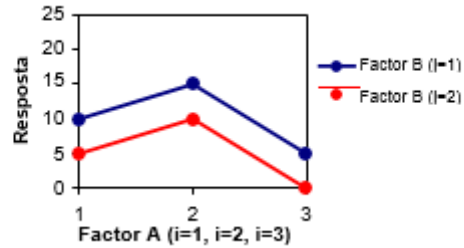


Figura 1 – Modelo de dois fatores de efeitos fixos aditivos

No entanto na maioria das situações os efeitos não são aditivos, havendo lugar à interação entre eles, tal como se pode observar na figura seguinte.

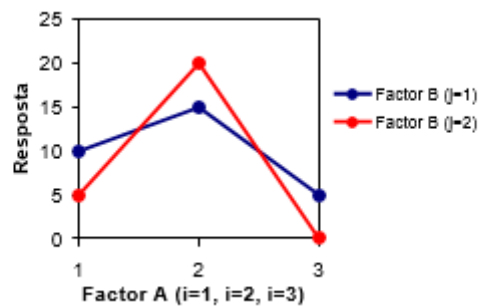


Figura 2 – Modelo de dois fatores de efeitos fixos não aditivos

O modelo de dois fatores de efeitos fixos será então escrito na sua forma mais geral

$$X_{ijk} = \mu_{ij} + \varepsilon_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2)$$

γ_{ij} = efeito da interação (AxB)

Quando $\gamma_{ij} = 0$ (interação nula) este modelo coincide com o anteriormente apresentado.

Quando $\gamma_{ij} \neq 0$ o modelo representará situações como a que se apresenta na figura 1.

Para estimar e testar a interação e os efeitos principais de A e B, admitem-se as seguintes hipóteses relativamente aos erros:

$$\varepsilon_{ijk} \sim \text{IN}(0, \sigma^2) \quad (3)$$

Pressupostos do Modelo

Resíduos normalmente distribuídos

Vários estudos evidenciam que a não normalidade dos resíduos na variável de resposta não afeta seriamente a análise das médias para um modelo fixo quando o número de observações por tratamento é o mesmo para todos os tratamentos. No entanto a não normalidade pode ter efeitos sérios nas estimativas dos componentes da variância especialmente se o modelo for de efeitos variáveis [50].

Para verificar a normalidade dos resíduos pode-se efetuar uma representação gráfica ou efetuar um teste estatístico:

1. Representação dos resíduos no gráfico de probabilidades para a distribuição Normal. Se o resultado for aproximadamente uma linha rectal pode-se concluir que o pressuposto da normalidade é razoavelmente satisfeito. O gráfico pode incluir o procedimento Lilliefors. Se algum ponto sair fora das linhas de Lilliefors conclui-se que a distribuição não é normal.
2. Teste de Shapiro –Wilk

Variâncias desconhecidas mas iguais

1. A homogeneidade das variâncias dos resíduos pode ser obtida graficamente. Efetuando a representação gráfica dos resíduos em função dos valores previstos, não se deve obter nenhuma estrutura especial.
2. Teste de Bartlett

Independência dos resíduos

A não independência dos resíduos afeta seriamente as inferências a efetuar, daí o esforço que deve ser feito para minimizar a possibilidade de ter os erros correlacionados. Para tal, as experiências a realizar devem ser efetuadas de uma forma completamente aleatória.

1. A independência dos resíduos pode ser verificada por representação gráfica. O gráfico dos resíduos em função do tempo permite detetar a existência de correlação entre os resíduos. Se estes forem independentes o gráfico não deve evidenciar nenhuma tendência especial.
2. Determinação do coeficiente de auto correlação. O coeficiente de auto correlação indica a forma como os resíduos se correlacionam entre si e pode ser usado para analisar o pressuposto da independência dos erros.

