



Andreia Duarte Vieira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Influência da variação do potencial redox e relação com a estabilidade dos sistemas de conservação em dispersões aquosas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr.^a Anca Puiu, Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

Co-orientadores: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital

Arguente: Professora Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo

Vogal: Licenciada Anca Puiu



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maior, 2015

Andreia Duarte Vieira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Influência da variação do potencial redox e relação com a estabilidade dos sistemas de conservação em dispersões aquosas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr.^a Anca Puiu, Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

Co-orientadores: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital

Arguente: Professora Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo

Vogal: Licenciada Anca Puiu

Maio, 2015

A presente dissertação foi escrita ao abrigo do novo acordo ortográfico.

Influência da variação do potencial redox e relação com a estabilidade dos sistemas de conservação em dispersões aquosas

Copyright © Andreia Duarte Vieira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Primeiro que tudo queria agradecer a oportunidade que me foi dada ao realizar o meu estágio no âmbito da Dissertação de Engenharia Química e Bioquímica em ambiente empresarial. Foi uma experiência gratificante que não seria possível sem a ajuda e colaboração de algumas pessoas. Assim, gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste estágio e deste trabalho.

Os meus agradecimentos vão em primeiro lugar para o Dr. Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica, e para a Eng.^a Susana Carvalho, Diretora Técnica, por me terem concedido a possibilidade de realizar o estágio numa empresa de renome como a Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.

Aos meus orientadores, Anca Puiu e Professor Mário Eusébio, pela orientação e principalmente por todos os ensinamentos que me passaram, pela paciência nos momentos mais difíceis e por toda a disponibilidade, empenho e dedicação para que eu pudesse alcançar os melhores resultados possíveis.

Aos meus colegas, Rui Noel, Isabel Miranda e Susana Veloso (Laboratório de Controlo de Qualidade, Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.), pelo acompanhamento direto do meu trabalho, pela total disponibilidade para me passarem os seus conhecimentos, pela sua boa disposição e amizade e pela paciência e disponibilidade para me ajudarem diariamente, que facilitou a minha integração na empresa.

Aos meus colegas Artur Correia, Abílio Pereira e Marta Santos (Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação, Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.), pelos sorrisos e boa disposição constantes.

Aos meus colegas Ricardo Rosa, Jaime Silva, Rui Maia e Maria Godinho (Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.), pelo companheirismo e boa disposição.

À Sra. D. Madalena Silva (Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.), pela amizade, carinho, preocupação, conselhos e pela sua disponibilidade para que eu tivesse sempre o material de laboratório à minha disposição.

À Eng.^a Conceição Mouro, Eng.^o Jorge Moniz, Eng.^a Catarina Ralheta, Eng.^a Ana Mourão e Eng.^a Maria Espanha (Resiquímica – Resinas Químicas, S. A.) pela simpatia e apoio.

Aos estagiários presentes enquanto realizei o estágio pela amizade criada e pelo apoio.

Aos restantes colaboradores da Resiquímica – Resinas Químicas, S. A. pela simpatia e boa disposição ao longo de todo o estágio.

A todos os meus amigos, que sempre me apoiaram, durante todos estes anos de estudo.

Ao Miguel Costeira pelo apoio, ajuda e motivação nos momentos mais difíceis. Pelo amor, carinho e paciência que teve durante estes 6 meses de realização do estágio e escrita da tese.

Aos meus pais, à minha família, por me terem apoiado, pelo carinho e paciência que tiveram comigo ao longo do meu percurso académico.

A todos, muito obrigada!

Resumo

O objetivo desta dissertação visou essencialmente o estudo da influência de vários fatores na variação do potencial redox, com a estabilidade dos sistemas de conservação nas dispersões aquosas.

Devido às características das dispersões aquosas, estas são suscetíveis à contaminação bacteriológica, que pode levar que o produto seja destruído, existindo desta forma uma grande necessidade de uso de sistemas de conservação.

Deste modo partiu-se de várias dispersões aquosas de diferentes gamas, nas quais se fez variar a temperatura de armazenamento, o sistema de conservação, o pH e a adição de sistemas redox, de modo a estudar a sua influência na variação do potencial redox.

O sistema de conservação 1 é um sistema de atuação imediata e protege as dispersões aquosas de bactérias e leveduras, enquanto o sistema de conservação 2, é um sistema de atuação lenta e tem uma atividade fraca para bactérias e leveduras. Concluiu-se que o sistema de conservação 1 é estável para todas as dispersões estudadas mas que o sistema de conservação 2 é instável. Este facto foi confirmado por resultados do laboratório externo que mostram uma degradação deste sistema que variou entre 25% e 50%.

Concluiu-se que os valores do potencial redox não são influenciados pela temperatura, seguindo a mesma tendência nas diferentes temperaturas estudadas.

Já o pH influencia os valores do potencial redox, sendo que com o acerto do mesmo, os valores do potencial redox diminuem.

A adição de sistemas redox, cria valores de potencial redox adequados para a estabilização dos dois sistemas de conservação e são eficazes na redução do monómero livre residual.

O controlo microbiológico efetuado revelou que as dispersões aquosas estudadas encontram-se livres de microrganismos, não existindo variação de cor, odor ou mudança de aspeto.

Palavras-chave: potencial redox, dispersões aquosas, sistemas de conservação, contaminação microbiológica

Abstract

The objective of this dissertation mainly aimed the study of the influence of various factors in the variation of the redox potential, with the stability of preservative systems of the aqueous dispersions.

Due to the characteristics of the aqueous dispersions, they are susceptible to bacterial contamination, which can cause serious damages of the product, being necessary the use of preservative systems.

Based on, water dispersions from different ranges, with the variation of several factors like: storage temperature, preservative system, pH and the addition of redox systems, was verified their influence in the variation of the redox potential.

The preservative system 1 is a system with immediate actuation system and protects the aqueous dispersions from bacteria and yeast, while the preservative system 2 is a slow system and has a weak activity for bacteria and yeasts. It follows that the maintenance system 1 is stable for all the dispersions but the storage system 2 is unstable. This was confirmed by an independent laboratory results that show the degradation of this system, which varied between 25% and 50%.

It was concluded that the values of the redox potential are not influenced by temperature, following the same tendency for different temperatures.

The effect of pH values influence the redox potential, the results showed that with the adjustment of pH, the values of redox potential decrease.

The addition of the redox system creates redox potential values suitable for the stabilization of preservation systems and are effective in reducing residual free monomer.

The microbiological control tests carried out, showed, that the aqueous dispersions studied are free of microorganisms, with no change in color, odor, or aspect.

Keywords: redox potential, aqueous dispersions, conservation systems, microbiological contamination

Índice

| | |
|--|--------------|
| AGRADECIMENTOS | IX |
| RESUMO | XI |
| ABSTRACT | XIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XVII |
| ÍNDICE DE TABELAS | XXIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS | XXV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO | 1 |
| 1.2 RESÍQUÍMICA | 2 |
| 1.2.1 A história da Empresa | 2 |
| 1.3 DISPERSÕES AQUOSAS | 3 |
| 1.3.1. Matérias-Primas..... | 5 |
| 1.4 BIOCIDAS | 10 |
| 1.4.1. Isotiazolinonas | 17 |
| 1.5 POTENCIAL ELETROQUÍMICO | 24 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS (OU METODOLOGIA) | 27 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4. CONCLUSÕES | 79 |
| 5. TRABALHO FUTURO | 81 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 83 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Mecanismo de polimerização [4]. | 4 |
| Figura 1.2 - Micela e Molécula de emulsionante [3]. | 7 |
| Figura 1.3 - Tanque de dispersão aquosa com contaminação microbiológica [6]. | 13 |
| Figura 1.4 - a) Estrutura molecular 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT) e b) Estrutura molecular 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Fonte: [8] | 17 |
| Figura 1.5 - c) Estrutura molecular 1,2-benzoisotiazolin-3-ona (BIT). Fonte: [9]. | 18 |
| Figura 1.6 - d) Estrutura molecular 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) [10]. | 18 |
| Figura 1.7 - e) Estrutura molecular 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT) [12]. | 19 |
| Figura 1.8 - Interação dos nucleófilos com as isotiazolinonas. (Exemplo CIT) [13]. | 22 |
| Figura 1.9 - Concentração química VS o tempo de duração da polimerização de uma dispersão. | 25 |
| | |
| Figura 2.1 - Potenciómetro. | 28 |
| Figura 2.2 - Eléctrodo Redox. | 29 |
| | |
| Figura 3.1 - Variação do potencial redox e do pH ao longo do tempo da solução de referência a 20°C | 34 |
| Figura 3.2 - Variação do potencial redox e do pH ao longo do tempo da solução de referência a 23°C | 34 |
| Figura 3.3 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e 23°C da dispersão A | 35 |
| Figura 3.4 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão A | 36 |
| Figura 3.5 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão A | 36 |
| Figura 3.6 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com os dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão A | 37 |
| Figura 3.7 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B1 | 38 |
| Figura 3.8 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B1 | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.9 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B1 | 39 |
| Figura 3.10 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B1 | 39 |
| Figura 3.11 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B2 | 40 |
| Figura 3.12 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B2 | 40 |
| Figura 3.13 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B2 | 41 |
| Figura 3.14 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B2 | 41 |
| Figura 3.15 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B3 | 42 |
| Figura 3.16 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B3 | 42 |
| Figura 3.17 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B3 | 43 |
| Figura 3.18 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B3 | 43 |
| Figura 3.19 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C1 | 44 |
| Figura 3.20 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C1 | 45 |
| Figura 3.21 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C1 | 45 |
| Figura 3.22 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C1 | 46 |
| Figura 3.23 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C2 | 46 |
| Figura 3.24 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C2 | 47 |
| Figura 3.25 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C2 | 47 |
| Figura 3.26 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C2 | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.27 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C3 | 48 |
| Figura 3.28 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C3 | 49 |
| Figura 3.29 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C3 | 49 |
| Figura 3.30 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C3 | 50 |
| Figura 3.31 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D1 | 51 |
| Figura 3.32 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D1 | 51 |
| Figura 3.33 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão D1 | 52 |
| Figura 3.34 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D1 | 52 |
| Figura 3.35 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D2 | 53 |
| Figura 3.36 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D2 | 53 |
| Figura 3.37 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão D2 | 54 |
| Figura 3.38 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D2 | 55 |
| Figura 3.39 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D3 | 55 |
| Figura 3.40 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D3 | 56 |
| Figura 3.41 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão D3 | 56 |
| Figura 3.42 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D3 | 57 |
| Figura 3.43 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão A produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 58 |
| Figura 3.44 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão A produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C ... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.45 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão B1 produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 60 |
| Figura 3.46 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão B1 produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C. | 60 |
| Figura 3.47 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão C3 produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 61 |
| Figura 3.48 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão C3 produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 62 |
| Figura 3.49 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão D2 produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 63 |
| Figura 3.50 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão D2 produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C | 63 |
| Figura 3.51 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão A produzida recentemente | 68 |
| Figura 3.52 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida A há quatro meses | 69 |
| Figura 3. 53 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão B1 produzida recentemente | 69 |
| Figura 3.54 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão B1 produzida há quatro meses | 70 |
| Figura 3.55 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão C3 produzida recentemente..... | 71 |
| Figura 3.56 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão C3 produzida há quatro meses..... | 72 |
| Figura 3.57 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão D2 produzida recentemente..... | 73 |
| Figura 3.58 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão D2 produzida há quatro meses..... | 73 |
| Figura 3. 59 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem adição do sistema de redox 1 da dispersão B1 | 74 |
| Figura 3.60 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem sistema de redox 2 da dispersão D2..... | 75 |
| Figura 3.61 – Teste microbiológico de bactérias, feito às amostras armazenadas na sala climatizada | 77 |
| Figura 3.62 – Teste microbiológico de leveduras e fungos, feito às amostras armazenadas na sala climatizada | 77 |