Se os erros forem independentes entre si e tiverem valor esperado nulo e variância constante os estimadores obtidos pelo método dos mínimos quadrados são eficientes. As estimativas vêm dadas por:

$$\hat{\mu}_{ij} = \bar{x}_{ij} = \frac{\sum_k x_{ijk}}{K} \quad (4)$$

Impondo as restrições,

$$\begin{cases} \sum_i \alpha_i = 0; & \sum_i \gamma_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, J) \\ \sum_j \beta_j = 0; & \sum_j \gamma_{ij} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, I) \end{cases} \quad (5)$$

Obtêm-se as seguintes estimativas:

$$\hat{\mu} = \bar{x}_{..} = \frac{1}{I \cdot J \cdot K} \sum_i \sum_j \sum_k x_{ijk} \quad (6)$$

$$\hat{\alpha}_i = \bar{x}_{i.} - \hat{\mu} = \frac{1}{J \cdot K} \sum_j \sum_k x_{ijk} - \bar{x}_{..} \quad (i = 1, \dots, I) \quad (7)$$

$$\hat{\beta}_j = \bar{x}_{.j} - \hat{\mu} = \frac{1}{I \cdot K} \sum_i \sum_k x_{ijk} - \bar{x}_{..} \quad (j = 1, \dots, J) \quad (8)$$

$$\hat{\gamma}_{ij} = \bar{x}_{ij} - \bar{x}_{i.} - \bar{x}_{.j} + \bar{x}_{..} \quad (i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J) \quad (9)$$

Onde,

$\bar{x}_{..}$ = média global das observações

$\bar{x}_{i.}$ = média amostral das observações incluídas na linha i

$\bar{x}_{.j}$ = média amostral das observações incluídas na coluna j

A variação total (SS_T) vem dada por:

$$SS_T = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x}_{..})^2 \quad (10)$$

A variação total pode-se decompor nas várias fontes de variação:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{A \times B} + SS_{\text{erro}} \quad (11)$$

Os graus de liberdade totais correspondem ao número total de observações menos uma observação, $gl_{\text{total}} = IJK - 1$. Os graus de liberdade dos fatores A e B correspondem ao número de níveis menos um, $gl_A = I - 1$ e $gl_B = J - 1$ sendo o número de graus de liberdade da interação AxB dado pelo produto do número de graus de liberdade dos fatores intervenientes na interação $gl_{A \times B} = (I - 1)(J - 1)$. Como tal o número de graus de liberdade do erro é dado por $gl_{\text{erro}} = IJ(K - 1)$.

A variação devida ao fator A, SS_A , a variação devida ao fator B, SS_B , a variação devida à interação AxB, $SS_{A \times B}$ e a variação devido ao erro aleatório, SS_{erro} são dadas por:

$$SS_A = K \cdot L \cdot \sum_i (\bar{x}_{i.} - \bar{x}_{..})^2 \quad (12)$$

$$SS_B = K \cdot I \cdot \sum_j (\bar{x}_{.j} - \bar{x}_{..})^2 \quad (13)$$

$$SS_{A \times B} = K \cdot \sum_i \sum_j (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_{i.} - \bar{x}_{.j} + \bar{x}_{..})^2 \quad (14)$$

$$SS_{\text{erro}} = \sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2 \quad (15)$$

A obtenção da **variância** de A, B AxB e do erro pode ser obtida através do quociente entre as somas quadráticas respetivas e os graus de liberdade correspondentes.

A análise de variância pode ser usada para testar as hipóteses sobre os efeitos dos fatores A e B e da interação AxB.

Para testar se a interação entre os fatores (AxB) γ_{ij} , é significativa, pode recorrer-se ao seguinte teste ANOVA:

$H_0: \gamma_{ij} = 0$ (para todo o i e todo o j)

$H_1: \text{Algum } \gamma_{ij} \neq 0$

Uma vez que se admite que os erros ε_{ijk} seguem distribuições normais, então quando H_0 é verdadeira tanto o numerador quanto o denominador de ET são estimadores da mesma variância (σ^2) e portanto $\varepsilon_{ijk} \sim F_{\alpha, gl_{A \times B}, gl_{erro}}$

Se $\gamma_{ij} = 0$ (para todo o i e todo o j) não existe efeito da interação $A \times B$. Para testar o efeito da interação usa-se a razão,

$$ET = \frac{DQM_{A \times B}}{DQM_{Erro}} \quad (16)$$

a qual segue uma distribuição F com $gl_{A \times B}$ e gl_{erro} graus de liberdade. A hipótese nula será rejeitada para o nível de significância α se

$$ET > F_{\alpha, gl_{A \times B}, gl_{erro}} \quad (17)$$

Para testar se os efeitos do **fator linha**, α_i , são significativamente diferentes de zero pode utilizar-se o teste ANOVA com a seguinte estrutura

$H_0: \alpha_i = 0$ (para todo o i)

$H_1: \text{Algum } \alpha_i \neq 0$

Se $\alpha_i = 0$ (para todo o i) não existe efeito do fator A. Para testar o efeito do fator A usa-se a razão,

$$ET = \frac{DQM_A}{DQM_{Erro}} \quad (18)$$

a qual segue uma distribuição F com gl_A e gl_{erro} graus de liberdade. A hipótese nula será rejeitada para o nível de significância α se,

$$ET > F_{\alpha, gl_A, gl_{erro}} \quad (19)$$

Para testar se os efeitos do fator coluna, β_j , são significativamente diferentes de zero, aplica-se o seguinte teste ANOVA:

H₀: $\beta_j = 0$ (para todo o i)

H₁: Algum $\beta_j \neq 0$

Se H₀ é verdadeira então

$$ET \sim F_{\alpha, gl_{A \times B}, gl_{erro}} \quad (20)$$

Se $\beta_j = 0$ (para todo o i) não existe efeito dado fator B. Para testar o efeito do fator B usa-se a razão,

$$ET = \frac{DQM_B}{DQM_{Erro}} \quad (21)$$

a qual segue uma distribuição F com gl_B e gl_{erro} graus de liberdade. A hipótese nula será rejeitada para o nível de significância α se,

$$ET > F_{\alpha, gl_B, gl_{erro}}$$

Os cálculos a efetuar para o procedimento de teste ANOVA são normalmente colocados num quadro denominado de **quadro de análise de variância**. Na tabela 32 colocam-se as seguintes colunas por ordem,

- Fontes de variação
- Somas quadráticas (das várias fontes de variação)
- Graus de liberdade
- Desvios quadráticos médios
- ET

Tabela 6.2 - Quadro ANOVA para o modelo de dois fatores de efeitos fixos com interação - amostras equilibradas

FV	SS	gl	DQM	ET
A	$K.J. \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x}_{..})^2$	I-1	$\frac{SS_A}{gl_A} = DQM_A$	$\frac{DQM_A}{DQM_{erro}}$
B	$K.I. \sum_j (\bar{x}_j - \bar{x}_{..})^2$	J-1	$\frac{SS_{AB}}{gl_B} = DQM_B$	$\frac{DQM_B}{DQM_{erro}}$
AxB	$K. \sum_i \sum_j (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x}_{..})^2$	(I-1)(J-1)	$\frac{SS_{AxB}}{gl_{AxB}} = DQM_{AxB}$	$\frac{DQM_{AxB}}{DQM_{erro}}$
Erro	$\sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2$	IJ(K-1)	$\frac{SS_{erro}}{gl_{erro}} = DQM_{erro}$	
Total	$\sum_i \sum_j \sum_k (x_{ijk} - \bar{x}_{..})^2$	IJK-1		