Figura 3.63 – Teste microbiológico de bactérias, feito às amostras armazenadas na estufa a 50°C..... 78

Figura 3.64 – Teste microbiológico de leveduras e fungos, feito às amostras armazenadas na estufa a 50°C..... 78

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 - pH de várias dispersões aquosas..... | 14 |
| Tabela 1.2 - Condições de crescimento de diferentes microrganismos..... | 16 |
| Tabela 1.3 - Potenciais redox favoráveis ao crescimento de diferentes microrganismos..... | 16 |
| Tabela 1.4 - Propriedades dos diferentes biocidas [11]..... | 19 |
| Tabela 1.5 - Concentrações mínimas de inibidor de CIT/MIT, BIT e MIT: em diferentes organismos..... | 20 |
| Tabela 1.6 - Legislação corrente bem como os limites de rotulagem de acordo com 2º ATP. ... | 23 |
| Tabela 1.7 - Símbolo antigo e novo pictograma para os rótulos que contenham mais ppm que aqueles permitidos com o novo regulamento..... | 24 |
| Tabela 1.8 - Efeito do potencial redox na estabilidade de duas isotiazolinonas. | 25 |
| | |
| Tabela 2.1 - Família de dispersões aquosas estudadas e respetivo pH. | 27 |
| Tabela 2.2 - Valor do potencial redox da solução padrão com a temperatura. | 29 |
| | |
| Tabela 3.1 - Valores da análise da dispersão aquosa A, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos, após adição do sistema de conservação..... | 64 |
| Tabela 3.2 - Valores da análise da dispersão aquosa B ₁ quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos. | 65 |
| Tabela 3.3 - Valores da análise da dispersão aquosa C ₃ , quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos. | 66 |
| Tabela 3.4 - Valores da análise da dispersão aquosa D ₂ , quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos. | 67 |
| Tabela 3.5 - Monómero residual livre que existe na dispersão B1 com e sem sistema redox 1 | 75 |
| Tabela 3.6 - ao monómero residual livre presente na dispersão D2 com e sem sistema redox 2 | 76 |

Lista de abreviaturas

P.R. - Potencial redox

VAM - Acetato de vinilo

Veova - Versatato de vinilo

ppm - Partes por milhão

Sol. – Solução

mV – milivolts

rpm – rotações por minuto



Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

O trabalho realizado foi desenvolvido no âmbito de um estágio curricular de seis meses, realizado no laboratório de controlo de qualidade da Resiquímica – Resinas Químicas S.A.

A Resiquímica produz polímeros, destinados à indústria de tintas, vernizes e esmaltes, entre outros. Destes dá-se especial destaque às dispersões aquosas que representam cerca de 52% da produção.

As diferentes dispersões aquosas que são produzidas pela Resiquímica – Resinas Químicas S.A. são homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros: acetato de vinilo/Veova, acetato de vinilo/maleato, acetato de vinilo/acrilato, estireno/acrílicos e copolímeros acrílicos.

Devido às características das dispersões aquosas, estas são suscetíveis ao ataque de diversos microrganismos, tais como, bactérias, fungos e leveduras, levando a uma modificação do produto final, como a variação do pH, a descoloração, o cheiro, o transporte de germes patogénicos, entre outros.

As dispersões aquosas são armazenadas em média, durante um a dois meses após embalamento, e o seu armazenamento é feito em tanques apropriados, evitando-se o quanto possível a exposição direta ao sol. Existem também tanques ou silos de armazenamento, feitos a cada um dos principais produtos. Estes são limpos e desinfetados duas vezes ao ano, controlando-se uma possível contaminação microbiológica, pois é muito importante garantir que não existe contaminação no produto.

A contaminação bacteriológica das dispersões aquosas pode levar a que o produto seja destruído e seja classificado como não conforme, ou seja, uma perda económica grave. Existindo assim uma grande necessidade de impedir a decomposição das dispersões aquosas, utilizando para isso, conservantes.

A necessidade de introduzir conservantes nas dispersões aquosas é importantíssima, e é regulada ao abrigo da diretiva 98/8/CE, diretiva esta que vai sofrer alterações a partir de 1 de Junho de 2015. A alteração vai conter requisitos de rotulagem adicional, ou seja acima do nível de adição permitido terá de conter o rótulo: H208 da União Europeia. Assim, é necessário saber que quantidade se pode usar, de modo que se cumpra a legislação e se garanta, a conservação.

Os biocidas (conservantes), funcionam como agentes eletrófilos, que atuam sobre importantes enzimas presentes nos microrganismos impedindo reações bioquímicas do crescimento e do metabolismo, ocorrendo várias horas depois, a morte celular. Sabe-se também que a estabilidade das isotiazolinonas (conservantes) depende estritamente do

potencial redox, pois a concentração dos biocidas diminui com o tempo e quando fora da zona de potencial redox, onde são estáveis, deixam de ser ativos.

1.2 Resiquímica

A Resiquímica é uma empresa inteiramente portuguesa que se dedica a produzir e a comercializar polímeros destinados às indústrias de tintas, vernizes, adesivos e materiais compósitos, servindo de forma eficiente os mercados nacional e internacional, numa dinâmica de inovação e crescimento constantes [1].

1.2.1 A história da Empresa

A Resintela – Resinas Sintéticas, Lda., empresa antecessora à Resiquímica, foi construída em 1957, com sede em Lisboa. O grupo Socer participava em 25% do capital desta entidade.

Em Abril de 1961, constituiu-se a atual Resiquímica – Resinas Químicas, S.A. com sede em Lisboa. Um mês depois, transferiu a sua sede para Mem Martins. O grupo Socer, através da Socer – Sociedade Central de Resinas que detinha 50% do capital da Resiquímica, foi o grande impulsionador da empresa, com o objetivo de promover maior valor acrescentado ao produto de base da sua atividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia. Para isso, aliou-se a parceiros internacionais de manifesta competência na área da então inovadora química dos polímeros.

A procura de negócios e tecnologias de referência foi o mote seguido ao longo da história da Resiquímica, conduzindo naturalmente ao estabelecimento de parcerias internacionais de topo, que se traduziram na diversificação da gama de produtos. Salienta-se a ligação à Hoechst AG, à data a maior empresa química mundial, que durante mais de 30 anos deteve dois terços do capital da Resiquímica.

Contrariando a tendência da concentração de negócios, desde 2002 a Resiquímica é uma participada a 100% do seu sócio fundador Socer, grupo familiar atualmente na sua 3ª e 4ª geração. Em Dezembro de 2006, a Empresa-Mãe do Grupo e suas participadas transferiram a sua sede de Lisboa para Mem Martins.

Hoje, passadas cinco décadas, a Resiquímica está ciente dos desafios com que a indústria se confronta num mundo globalizado e altamente competitivo, assumindo-se como uma clara aposta para crescer e vencer.

Neste contexto, a Resiquímica concretizou, em Abril de 2009, um investimento significativo que, sob o ponto de vista estratégico e operacional, representa uma nova etapa na sua história e determinará o destino da sociedade de forma considerável. Com efeito, foi realizada uma transação com o grupo francês *MaterisPaints*, o terceiro maior fabricante de tintas da Europa, que abrangeu a aquisição de uma carteira de clientes em Espanha, de uma marca e *know-how* técnico, bem como uma estreita cooperação com várias entidades desse Grupo ao longo dos próximos anos.

O desempenho económico-financeiro da Resiquímica em 2009 e 2010 demonstra que esta estratégia abriu caminho para a internacionalização de forma sólida e duradoura [1].

A Resiquímica, como em qualquer indústria, depende essencialmente de dois fatores: a satisfação do cliente e o enquadramento social e ambiental.