ANEXO II - BIO AEI3-2-7 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

VISCOSÍMETRO BROOKFIELD LV-DVI Prime

1. Retirar a **Shipping Cap**.
2. Seleccionar o **spindle** e **speed** adequado, de acordo com a tabela abaixo:

Produto	Spindle	Speed
Base Detergente Manual	S61	6
Gel Alimentar	S62	2
Gel Amoniaco Masterchef	S61	20
Gel Banho e Duche	S63	30
HC TAP	S61	6
Lavol Limão e Lavol Neutro	S62	12
LVT Madeiras	S61	10
Sabonete Branco Elis	S62	20
Softygel Alimentar	S62	2
Sonaril / Teepol HB	S63	30
Sonaril / Teepol HC	S63	60
Sonaril / Teepol HC Lavanda	S63	60
Sonaril / Teepol N	S61	6
Sonaril DCG	S61	6
Sonaril HÁ	S61	3
Sonaril LI	S61	6
Sonaril LMC	S62	12
Sonaril Medical Bak HN	S63	30 (43% t)
Teepol Maça	S61	6

Nota: Se necessário, alterar o speed para que o torque seja $\approx 50\%$

3. Colocar o **spindle** conforme indicado figura 1:
 - a) Segurar o veio;
 - b) Pressionar para cima;
 - c) Enroscar o spindle.

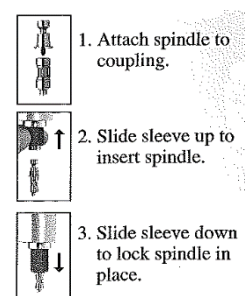
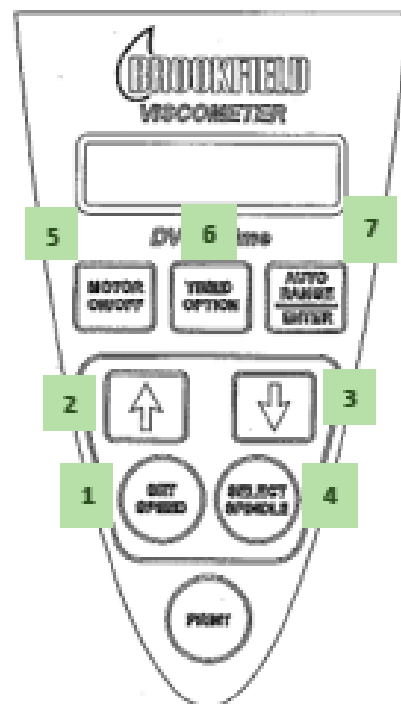
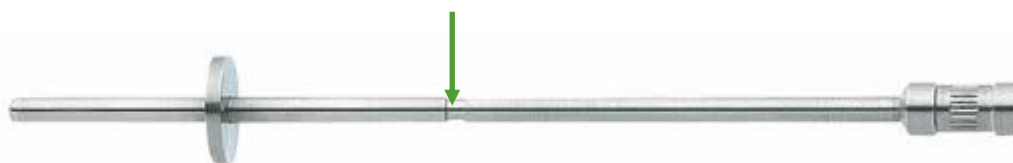


Figura 1 - Colocação *spindle*.

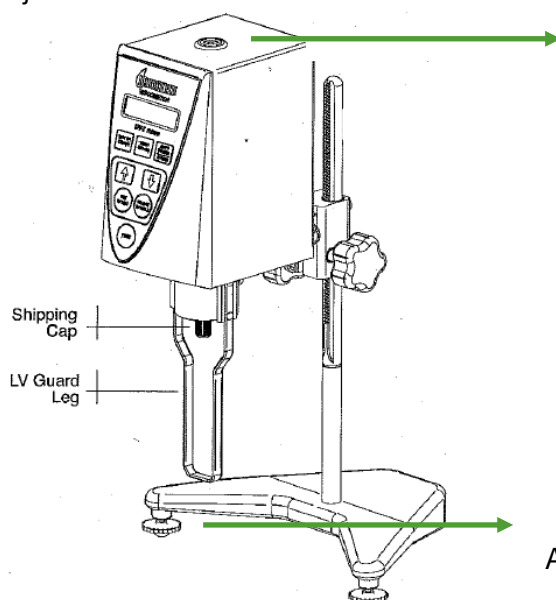
4. Colocar o **Guard Leg**.
5. Ligar o viscosímetro (por detrás do aparelho).
6. Pressionar qualquer tecla para o aparelho fazer o **AUTO ZERO**.
7. Pressionar tecla **SELECT SPINDLE** (tecla 4).
Com as **teclas 2 e 3** seleccionar o *spindle* definido para o produto cuja viscosidade se pretende ler. Pressionar novamente a tecla **SELECT SPINDLE** (tecla 1).
8. Pressionar tecla **SET SPEED** (tecla 1).
Com as **teclas 2 e 3** seleccionar a velocidade definida para o produto cuja viscosidade se pretende ler. Pressionar novamente a tecla **SET SPEED** (tecla 4).
9. Num copo de vidro de 500 ml colocar 500 ml de produto.



10. Ajustar a altura do líquido à altura da marca existente no spindle.



11. Ajustar a bolha de nível.



Verificar se a bolha de nível se encontra dentro do círculo.

Ajustar a base do viscosímetro até a bolha se encontrar dentro do

12. Pressionar a tecla **MOTOR ON / OFF**.
13. Registrar a leitura.

ANEXO III - BIO AEI3-2-13 MÉTODO DE UTILIZAÇÃO DO APARELHO MEDIDOR DE pH HI2210

1. CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método aplica-se ao Aparelho **Medidor de pH HI 2210** utilizado no Laboratório.

2. REFERÊNCIAS

Manual de instruções do Aparelho Medidor de pH HI 2210.

3. MATERIAL / EQUIPAMENTO

- Aparelho Medidor de pH HI 2210;
- Eléctrodo Medidor de pH;
- Água desmineralizada;

4. PROCEDIMENTO

- a. Pressionar o botão ON / OFF na traseira do medidor;



- b. Lavar o eléctrodo com água desmineralizada e limpar suavemente com papel absorvente;
- c. Imergir o eléctrodo na Solução e aguardar cerca de 10 segundos até o valor de pH estabilizar;
- d. Lavar novamente o eléctrodo com água desmineralizada e limpar suavemente com papel absorvente;
- e. Imergir o eléctrodo na Solução de armazenamento para eléctrodos.

5. REGISTO

Proceder ao Registo do valor de pH na Lista de objetos - Produto Intermédio.

ANEXO IV - BIO AEI3-2-16 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE – UTILIZAÇÃO DO DENSÍMETRO

1. CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método aplica-se aos densímetros utilizados no Laboratório.

2. REFERÊNCIAS

Não aplicável.

3. MATERIAL / EQUIPAMENTO

- Densímetro Range: 800-900; Hebel n.º3813;
- Densímetro Range: 820-880; Ref.ª 7.065;
- Densímetro Range: 800-900; Hebel n.º3804;
- Densímetro Range: 900-1000; Precision;
- Densímetro Range: 900-1000; Hydrometer Brand 968513;
- Densímetro Range: 1000-1100; Hydrometer;
- Densímetro Range: 1200-1300; Precision;
- Densímetro Range: 1200-1300; Nahita;
- Densímetro Range: 1100-1200; Hebel 242;
- Densímetro Range: 1100-1200; Hebel 274;
- Densímetro Range: 1300-1400; Hydrometer high ST=75 mN/m;
- Proveta Graduada de 500 mL

4. PROCEDIMENTO

- a. Introduzir o produto a analisar numa proveta graduada de 500 mL;
- b. Retirar espuma se necessário;
- c. Introduzir um densímetro com range de acordo com a especificação do produto;
- d. Aguardar a estabilização do mesmo;
- e. Registrar a densidade observada (abaixo do menisco).

5. REGISTO

Proceder ao Registo da densidade nas respetivas especificações de produto no quadro de controlo da qualidade, das folhas de fabrico.