A adequação dos produtos e serviços às necessidades de mercado, encontram-se consolidadas de forma visível desde o início da década de 90 através da certificação de Sistema de Gestão da Qualidade da empresa de acordo com a ISO 9001.

A Resiquímica tem desde há muito uma cultura de responsabilidade para com o meio envolvente, com forte investimento na prevenção e controlo dos impactos ambientais. Esta cultura é patente em três aspetos: a Resiquímica foi um dos primeiros subscritores da Atuação Responsável em Portugal; o seu Sistema de Gestão Ambiental está certificado de acordo com a ISO 14001 desde 2007; e detém desde o início de 2008 a Licença Ambiental por um período de 10 anos [1].

Resultado de um investimento significativo posterior a 2002, a Resiquímica dispõe atualmente de três modernos laboratórios, dotados dos recursos mais avançados para as suas áreas de atuação: controlo de qualidade, assistência técnica e investigação e desenvolvimento. Os laboratórios interagem de forma muito dinâmica entre si e com os restantes setores da empresa, tendo como objetivo principal o fornecimento de um serviço concertado aos diversos mercados e estando à inteira disposição do cliente.

Aliando a experiência de mercado à elevada qualificação dos elementos mais jovens, esta área totaliza mais de 10% dos colaboradores da empresa, metade dos quais com qualificação superior.

E porque o conhecimento é a arma diferenciadora do futuro, a Resiquímica tem feito parte de redes de investigação com universidades e empresas, como sejam a RCP (Rede de Competência em Polímeros) e o IDPoR (Investigação e Desenvolvimento em Polímeros de Fontes Renováveis) [2].

1.3 Dispersões Aquosas

Foi em 1914 que os estudos de Klatte, levados a cabo em Griesheim na Alemanha, conduziram à obtenção da matéria-prima mais usada na produção de dispersões aquosas: o acetato de vinilo.

No período de 1914 a 1918 surgiram várias patentes em que se descrevem os processos de polimerização do acetato de vinilo e também do cloreto de vinilo [5].

Embora nesse tempo os métodos de polimerização descritos se referissem apenas a polimerização em massa, isto é, sem solvente, estava dado o primeiro passo para a produção de dispersões aquosas.

Com o passar dos anos foram polimerizados em fase aquosa outros tipos de monómeros que conferem melhores características ao produto final.

Consequentemente foi, alargado o campo de aplicação das dispersões aquosas.

A produção de polímeros em meio aquoso tem vindo a ser muito incentivada devido, principalmente, ao peso cada vez maior dos problemas ambientais. Hoje em dia já é possível encontrar muitos tipos de polímeros em dispersão aquosa.

A qualidade das dispersões aquosas depende em grande medida da forma como decorreu a sua produção.

O processo de polimerização em dispersões aquosas desenvolve-se em três fases:

Iniciação – formação dos radicais livres que vão transmitir a sua atividade às moléculas de monómero.

Propagação- durante a qual as moléculas de monómero vão reagindo, formando-se as moléculas de polímero.

Terminação – quando já não há mais monómero livre e as cadeias de polímero terminam

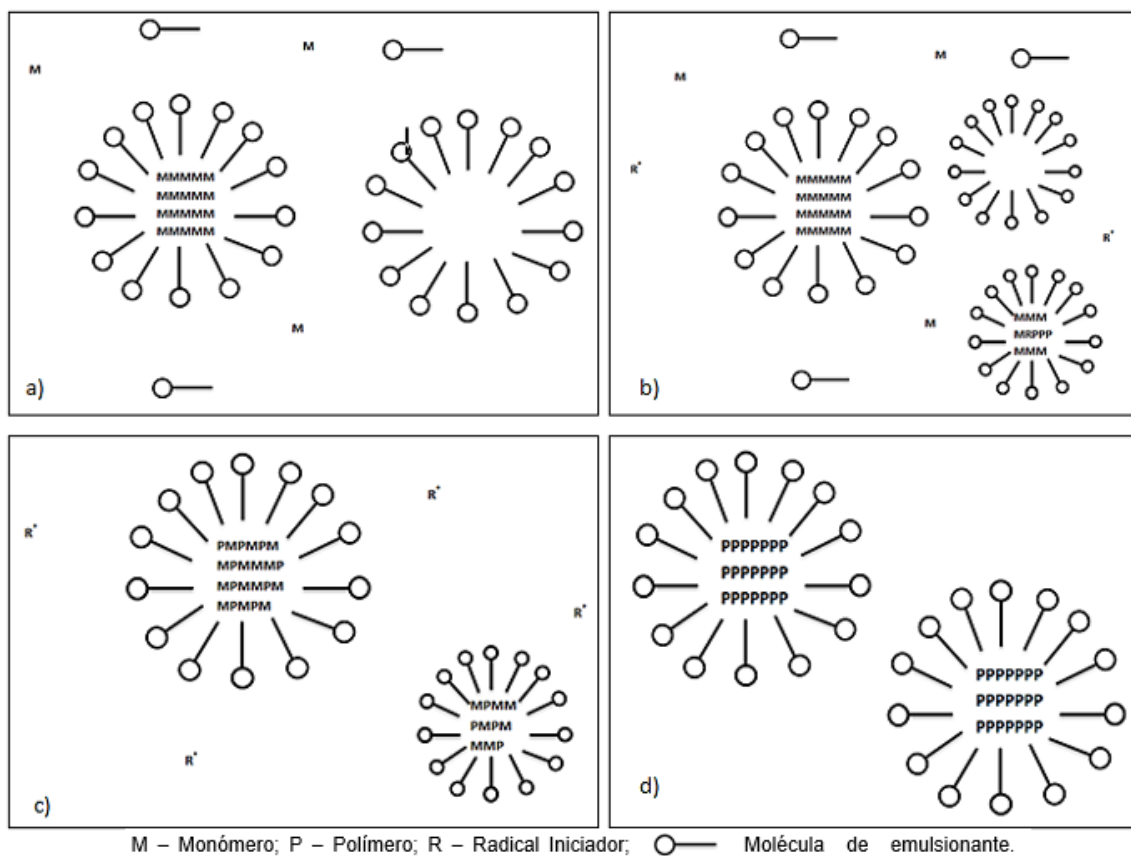


Figura 1.1 - Mecanismo de polimerização [4].

Antes da iniciação, figura 1.1 a), a mistura que está dentro do reator é constituída pela fase aquosa, na qual se encontram as micelas do emulsionante. Dentro destas micelas está solubilizada uma pequena parte do monómero.

Quando as moléculas de iniciador se quebram para formar as espécies ativas, figura 1.1 b), estas entram nas micelas e ligam-se de imediato às moléculas de monómero dando início à polimerização. A partir deste instante passa a haver monómero e polímero nas micelas.

Na fase de propagação, figura 1.1 c), observa-se o crescimento das cadeias de polímero à custa do monómero que se encontra livre.

Finalmente, quando já não há mais monómero disponível as cadeias de polímero param o seu crescimento, figura 1.1 d). A polimerização terminou e o produto fica na sua forma final: cadeias de polímero envolvidas nas micelas de emulsionante, o que lhes garante a estabilidade na fase aquosa. Só após esta fase se procede às adições finais.

As dispersões aquosas são opacas devido à sua estrutura: as partículas de polímero estão dispersas na água mas não há solubilização direta do polímero.

Os métodos de polimerização que se usa nas dispersões aquosas podem dividir-se consoante o tipo de iniciador usado e também consoante a forma como se processa a adição de monómero.

Podemos ter polimerizações segundo o método de refluxo ou segundo o método redox. No método de refluxo a iniciação é feita por ação da temperatura enquanto no método redox a iniciação é feita por ação de um agente químico.

1.3.1. Matérias-Primas

Dado o elevado número de aplicações que as dispersões aquosas têm, o número de matérias-primas que nelas intervêm é também muito grande.

Água

Na maior parte dos casos é o constituinte presente em maior quantidade, tomando a designação de fase contínua. É nela que se dá a reação de polimerização e é a água que permite a dissipação de calor libertado pela reação exotérmica de polimerização.

A água permite também a dissolução dos emulsionantes e coloides protetores, dos iniciadores e dos reguladores de pH.

A qualidade da água é muito importante. Uma dada formulação é feita em função da água que vai ser usada. O principal fator a ter em conta na qualidade da água é o teor de sais. Os iões de cálcio e magnésio provocam uma diminuição de atividade dos emulsionantes, ou seja, quanto maior a dureza da água, mais emulsionante é necessário usar na formulação. Vemos assim que o controle da dureza da água é indispensável.

Monómeros

Juntamente com a água, são os constituintes que estão presentes em maior quantidade. Aliás é normal que assim seja, pois são estes constituintes que vão reagir para formar o polímero.

Os monómeros mais usados são os ésteres vinílicos: acetato de vinilo (Vina), versatato de vinilo (Veova). Os ésteres do ácido acrílico: acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, e estireno.

Outros monómeros que se usam em pequenas quantidades são importantes para as propriedades do produto final e também para a sua estabilidade. Dentre destes salienta-se o ácido acrílico, o ácido metacrílico, a acrilamida ou a metacrilamida.

N-metilacrilamida e outros monómeros polifuncionais produzem copolímeros reativos que são capazes de uma segunda polimerização ou reticulação por esterificação ou ligação iónica.

Todos os monómeros são insaturados, isto é, têm uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. É por esta ligação dupla que as moléculas de monómero se vão ligar umas às outras para formarem as moléculas de polímero. Como já foi referido, estamos em presença de um polímero de adição.

Os monómeros podem, em certas condições, polimerizar espontaneamente, o que seria altamente indesejável. Para prevenir a polimerização durante a armazenagem estabilizam-se os monómeros com pequenas quantidades de compostos que impedem a polimerização, aos quais se dá o nome de inibidores. O efeito destes compostos é precisamente contrário ao efeito dos iniciadores. Deste modo, as formulações entram em conta com a quantidade de estabilizador de um monómero.