ANEXO V - BIO AEI3-2-18 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ACTIVA ANIÓNICA - TITULAÇÃO DIRECTA EM DUAS FASES

1. PRINCÍPIO

Este método aplica-se na análise de sulfonatos de alquilbenzeno, alquilsulfonatos, sulfatos e hidroxissulfatos, sulfatos de alquilfenol, etoxissulfatos de álcool gordo e dialquilsulfosuccinatos e na determinação do teor de matérias ativas contendo um grupo hidrófilo por molécula.

2. CAMPO DE APLICAÇÃO

É utilizado para determinação da matéria ativa aniónica.

3. MATERIAL / EQUIPAMENTO

- Material de vidro corrente.

4. REAGENTES

- Água desmineralizada;
- Clorofórmio p.a;
- Fenoftaleína;
- Solução de Hyamine 0,004M;
- Solução de indicador ácido;
- Hidróxido de Sódio 1,0 N;
- Ácido Sulfúrico 1,0 N.

5. PROCEDIMENTO

- a. Dissolver 7,5g de amostra, num balão de 250 mL com 150 mL de água desmineralizada;
- b. Adicionar 4/5 gotas de Fenoftaleína e neutralizar, quer pelo hidróxido de sódio 1,0N, quer pelo ácido sulfúrico 1,0N, até obtenção de coloração rosa;
- c. Aferir o balão com água desmineralizada e agitar;
- d. Medem-se 10 mL da solução c. para uma proveta de 100 mL e juntam-se 25 mL de água desmineralizada, 15 mL de clorofórmio e 10 mL de solução ácida de indicador misto;
- e. Iniciar o processo de titulação do seguinte modo:

Titula-se por meio da solução 0,004M de cloreto de benzetónio (hyamine) e após cada adição, inserir a rolha na proveta para agitar-se bem. A camada inferior deve apresentar-se rósea. Continua-se a titulação, agitando vigorosamente e quando próximo do ponto de viragem, as emulsões formadas durante a agitação tendem a desaparecer facilmente. O ponto final da titulação atinge-se quando a cor rosa desaparece completamente do clorofórmio e adquire cor cinzenta/azulada.

6. CÁLCULOS

m_o a massa, em g, da toma para análise;

M a massa molar da matéria ativa aniónica – considerar aproximadamente 360;

T a molaridade da solução de cloreto de benzetónio;

V o volume, em ml, da solução de cloreto de benzetónio utilizada para a titulação.

O teor expresso em % em massa, da matéria ativa aniónica, é:

$$\% \text{ Matéria Ativa Aniónica} = \frac{V \times T \times 250 \times M \times 100}{10 \times 1000 \times m_o} = \frac{V \times 0,004 \times 0,025 \times M \times 100}{m_o}$$

7. REGISTO

Proceder ao Registo da matéria ativa aniónica nas respetivas especificações de produto no quadro da controlo da qualidade, das folhas de fabrico.

ANEXO VI - BIO AEI3-2-23 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO PONTO DE TURVAÇÃO

1. OBJETIVO

Determinação do ponto de turvação em detergentes líquidos e matérias-primas. O ponto de turvação é a temperatura à qual uma solução deixa de ser límpida.

2. MATERIAL / EQUIPAMENTO

- Termómetro Graduado;
- Tubo de ensaio;
- Copo de 250 ml;

3. PROCEDIMENTO

- a. Inserir cerca de 5 ml de amostra no tubo de ensaio;
- b. Colocar o tubo de ensaio num copo com uma mistura de água e cloreto de sódio, previamente arrefecida no congelador;
- c. Agitar suavemente a mistura com o termómetro;
- d. Verificar a que temperatura a solução começa a ficar turva e registar o valor.

ANEXO VII - BIO AEI3-2-24 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DOS MATERIAIS VOLÁTEIS E RESÍDUO SECO

1. MATERIAL / EQUIPAMENTO

- Balança Analítica;
- Caixa de Petri.