Todos os monómeros concedem certas propriedades ao polímero de que fazem parte, mas alguns têm particularidades de efeito acentuado e podem trazer mudanças significativas no comportamento do polímero, mesmo quando estão presentes em pouca percentagem do total da mistura de monómeros.

O tipo de monómeros e a quantidade em que cada um deles está presente no polímero determinam as propriedades do produto final. Destas salienta-se a dureza do filme e a resistência à água. Simplificadamente, pode-se dividir os monómeros em dois grupos, consoante a dureza do filme que originam: monómeros duros (exemplos: o acetato de vinil, o estireno e o metacrilato de metilo) e monómeros macios (exemplos: a Veova, o acrilato de butilo e o acrilato de 2-etilhexilo).

O estireno, os acrilatos e o Veova apresentam elevada resistência à água.

Emulsionantes e Coloides Protetores

Na polimerização de adição, tanto os monómeros como os polímeros são insolúveis ou, quanto muito, fracamente solúveis na fase contínua. Para que o produto seja estável, isto é, para que os monómeros antes de polimerizados e o polímero fique convenientemente disperso é necessário introduzir um grupo de substâncias que são simultaneamente compatíveis com a água, com os monómeros e o polímero. Esta função é desempenhada pelos emulsionantes (também designados de surfactantes) e coloides protetores.

Numa dispersão aquosa podemos ter apenas emulsionantes, emulsionantes e coloides protetores ou apenas coloides protetores.

Em termos de constituição e propriedades, os emulsionantes e os coloides protetores são muito diferentes.

Os emulsionantes são constituídos por moléculas que têm duas partes distintas: uma que tem grande afinidade pelo monómero e pelo polímero e outra que tem grande afinidade pela água. Deste modo tem tendência a ligar-se a ambas as fases: monómero ou polímero e água.

Se a parte que tem afinidade com a água tem carga negativa designa-se o emulsionante, de aniónico (exemplos: sulfonatos ionizados (SO^{3-}), sulfato, fosfato e grupos carboxilos). Se a parte que tem afinidade com a água não tem carga elétrica designa-se o emulsionante como não iónico (exemplos: cadeias de polietileno e polióis).

A parte hidrofóbica da molécula de surfactante, usualmente consiste em radicais de hidrocarboneto com mais de oito átomos de carbono, isto é, anéis alquilo ou cadeias alquilo.

Quando os emulsionantes se encontram em solução aquosa formam-se agregados em que todas as partes que têm grande afinidade pelo polímero se orientam para uma mesma zona, ficando as partes com afinidade pela água todas em contato com a água da dispersão. A este agregado dá-se o nome de micela. A figura 1.2 representa esquematicamente uma micela e a disposição da molécula de emulsionante.



Figura 1.2 - Micela e Molécula de emulsionante [3].

É dentro destas micelas que se irá dar a polimerização. Quando, por qualquer motivo, estas micelas são destruídas, a estabilidade da dispersão está em risco, o que acarreta dificuldades na polimerização.

As micelas são influenciadas por eletrólitos, especialmente no caso de surfactantes iónicos, e também por outros compostos químicos polares e não polares como álcoois, aminas e claro, por outros surfactantes.

Por outro lado, os coloides protetores são polímeros cujas moléculas contêm grupos de átomos com grande afinidade pela água. Estes grupos de átomos possibilitam que o coloide protetor se dissolva em água. A facilidade de dissolução depende do tipo de polímero e do grau, isto é, do tamanho da cadeia.

Dado que a estrutura dos coloides protetores é muito diferente da dos emulsionantes, o seu modo de ação é também diferente: a fim de estabilizar o polímero formam-se agregados mais complexos entre este e o coloide protetor.

É importante garantir que a polimerização do emulsionante se dê com o monómero e não apenas com ele próprio para que o seu efeito estabilizador não seja perdido.

A escolha do sistema de emulsionantes é decerto o fator mais delicado na formulação de uma dispersão aquosa, já que são estes constituintes que asseguram a estabilidade do produto final como durante a polimerização.

A troca de um emulsionante por outro ou por outra matéria-prima bem como um erro na quantidade carregada tem geralmente como consequência o aparecimento de grumos. Este efeito é geralmente acompanhado de polimerização deficiente. Nos casos mais graves a carga pode ficar totalmente irrecuperável.

Iniciadores

Para que a reação de polimerização se dê é necessário usar iniciadores.

A função destes constituintes é de quebrar a ligação dupla entre dois átomos de carbono e assim fazer com que as moléculas de monómero se adicionem umas às outras.

Os iniciadores mais correntes são compostos em cujas moléculas existe uma ligação fraca entre dois átomos de oxigénio.

Esta ligação parte-se e formam-se espécies químicas muito reativas, os radicais, que se ligam imediatamente à molécula de monómero mais próxima. Esta molécula de monómero fica por sua vez muito reativa e liga-se a outra molécula de monómero. Este processo continua até que todo o monómero seja consumido.

Este mecanismo de atuação é também aproveitado para diminuir o teor em monómero que não reagiu (monómero livre residual). É por isso que se carrega uma quantidade grande de iniciador no final da polimerização.

A quebra das ligações entre os átomos de oxigénio do iniciador pode dar-se por ação da temperatura ou por ação química. Neste último caso é necessário adicionar outro composto químico que, ao reagir com o iniciador, vai originar as espécies reativas que irão, por sua vez, fazer com que o monómero reaja. A este par de compostos químicos dá-se o nome de par redox. Utiliza-se frequentemente o par redox de catalisadores para diminuir o teor em monómero livre residual.

Agentes redox normalmente utilizados:

- Amónia, potássio e persulfatos de sódio;
- Ácido ascórbico;
- Bissulfitos e metabissulfitos;
- Hidroperóxido de T-butil;
- Peróxido de hidrogénio;
- Sulfoxilato formaldeído sódio;
- Nitrito de sódio;
- Tiosulfato de sódio.

A quantidade de iniciador tem de ser rigorosamente controlada. Uma quantidade muito elevada pode acelerar a reação em demasia, tornando difícil o controlo da exotermia e provocando diminuição da estabilidade.

Por outro lado, se for usada uma quantidade insuficiente de iniciador a reação não se inicia, havendo acumulação de monómero. Isto pode ter consequências muito graves pois quando há muito monómero livre e se desencadeia a reação de polimerização pode ser impossível de controlar a reação exotérmica.

Outras matérias-primas

Além destes quatro tipos de componentes indispensáveis numa dispersão aquosa, há ainda outro tipo de compostos que intervêm na composição da maioria das dispersões aquosas.

a) Os reguladores de pH têm como finalidade ajustar o pH ao valor pretendido. Os ácidos orgânicos, as bases e os sais funcionam na dispersão como controladores de pH.

O ajustamento do pH é feito na maioria dos casos no início do fabrico (antes da polimerização) e no final, após a polimerização estar concluída.

O acerto de pH na fase inicial do fabrico, tem como finalidade garantir que a polimerização se dê eficazmente. O controlo dos tempos de adição e os parâmetros como a viscosidade têm de se manter dentro da especificação. O acerto inicial é tão delicado, que uma diferença mínima no valor do pH pode provocar grandes dificuldades na polimerização.

O acerto de pH no final tem como principal objetivo de estabilizar a dispersão aquosa, impedindo-a de flocular durante a armazenagem.

b) Os coalescentes têm como função facilitar a formação do filme da dispersão aquosa e, posteriormente, da tinta. Isto equivale a baixar a temperatura à qual a dispersão aquosa forma filme. Esta característica é muito importante, pois tem que se garantir que a tinta forma um filme mesmo a temperaturas baixas (inverno).

A temperatura e a velocidade de adição dos coalescentes são determinantes na qualidade do produto final. Temperaturas de adição demasiado altas ou tempos de adição curtos podem provocar coalescência indesejável. Na pior das hipóteses a carga pode ficar com aspeto gelificado.

c) Os plastificantes são usados a fim de corrigir a dureza do filme da dispersão. Os plastificantes podem ser adicionados no final ou misturados com o monómero, embora não polimerizem.

Para além de diminuírem a dureza, os plastificantes diminuem também a temperatura à qual se forma o filme do polímero, tendo uma função de coalescentes.

d) Os agentes anti espuma diminuem a formação de espuma quer durante o fabrico quer prevenindo e seu aparecimento na aplicação final. A quantidade de anti espuma não pode ser excedida pois isso provoca problemas na aplicação.

e) Os conservantes têm como finalidade impedir a decomposição do polímero por ataque de fungos, bactérias ou algas. Consoante o tipo de ataque mais provável assim é escolhido o conservante, tendo também em atenção a compatibilidade com a dispersão aquosa [4].

1.4 Biocidas

Biocidas são substâncias químicas também conhecidas como preservantes (tradução adaptada do inglês), cuja função é inibir o crescimento de microrganismos no produto, conserva-o, deixando livre de deteriorações causadas por bactérias, fungos e leveduras. Eles podem ter ação bactericida e/ou fungicida. Como produto, é importante considerar aqui a sua composição química, embalagem e o processo de fabrico. O primeiro aspeto a ser considerado na escolha do conservante é a regulamentação do uso de substâncias de ação conservante permitidas, uma vez que é de carácter eliminatório.

O segundo passo para se seleccionar um sistema conservante é conhecer as suas propriedades físico-químicas para se prever possíveis incompatibilidades químicas com os componentes da fórmula e até de inativação do conservante.

O conservante ideal não existe e é por isso que se usam combinações de conservantes. Um bom conservante deve apresentar atividade de amplo espectro, ou seja, deve eliminar todos os tipos de microrganismos, que incluem fungos, bactérias gram-positivas e gram-negativas (as paredes celulares de organismos gram-positivos normalmente carecem da membrana periférica presente nas bactérias gram-negativas). Outra propriedade é que o conservante deve ser efetivo a baixas concentrações, isso significa que os conservantes são, na realidade, uma forma de segurança e não acrescentam valor aos produtos, devem ser usados nas mais baixas concentrações possíveis, de acordo com as exigências. Baixos níveis de concentração dos biocidas reduzem as chances de irritação e as preocupações de toxicidade.

A estabilidade é outra importante propriedade. O conservante deve ser estável a quaisquer temperaturas e condições de pH que sejam utilizadas.

Os conservantes devem ainda ser incolores e inodoros, ou seja, não devem acrescentar cor ou odor ao produto, bem como não devem reagir com outros ingredientes para formar cores ou odores. Devem ser compatíveis com todos os ingredientes e não devem perder atividade na sua presença. O conservante ideal deve funcionar durante a fabricação e ao longo da vida útil do produto, deve ser fácil de controlar, bem como não inflamável e não tóxico [5].

As dispersões aquosas são geralmente suscetíveis ao ataque, por um número diferente de microrganismos, devido aos seus métodos de fabrico, às suas matérias-primas e às suas características físicas e químicas.

Tais ataques podem resultar numa perda económica grave e é, portanto, vital tomar medidas que evitem que isso aconteça. O uso de biocidas foi extremamente importante para impedir os danos económicos causados a tintas e dispersões aquosas.

Contaminação microbiológica

Se a dispersão aquosa não for protegida com o biocida certo, vários tipos de danos, devido aos micróbios, podem ocorrer.

Existe a possibilidade do crescimento microbiológico ocorrer à superfície, como manchas de cor. Ou o ataque dos microrganismos pode determinar a separação do produto, fazendo com que a matéria sólida se deposite no fundo do recipiente. Desta forma, os espessantes e os surfactantes, utilizados nas dispersões aquosas, têm o objetivo de manter os sólidos suspensos na água (como foi referido em 1.3.1.).

Pode também ocorrer a produção de gás, gases como o dióxido de carbono são produzidos em resultado da atividade microbiana. Devido à produção de gases a pressão no recipiente desenvolve-se e causa o inchamento do recipiente. Em alguns casos a pressão pode ser tal que a tampa sai da lata. Se existirem bactérias anaeróbias, estas produzem gases como o sulfeto de hidrogénio e ácidos orgânicos, produzindo odores desagradáveis.

Outros problemas que podem ainda ocorrer, são a descoloração do produto, a variação de pH, a perda de viscosidade e também a perda de desempenho do produto.

Durante o fabrico as dispersões aquosas atingem temperaturas de 70-90°C no caso de iniciadores térmicos e temperaturas de 40-50°C no caso do sistema de iniciadores redox.

O processo por iniciadores térmicos tem condições e temperaturas tais que geralmente os microrganismos presentes são destruídos, mas ocasionalmente existem certos organismos, especialmente esporos bacterianos que sobrevivem mesmo nestas condições.

Durante o processo de fabrico das dispersões aquosas, o produto é exposto à atmosfera, onde existe o risco de ser contaminado com microrganismos.

A água do processo assim como as restantes matérias-primas, os emulsionantes, os anti espuma entre outros podem conter microrganismos, por essa razão é necessário ter em atenção a sua qualidade quanto à sua contaminação.

A higiene do fabrico com a limpeza dos reatores, dos tanques, a armazenagem, como os filtros, as tubagens e as mangueiras, deve ser o mais metuculoso possível, com o intuito de reduzir a infeção microbiológica.

Em 1993, no estudo de Gillatt, este notou que o uso de biocidas sozinhos, mesmo ativos, não é a solução suficiente face à infeção. Para abrandar os efeitos da contaminação microbiológica é necessário adotar um controlo dos microrganismos. Em suma, sabe-se que quaisquer que sejam os passos seguidos ter-se-á sempre um grau de contaminação, ou nas matérias-primas, ou quando os produtos são produzidos.

Em 1995, Cresswell e Holland, propuseram que a contaminação microbiológica nos tanques de armazenagem pode ser reduzida ou até eliminada com a implementação de vários procedimentos em conjunto com o uso adequado de conservantes convenientes.

Depois de cuidadosamente limpar e desinfetar os tanques de armazenamento, algumas opções como as seguintes podem ser feitas:

- O uso de azoto ou ar purificado com radiação ultravioleta;
- Filtros ou então o uso de ar comprimido limpo;
- Manter uma pequena pressão positiva (uns centímetros de água) da atmosfera limpa do tanque;
- Manter um baixo fluxo contínuo dentro do tanque;

- A qualidade microbiológica das matérias-primas e dos produtos, particularmente da água devem ser monitorizados.

A Resiquímica utiliza equipamento na produção de material resistente à corrosão, não absorvente e não tóxico, principalmente de aço inox. O equipamento está instalado de forma a possibilitar a sua limpeza, bem como a limpeza dos espaços adjacentes. Contem espaços de armazenagem quer para o produto acabado, quer para a matéria-prima, estão localizados debaixo de toldos para evitar o sol direto, e onde existe controlo microbiológico.

Como já foi notado, a qualidade microbiológica da água varia consideravelmente. Furos e poços normalmente contêm elevados níveis de diferentes organismos, incluindo *Pseudomonas spp* (é um gênero de bactérias gram-negativas), portanto é importante manter a qualidade da água usando cloro, ou outros biocidas ou então mesmo por agentes físicos como a esterilização ultravioleta.

A água utilizada na Resiquímica é proveniente da rede pública de abastecimento e de dois furos licenciados para lavagens, processo industrial e arrefecimento. A água obtida através dessas captações é uma água que apresenta um grau de dureza demasiado elevado para o processo. Como já foi referido os iões cálcio e magnésio podem atuar sobre os emulsionantes usados no processo de produção de emulsões aquosas inibindo a sua função emulsionante. O procedimento de descalcificação da água é feito pelo processo de permuta iónica, onde existe troca dos iões de cálcio e magnésio por iões de sódio, estes não têm qualquer propriedade danosa para os processos. A produção só ocorre depois de se ter lavado todo o equipamento de produção.

Todas as mangueiras e *pipelines* devem ser lavados e higienizados frequentemente, para não permitir a estagnação do produto. Quando possível, as curvas nos tubos e mangueiras devem ser eliminadas. As válvulas, bocas, cumes e linhas que não drenam devem ser limpos frequentemente. Ao não tomar estas medidas, encontram-se excelentes ambientes para que as bactérias adiram às superfícies e estabeleçam biofilmes.

Deve-se tomar cuidado para evitar a entrada de ar ambiente nos tanques de armazenagem quando novas adições são feitas. Para evitar problemas de contaminação, uma higienização da fábrica envolve auditorias regulares e assistência, se necessário. Pode ser assistido pela implementação de uma higienização do fabrico de uma lista de verificação, onde pode ser incluído como parte interna da qualidade do sistema (Gillantt,1993).

Tipicamente, os procedimentos de limpeza e saneamento vão envolver uma regular limpeza dos tanques de armazenamento, tubagens, etc. com aparelhos de pressão de água para remover resíduos do polímero na superfície, combinado com soda caustica e uma aplicação apropriada de solução de biocida. Pela experiencia do autor, 1% da solução de ácido peracético, que liberta peróxido de hidrogénio, é muito efetivo em remover biofilmes de bactérias e a esterilizar superfícies, que incluem o interior das tubagens. No entanto, é muito corrosivo em metais e é necessário ter um grande cuidado no seu uso.

Uma limpeza minuciosa do fabrico, três a quatro vezes ao ano tanto nos produtores de dispersões como os seus clientes, normalmente é adequado para reduzir o risco de contaminação microbiológica. Em adição, o programa de higienização na fábrica deve ser tomado em conta numa prévia infeção de reenchimento com produto fresco. A componente chave da higienização do fabrico é o envolvimento dos operários. É frequente o caso, especialmente quando a produção tem altos níveis, a dificuldade de haver tempo para uma

limpeza da fábrica adequada. A consciência da força de trabalho, da importância e as consequências da deterioração microbiológica é um fator chave para manter a higienização da fábrica e evitar problemas de contaminação. A figura 1.3 mostra um tanque de dispersão aquosa contaminado.



Figura 1.3 - Tanque de dispersão aquosa com contaminação microbiológica [6].

Propriedades do biocida

Existe um enorme espectro de microrganismos que podem causar contaminação em dispersões aquosas, logo a concentração do biocida a ser usado tem que conseguir controlar esses microrganismos em termos de custo-benefício.

A chave essencial das propriedades dos biocidas para uso em dispersões aquosas são listadas:

- Amplo espectro de atividade anti microbiológica (bactérias, leveduras e fungos);
- Estável numa gama grande de pH;
- Estável a temperaturas elevadas (até 50°C);
- Estável a vários agentes químicos (resistência a agentes redox);
- Solúvel em água;
- Compatível com um largo espectro de tipos de dispersões aquosas;
- Impacto ambiental baixo
- Baixa toxicidade e ecotoxicidade
- Fácil de manusear e seguro para os trabalhadores
- Aprovações regulamentares pertinentes
- Custo efeito

As dispersões aquosas podem por vezes ainda conter resíduos de agentes redox, assim o biocida deverá ser estável nesta condição. O biocida tem de ser solúvel em água, pois se migrar para a fase não aquosa não elimina os microrganismos que estão presentes na fase aquosa.

Muitas dispersões são sensíveis a iões metálicos polivalentes que podem causar coagulação ou divisão da emulsão, no entanto pode haver problemas quando os biocidas estabilizam com compostos inorgânicos (Cu^{2+} ou Mg^{2+}) que são usados em tais produtos.