2. PROCEDIMENTO

- a. Pesar, na balança analítica, a caixa de *petri* e registrar o valor;
- b. Adicionar 5g de amostra do produto a analisar;
- c. Inserir a amostra na estufa nas condições: 105 °C durante 3 horas;
- d. Retirar a amostra, deixar arrefecer e de seguida pesar e registrar o valor;
- e. Colocar novamente a amostra na estufa durante 1h, retirar, deixar arrefecer e de seguida pesar e registrar o valor. Repetir até atingir peso constante.

3. CÁLCULOS

$$\text{Materiais Voláteis} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

$$\text{Resíduo Seco} = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Onde:

- m_i : massa inicial da amostra em gramas
- m_f : massa final da amostra em gramas

ANEXO VIII – POSTER XXIII ENCONTRO GALEGO PORTUGUÊS DE QUÍMICA

XXIII ENCONTRO
GALEGO
PORTUGUÊS
DE QUÍMICA

Otimização de uma Formulação de um Detergente Líquido Industrial usando Planeamento de Misturas

Vanessa C. Queda^{1,2*}, Marta M. Lucas¹, Isabel M. João²

¹BIOSOG, Rua da Garagem, 10, 2794-022, Carnaxide, Lisboa, Portugal

²Instituto superior de Engenharia de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

*a32856@alunos.isel.pt



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA



Resumo

Este trabalho descreve a otimização de uma formulação de um gel amoniacal, produto indicado para limpeza de todo o tipo de pavimentos e superfícies laváveis, [1] usando planeamento experimental fracionado e o planeamento de misturas. O delineamento experimental de misturas, aliado à otimização das características da qualidade, é considerado uma vantagem competitiva na procura da melhor qualidade ao mais baixo custo. [2]

Através deste estudo, foi possível desenvolver e otimizar a formulação do produto que é constituído por uma mistura em que ao variar as percentagens das matérias-primas, foi possível otimizar o valor da viscosidade e do ponto de turvação, reduzindo o custo da formulação.

Após a utilização do planeamento fatorial fracionado, verificou-se que três das matérias-primas (i.e. Sulfonato de Sódio, Lauril Éter Sulfato de Sódio e Cloreto de Sódio) têm maior influência nas respostas (viscosidade e ponto de turvação). De seguida, através do planeamento de misturas, variaram-se as percentagens destas três matérias-primas, mantendo a base das restantes de forma a otimizar a viscosidade e o ponto de turvação dentro dos limites de especificação pretendidos.

De forma a realizar a experimentação das misturas, foi selecionado um desenho centróide com pontos axiais uma vez que este se apresenta adequado para explorar a superfície de resposta através das misturas, [3] recorrendo ao *software Design Expert 10*. [4] O método usado revelou-se de grande utilidade na medida em que possibilitou otimizar uma formulação com recurso a um reduzido número de ensaios. O *software* empregue mostrou ser uma ferramenta essencial na análise estatística bem como na otimização gráfica e numérica.

Procedimento

- Problema
- Otimizar uma formulação de gel amoniacal
- 1
- Planeamento Fatorial Fracionado
- 2
- Otimização – Planeamento de Misturas

1 Planeamento Fatorial Fracionado

- Problema: Otimizar a formulação de gel amoniacal
- Escolha de Fatores e Níveis

- Seleção de Variáveis
 - Viscosidade
 - Ponto de Turvação

- Escolha do Desenho Experimental
 - Fatorial Fracionado 2³⁻¹
 - Resolução V

- Realização dos Ensaios
 - Sem Réplicas
 - Método de Daniel (Erro)

- Análise de Dados
 - ANOVA
 - Verificação de Resultados
 - Modelo de Regressão

- Conclusões e Recomendações
 - Seleção de fatores e níveis de partida para o planeamento de misturas

2 Otimização – Planeamento de Misturas

- Definição dos intervalos dos três componentes da mistura

Fatores	Nível-	Nível+
A - Sulfonato de Sódio	2,5	3,0
B - Lauril Éter Sulfato de Sódio	3,0	3,5
C - Cloreto de Sódio	2,0	2,5