Os biocidas para o uso de proteção das dispersões aquosas têm mudado ao longo dos tempos. Por exemplo os biocidas contendo metais pesados, mercúrio ou formaldeído deixaram de ser usados devido à sua toxicidade [6].

Dispersões mais suscetíveis de contaminação

As dispersões aquosas podem ter pH entre 2 a 10, embora a maioria das dispersões aquosas tenha pH entre 4 a 9,5. O pH das dispersões aquosas varia muito, podem ser ácidas no caso de alguns acetatos de vinilo, enquanto alguns acrílicos, estirenos acrílicos podem ser relativamente alcalinos, como mostra a tabela 1.1.

Exemplos de tipos de dispersões:

- Homopolímeros de acetato de vinilo
- Homopolímeros de estireno
- Copolímeros de acetato de vinilo/versatato de vinilo
- Polímeros de estireno/acrílico
- Copolímeros acrílicos puros

Tabela 1.1 - pH de várias dispersões aquosas.

| pH de vários tipos de dispersão | |
|---------------------------------|------------------------------|
| pH 3,5 – 6,5 (ácido) | pH 8 – 9,5 (alcalino) |
| Homopolímero VAM | Copolímero estireno/acrílico |
| Copolímero VAM/Veova | Copolímero acrílico puro |
| | Homopolímero estireno |

Encontrou-se tipos de acrílicos alcalinos e estireno acrílicos que são particularmente suscetíveis ao ataque microbiológico.

Os monómeros livres de acrilato podem ser encontrados em alguns tipos de bactérias, especialmente *Pseudomonas*. O mecanismo preciso onde são utilizados não é claro.

Os ataques microbiológicos do cloreto de vinilo acontecem porque o acetato de vinilo quebra para dar acetaldeído e acetato, ambos os metabolitos sendo nutrientes microbiológicos nas concentrações típicas das dispersões. A concentração de acetato de vinil livre residual na dispersão aquosa pode ser na ordem de 0,1%.

Em 1988, Elsom percebeu que os polímeros que continham etileno, especialmente copolímeros de etileno/etileno eram particularmente suscetíveis a infecção. Nas últimas décadas, a legislação e uma maior consciência da sua toxicidade levou a uma diminuição geral da concentração do monómero residual nas dispersões. Em 1993, Conquer afirma que a redução dos monómeros residuais, muitas vezes inibia o crescimento microbiológico, levando a que os produtos ficassem menos suscetíveis ao ataque [6].

Existem certas evidências, de que certos monómeros vão auxiliar na deteriorização da própria dispersão, contrariando a crença de que nas indústrias de dispersões aquosas e de biocidas, que o nível de monómero residual pode dar um efeito biocida [6].

Microrganismos

A maioria das bactérias, leveduras e fungos que vivem no meio ambiente podem ser encontrados em dispersões aquosas. Os microrganismos são extremamente versáteis no seu modo de nutrição, outros microrganismos têm necessidades simples, por exemplo, só uma fonte de carbono orgânico e inorgânico de azoto, fosforo e enxofre. Alguns microrganismos são capazes de utilizar uma variedade de compostos, por exemplo, *Pseudomonas Spp.* Que conseguem utilizar muitas centenas de substratos orgânicos, desde compostos simples como o acetato a organismos químicos complexos. Exemplos: fenóis e organohalogenados que são frequentemente usados como ingredientes na formulação dos biocidas.

Tendo em consideração a química, o processo de fabrico e as aplicações dos diferentes tipos de dispersões é claramente indicado que a dispersão providencia na fase aquosa, todos os ingredientes necessários para os microrganismos se reproduzirem e prosperarem.

Em 1992 Jakubowski, estudou a influência de matérias-primas e a sua suscetibilidade, ao adicionar várias bactérias, fungos e leveduras isoladas de produtos contaminados, e mostrou que muitos surfactantes, antiespumantes e outros aditivos eram muito suscetíveis.

As mais predominantes são as *Pseudomonas*, organismos com imensa capacidade de biodeteriorização. Outros géneros também são frequentes em dispersões específicas, incluindo ocasionalmente gram-positivas.

Em 1988 Elsom, encontrou bactérias anaeróbicas redutoras de sulfato (SRB's) em imensas dispersões de variadas composições. Estes microrganismos tendem a ocorrer em sistemas que são previamente contaminados com inúmeras espécies aeróbicas e são geralmente consideradas como os últimos organismos a aparecer em ecologia microbiana [6].

As bactérias gram-negativas são mais resistentes a diversos compostos fenólicos que as bactérias gram-positivas, uma vez que têm uma membrana exterior. A tabela 1.2 mostra as diferentes condições para o crescimento de bactérias, fungos e algas.

Tabela 1.2 - Condições de crescimento de diferentes microrganismos.

| | Oxigênio | pH | Temperatura | Nutrientes |
|------------------|----------|----------|---------------------------------------|--|
| Bactérias | Sim | 2 - 13 | Luz solar (bactérias clorofiladas) | Água |
| Fungos | Sim | Ácido | 20 – 50°C | Carbono orgânico, azoto e minerais |
| Algas | Sim | Alcalino | Tropical | Água, nutrientes como o dióxido de carbono, azoto e minerais |

Os sistemas com pH ácido tendem a favorecer o desenvolvimento de leveduras e bolores, enquanto os sistemas de pH neutro e alcalino tendem a favorecer o crescimento de bactérias.

Os microrganismos aeróbios (maioria dos bolores, leveduras e bactérias) multiplicam-se a potenciais redox positivos, enquanto os micróbios anaeróbios (bactérias patogênicas, causadoras de doenças, e bactérias deteriorantes, que alteram as propriedades sensoriais (cor, cheiro, sabor, textura, viscosidade etc.)) requerem potenciais redox negativos.

Quando existe crescimento de bactérias, o potencial redox diminui.

Os microrganismos variam no grau de sensibilidade ao potencial redox e podem ser divididos em grupos de acordo com o potencial redox requerido, como é apresentado na tabela 1.3 [7].

Tabela 1.3 - Potenciais redox favoráveis ao crescimento de diferentes microrganismos.

| Microrganismos | Potencial Redox |
|---|------------------------------|
| Aeróbios | +350 a +500mV |
| Anaeróbios | +30 a -250 (melhor a -150mV) |
| Anaeróbios facultativos (que podem crescer com oxigênio se ele estiver presente) | +100 a +350mV |

Em certas condições existe crescimento aeróbio que consome o oxigênio presente, desta forma microrganismos anaeróbios desenvolvem-se e em consequência disso o potencial redox diminui.

1.4.1. Isotiazolinonas

O grupo de biocidas mais usado para proteção de dispersões aquosas são as isotiazolinonas, estas são não oxidantes. A Tabela 1.4 mostra as diferentes propriedades de alguns biocidas.

CIT/MIT

É um conservante alternativo ao formol, é amplamente utilizado em cosméticos, cuidados pessoais, adesivos, latex, emulsões, pigmentos, tintas, pastas, formulações à base de água, dispersões aquosas, etc. É altamente recomendado para sistemas com água, pois é solúvel em água, e para sistemas com pH entre 2 e 9. Tem melhor estabilidade em valores de potencial redox positivos, é sensível a agentes redutores, e é estabilizado por sais de magnésio, de cobre ou de sódio. Tipicamente é utilizado em concentrações entre 0,1% e 0,6% nos produtos finais. É eficaz contra bactérias, fungos, leveduras gram-positivas e gram-negativas. Se for utilizado a taxas superiores a 15ppm, existem restrições de rotulagem na União Europeia, pois é irritante para os olhos e para a pele, como vai ser explicado mais à frente [5].

CIT/MIT é a mistura de três partes de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT) com uma parte de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), a sua estrutura molecular é apresentada na figura 1.4.

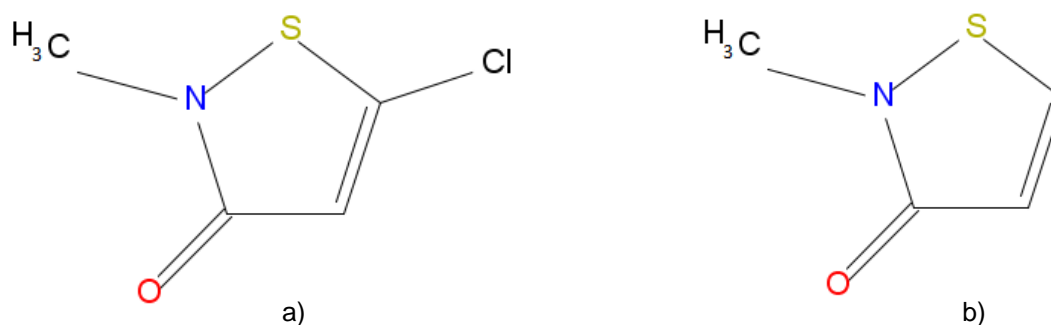
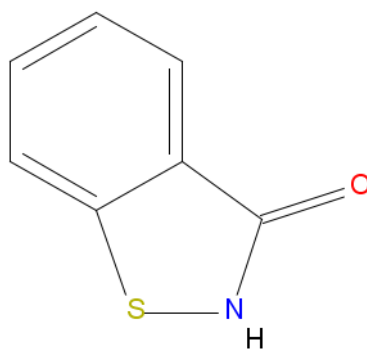


Figura 1.4 - a) Estrutura molecular 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT) e b) Estrutura molecular 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Fonte: [8]

BIT

A benzisotiazolinona (1,2-benzisotiazolin-3-ona (BIT)) é um biocida industrial, bastante popular, geralmente usado em combinação com outros biocidas, é um composto heterocíclico que contém no seu anel um ou mais átomos diferentes do carbono. É mais ativo contra as bactérias gram-positivas e normalmente é usado em níveis máximos de 50ppm. A

benzisotiazolinona é conhecida por ser um sensibilizante da pele quando é usado em níveis altos. BIT tem excelente estabilidade química e térmica e pode ser usado em sistemas neutros ou alcalinos com pH maior que 9, resiste a temperaturas acima dos 100°C. É estável fase a agentes de redução e degrada-se na presença de agentes oxidantes fortes, por exemplo, peróxido de hidrogénio [5]. A sua estrutura molecular está representada na figura 1.5.

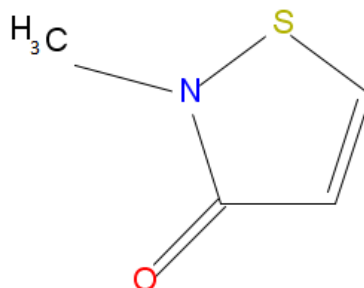


c)

Figura 1.5 - c) Estrutura molecular 1,2-benzisotiazolin-3-ona (BIT). Fonte: [9].

MIT

A metilisotiazolinona também existe separada de CIT/MIT, em solução aquosa a 9,5%. É recomendado que seja usada com nível ativo da ordem de 50 a 100 ppm. É ativa contra bactérias, mas fraca contra fungos, ou seja, deve ser usado junto com um conservante antifúngico. Embora mais estável numa maior faixa de pH que a combinação CIT/MIT, não deve ser exposta a altas temperaturas durante tempos longos. Também é recomendado incorporá-lo a formulações com temperatura inferior a 45°C. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1.6 [5].



d)

Figura 1.6 - d) Estrutura molecular 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) [10].

OIT

A n-octilisotiazolinona é um fungicida de largo espectro, é um agente ativo com caracter hidrofóbico, que pode ser usado em formulações claras, pois não provoca mudança de cor. Tem boa estabilidade em revestimentos e mistura-se bem quando usado em combinação com outros biocidas. É um dos biocidas mais caros, e se for utilizado a taxas superiores a 500ppm, existem restrições de rotulagem na União Europeia. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1.7 [11].

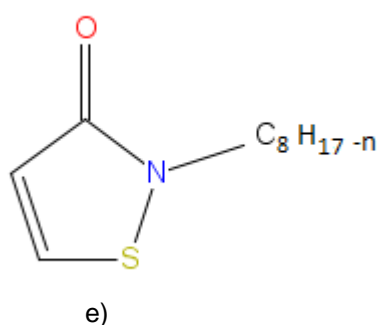


Figura 1.7 - e) Estrutura molecular 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona (OIT) [12].

Tabela 1.4 - Propriedades dos diferentes biocidas [11].

| | pH estável | Melhor atividade biocida | Solubilidade em água | Temperatura estável | Instabilidades | Estabilidades | Atividade em microrganismos |
|----------------|------------|--------------------------|----------------------|---------------------|--|--|--|
| CIT/MIT | 2 - 9 | pH 2 - 9 | Solúvel | <65°C | Aminas, agentes redutores e grupos sulfídricos | Agentes oxidantes | Ação rápida e protege de bactérias e leveduras |
| BIT | 2 - 12 | >pH 8 | Pouco solúvel | 100°C | Agentes oxidantes | Aminas, agentes redutores e grupos sulfídricos | Ação lenta e atividade fraca em bactérias e leveduras |
| MIT | 2-11 | >pH8 | Solúvel | <60°C | pH ácido, agentes redutores e oxidantes | pH alcalino | Atividade fraca em fungos e boa atividade em bactérias e leveduras |
| OIT | 2-12 | pH 3-10 | Solúvel | <60°C | Surfactantes aniônicos, agentes oxidantes | Agentes redutores | Boa atividade em fungos e bactérias |

No entanto, a estabilidade das isotiazolinonas em dispersões aquosas pode ser afetada por diversos fatores, como a temperatura de adição, o pH, a existência de contaminação microbiológica, os agentes redox e a presença de radicais livres.

Quer os agentes redox sejam usados para iniciar a polimerização ou para reduzir o monômero livre residual, ou até mesmo os dois, o redutor ou o oxidante vão estar presentes no produto final. Certos oxidantes, como os persulfatos, podem afetar as propriedades da dispersão aquosa. Deste modo, é usual empregar redutor em excesso para reduzir esta probabilidade.

Apenas por análise química, a presença do potencial degradante de agentes redutores ou oxidantes são determinados e o seu efeito é considerado quando instituídos regimes de doses de biocidas.

Na comparação destes 4 tipos de biocidas é importante reconhecer as suas diferentes propriedades.

Em 1993, Paulus comparou a concentração mínima de inibidor (MIC) das isotiazolinonas CIT/MIT, BIT e MIT em diferentes organismos, como é mostrado na Tabela 1.5. Os dados são muitas vezes enganadores a não ser que os produtos sejam testados com os mesmos organismos ao mesmo tempo e usando o mesmo método. No entanto existem diferenças inegáveis entre os três tipos de isotiazolinonas [6].

Tabela 1.5 - Concentrações mínimas de inibidor de CIT/MIT, BIT e MIT: em diferentes organismos.

| | MIC (ppm) | | |
|--------------------------------|-----------|-----|------|
| | CIT/MIT | BIT | MIT |
| <i>Escherichia sp.</i> | 2,5 | 25 | 17,5 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 2,5 | 150 | 30 |
| <i>Pseudomonas putida</i> | 2,5 | 60 | 12,5 |
| <i>Pseudomonas stutzeri</i> | 1,0 | 20 | 12,5 |
| <i>Penicillium funiculosum</i> | 1,0 | 40 | 200 |
| <i>Saccharomy cerevisiae</i> | 5,0 | 15 | 150 |

Em 1988, Elsom reconheceu que a combinação de isotiazolinonas cloradas e não cloradas são os biocidas mais rentáveis para a proteção de dispersões e isto é inegável no caso de produtos em que a espécie halogenada é estável.

Os utilizadores de dispersões de polímeros foram inicialmente atraídos pela combinação do CIT/MIT pois por sua grande eficácia, frequentemente 15 ppm de CIT/MIT serão efetivos, comparados com 100 ppm ou mais de BIT e um baixo custo [6].

Mecanismo de Ação das Isotiazolinonas

Compreender o mecanismo de ação dos biocidas industriais é um passo importante na otimização do seu uso e na resistência contra microrganismos. As isotiazolinonas utilizam dois passos de mecanismos, envolvendo inibição rápida do crescimento e do metabolismo (ação em minutos), seguido por danos irreversíveis às células que resulta na perda de viabilidade (ação em horas). As células são inibidas por perturbação das vias metabólicas envolvendo desidrogenase enzimática¹. As funções fisiológicas dos micróbios são rapidamente inibidas, incluindo o crescimento, a respiração (consumo de oxigênio), geração de energia da síntese de trifosfato de adenosina (ATP). A morte celular resulta da destruição de tióis (compostos com grupo –SH) das proteínas e a produção de radicais livres. Este mecanismo resulta num amplo espectro de atividade, níveis de utilização baixos, e dificuldade em alcançar resistência.

Estes biocidas funcionam como agentes eletrófilos, que atuam sobre importantes enzimas presentes nos microrganismos impedindo reações bioquímicas do crescimento e do metabolismo, ocorrendo várias horas depois a morte celular.

Sobre o efeito da respiração nos microrganismos, as isotiazolinonas fazem com que nenhum oxigênio seja consumido, logo, deixam de produzir energia para o crescimento e para o metabolismo. Assim todos os processos aeróbios cessam o seu funcionamento. Os processos anaeróbios não dependem de oxigênio, ainda assim, as isotiazolinonas afetam o crescimento, a energia (ATP), e as enzimas, todos eles são desativados.

Uma função essencial nas células microbianas é a produção de energia. Isto é conseguido através do transmissor de energia, ATP. Todas as funções vitais dependem de ATP para conduzir as suas reações bioquímicas. Sem ATP, as células não podem crescer, dividirem-se, desta forma torna-se inviável a sua sobrevivência.

As isotiazolinonas rapidamente inibem a produção de ATP e atacam a parede celular em células bacterianas dentro de um período de contato curto.

As isotiazolinonas são conhecidas por reagirem com materiais nucleófilos. Em parte, afeta a sua estabilidade na presença de agentes redutores, bem como o seu mecanismo de ação sobre os locais críticos da reação na célula. Os tióis são locais chave de muitas proteínas e enzimas. As isotiazolinonas reagem com tióis proteicos, destruindo tanto os tióis insolúveis como os solúveis. Esta reatividade pode também ser ligada ao efeito de morte dos biocidas, tal que alguns sobrevivem após permanecerem em contato com o biocida e a perda dos tióis. Quando o biocida reage com o tiol, o anel da isotiazolinona abre, e a isotiazolinona deixa de ser ativa. A Interação dos nucleófilos com as isotiazolinonas é mostrado na Figura 1.8.

¹ É a primeira enzima da cadeia de transporte eletrônico mitocondrial, catalisando a oxidação do NADH e a redução da coenzima Q segundo a reação: $\text{NADH} + \text{coenzima Q} + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+ + \text{coenzima QH}_2 + 4\text{H}^+$ Neste processo, o complexo desloca prótons através da membrana interna, ajudando na criação de um gradiente eletroquímico utilizado na produção de ATP.

208 da EU “Contém (nome da substância sensibilizante); Pode desencadear uma reação alérgica”.

Substâncias sensibilizantes, como por exemplo CIT/MIT, BIT e OIT já possuem um limite de concentração de sensibilização especial abaixo de 0,1%. Deste modo, os produtos que contenham estas substâncias, a uma concentração acima de um décimo do limite de concentração específico tem que ser rotulado com o H208 EU. A Tabela 1.6 mostra a legislação corrente e os limites que vão entrar em vigor a partir de Junho de 2015.