- Variáveis de resposta
 - Viscosidade
 - Ponto de Turvação
 - Custo Produto (€/kg)

- Escolha do Desenho
 - Desenho Centróide com Pontos Axiais

- Realização dos Ensaios
 - Fatorial Fracionado 2³⁻¹
 - Resolução V

- Análise e Otimização
 - ANOVA
 - Modelos de Regressão
 - Diagrama Ternário de Misturas
 - Superfícies de Resposta
 - Formulação Otimizada
 - Viscosidade, Ponto de Turvação e Custo

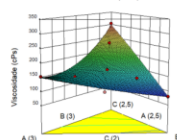
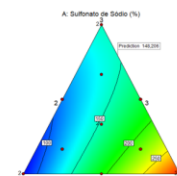
- Validação da Formulação

Parte Experimental (Misturas)

Viscosidade

FATOR	SEQ	SS	GL	ADJ MS	F	P
MODELO	60552,69	5	12110,54	60,74	< 0,0001	
Mistura Linear	57862,42	2	28931,21	145,10	< 0,0001	
AB	39,01	1	39,01	0,20	0,6700	
AC	2516,39	1	2516,39	12,62	0,0075	
BC	17,12	1	17,12	0,086	0,7770	
ERRO RESIDUAL	1595,13	8	199,39			
TOTAL	62147,81	13				

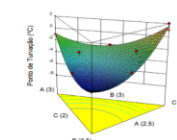
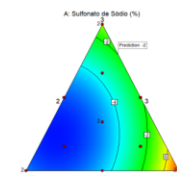
R (viscosidade) = 1123,73A - 561,67B + 1517,20C - 97,56AB - 793,50AC + 64,62BC



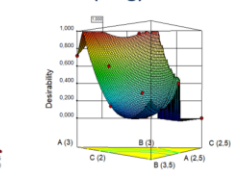
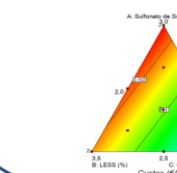
Ponto de Turvação

FATOR	SEQ	SS	GL	ADJ MS	F	P
MODELO	82,99	5	16,60	52,96	< 0,0001	
Mistura Linear	55,80	2	27,90	89,02	< 0,0001	
AB	6,18	1	6,18	19,71	0,0022	
AC	6,55	1	6,55	20,89	0,0018	
BC	7,72	1	7,72	24,63	0,0011	
ERRO RESIDUAL	2,51	8	0,31			
TOTAL	85,50	13				

R (ponto de Turvação) = 104,26A + 83,40B + 142,89C - 38,82AB - 39,93AC - 43,40BC



Custo do Produto (€/kg)



Conclusões

- O ponto de turvação reduziu em relação à formulação de partida, o que significa que o produto é mais estável mesmo em zonas de armazenamento com temperatura baixa.
- A viscosidade do produto mantém-se dentro de especificação face ao produto de partida com um valor adequado à perceção do cliente.
- A formulação final tem um custo equivalente ao da formulação de partida, contudo, com melhor desempenho em termos de viscosidade e ponto de turvação.

Agradecimentos

Um agradecimento especial à BIOSOG, S.A. / Grupo TRIVALOR S.G.P.S. pela possibilidade de realização deste trabalho.

Referências

- [1] *Handbook of Detergents, part D: Formulation*; Showell, Michael; CRC Press, Collection Surfactant Science, 2009;
- [2] *Design and Analysis of Experiments*; Montgomery, D. C., John Wiley and Sons: New York, 1997;
- [3] *Experiments whit mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*, John A. Cornell, (3rd ed.), Wiley, New York, 2002
- [4] *Design Expert; Mixture Design* (Design-expert 10 user's guide: Mixture tutorial); disponível em <http://www.statease.com/software/dx10-tut.html>, 2017