Tabela 1.6 - Legislação corrente bem como os limites de rotulagem de acordo com 2º ATP.

| Espécies Ativas | Situação Corrente | | | Em vigor a 1 de Junho de 2015 | | |
|---|---|-------|----------------------|---|------|---|
| | Substâncias sensibilizantes com concentrações limites especiais abaixo de 0,1% no produto final | | | Um décimo das substâncias sensibilizantes abaixo de 0,1% no produto final (Reg. 2º ATP) | | |
| | % | ppm | Rotulagem | % | ppm | Rotulagem |
| CIT/MIT Mistura de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona e de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona | <0,0015 | <15 | Não requer rotulagem | >0,000015 | >1,5 | EU H208: Contem: <nome da substância sensibilizante>, Poderá provocar uma reação alérgica. |
| BIT 1,2-benzoisotiazolin-3-ona | <0,05 | <500 | | >0,005 | >50 | |
| MIT 2-metil-4-isotiazolin-3-ona | <0,1 | <1000 | | >0,01 | >100 | |
| OIT 2-n-octil-4-isotiazolin-3-ona | <0,05 | <500 | | >0,005 | >50 | |

Na maioria dos casos, 1,5ppm de CIT/MIT, 50ppm de BIT ou 50ppm de OIT está abaixo do nível necessário para proteger o produto contra os microrganismos, isso reduz drasticamente as possibilidades dos produtores trabalharem com “Rotulação Livre”. Deste modo, a prática comum de tratamento com CIT/MIT será seriamente afetado.

Por esta razão combinações inovadoras com substâncias ativas conhecidas são necessárias para o futuro, para colmatar a lacuna da eficácia das isotiazolinonas sem a rotulagem EU H208.

A escolha dos conservantes é limitada pela legislação europeia, sendo assim o número de substâncias ativas poderá ser ainda mais reduzida no futuro devido às novas exigências requeridas pela BPR. Além disso, a utilização de, por exemplo, CIT/MIT poderá exigir uma rotulagem EU H208 quando o segundo ATP entrar em vigor em meados de 2015.

No entanto o requerimento da União Europeia da adaptação para técnicas em progressão (EU,2001) de produtos que contenham CIT/MIT em mais de 15ppm terão de ter o símbolo irritante Xi e o risco R43 que corresponde à frase: “pode causar sensibilidade em contacto com a pele”, tem levado a uma completa reavaliação dos biocidas usados em dispersões de polímero. A Tabela 1.7 mostra o símbolo que terão que ter os biocidas com mais ppm’s que os permitidos pela nova regulamentação.

Tabela 1.7 - Símbolo antigo e novo pictograma para os rótulos que contenham mais ppm que aqueles permitidos com o novo regulamento.

| Tipo de perigo | Símbolo antigo | Novo pictograma |
|---|---|--|
| Perigo menos grave para a saúde, como neste caso a irritação. |  <p data-bbox="678 869 903 898">Símbolo irritante Xi</p> |  <p data-bbox="1046 869 1308 898">Sensibilidade cutânea</p> |

A pressão para os clientes finais de dispersões aquosas, especialmente em tintas e adesivos industriais tem resultado em muitos fabricantes europeus a substituir biocidas com CIT por outros ativos [14,15].

1.5 Potencial Eletroquímico

Sabe-se que a estabilidade de isotiazolinonas depende estritamente do potencial redox. Os ataques nucleófilos (qualquer ião negativo ou qualquer molécula neutra que tenha pelo menos um par de elétrons não compartilhado) contra certos biocidas como as Isotiazolinonas são um problema comum em algumas dispersões aquosas, onde existe iniciadores de polimerização, como um resíduo, ataca a ligação SN das isotiazolinonas e são então oxidadas e inativadas.

As reações de oxidação redução ocorrem quando acontecem trocas de elétrons entre moléculas. As substâncias que recebem elétrons são chamadas de oxidantes e sofrem redução. Já as substâncias que doam elétrons chamam-se redutoras e sofrem oxidação. Estas reações geram uma carga elétrica no meio, em milivolts, chamada de potencial redox, que indica a proporção entre substâncias oxidadas e reduzidas (Vinatea, 2004).

Os processos de oxidação e redução estão relacionados com transferências, perda e ganho, respetivamente, de elétrons entre compostos químicos. Quando ocorre uma transferência de elétrons de um composto para outro, estabelece-se uma diferença de potencial que pode ser medida instrumentalmente. A tendência de um meio em receber ou ceder elétrons é denominada potencial redox, medido por meio de um elétrodo de metal inerte, geralmente platina, submerso no meio. Se o equilíbrio dos diversos pares redox presentes favorece o estado oxidado, a amostra tende a receber elétrons do elétrodo, criando um potencial positivo, que indica um meio oxidante. Quando o equilíbrio for inverso, a amostra

tende a ceder elétrons ao elétrico, que registra um potencial negativo, indicando um meio redutor. O potencial redox medido nas dispersões aquosas resulta da interação de fatores, como pares redox presentes, proporção entre os grupos oxidantes e redutores, pH, disponibilidade de oxigênio e a própria atividade microbiana [16].

O aumento do potencial redox está correlacionado com a redução do número de colônias e a atividade de desidrogenase dos microrganismos.

No ano 1997, Gillatt no seu trabalho investigou a estabilidade relativa de dois produtos biocidas, a combinação de CIT/MIT e BIT em vários potenciais de redução-oxidação, potenciais redox. O efeito do potencial redox na estabilidade de isotiazolinonas é mostrado na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 - Efeito do potencial redox na estabilidade de duas isotiazolinonas.

| Potencial Redox | Estabilidade de CIT/MIT | Estabilidade de BIT |
|-----------------|-------------------------|---------------------|
| >+100mV | Bom | Instável |
| +50mV a +100mV | Moderado | Muito pobre |
| 0 a +50mV | Pobre | Pobre |
| 0 a -50mV | Instável | Moderado |
| <-50mV | Muito instável | Bom |

CIT/MIT tem melhor estabilidade em valores de potencial redox positivos, ao passo que BIT seja o caso contrário [7,8].

O mesmo autor mediu concentrações de agentes redox com o tempo durante e após a polimerização e foi demonstrado que o excesso de oxidante muitas vezes pode estar presente mesmo quando ainda existe redutor ativo. O período entre o redutor e o oxidante, portanto, onde se cruzam é uma possível "zona de perigo" do biocida, como é mostrado na Figura 1.9 [6].

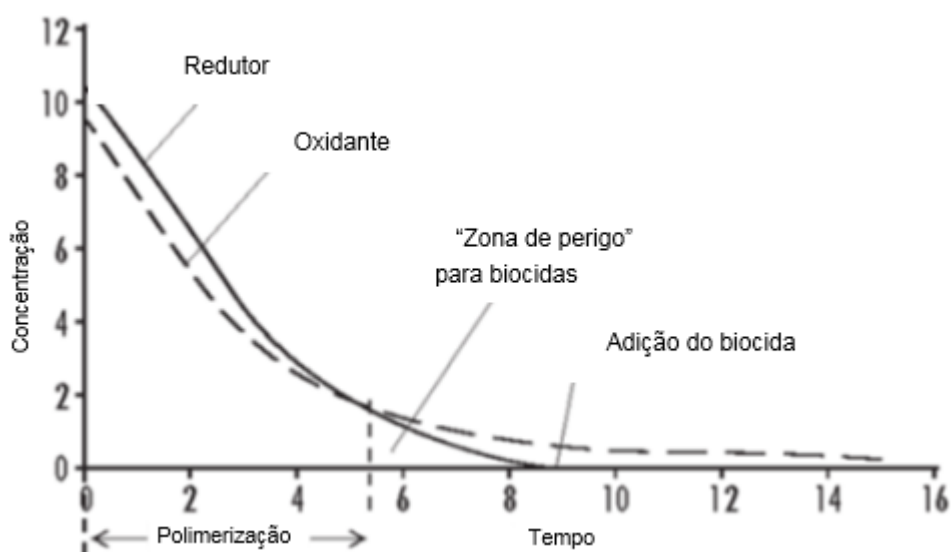


Figura 1.9 - Concentração química VS o tempo de duração da polimerização de uma dispersão.

2.

Materiais e Métodos (ou Metodologia)

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados durante o estudo da variação do potencial redox ao longo do tempo das dispersões aquosas produzidas pela Resiquímica, Resinas Químicas S.A., dispersões essas que são utilizadas essencialmente como matéria-prima para as indústrias de tintas e vernizes. Foram objeto de estudo dez dispersões aquosas, da maior interesse para a empresa, num período de cinco meses, compreendido entre Outubro de 2014 e Fevereiro de 2015. As famílias das dispersões aquosas estudadas, bem como o respetivo pH, encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Família de dispersões aquosas estudadas e respetivo pH.

| Dispersão | Tipo | pH |
|-----------|-------------------|-----------|
| A | Homopolímero VAM | 3,5 – 5,5 |
| B | VAM/Veova | 4 - 6 |
| C | Estireno/Acrílica | 7,5 - 9 |
| D | Acrílica pura | 7,5 - 9 |

A parte experimental deste trabalho está dividida em seis partes:

- Controlo da variação do potencial redox ao longo do tempo;
- Influência da temperatura na variação do potencial redox;
- Influência dos valores do potencial redox sobre as quantidades do sistema de conservação;
- Influência do pH na variação do potencial redox;
- Influência dos sistemas redox na variação do potencial redox;
- Controlo microbiológico das dispersões aquosas estudadas.

Na primeira parte do trabalho, cada um dos produtos foi dividido em quatro amostras, uma sem sistema de conservação, uma com sistema de conservação 1, outra com o sistema de conservação 2 e a última com os dois sistemas de conservação.

Preparação das amostras

Para todas as amostras a adição dos conservantes foi feita no laboratório de controlo e qualidade. A adição dos conservantes na dispersão foi feita com agitação a cerca de 120 – 130 rpm (rotações por minuto) durante meia hora. As amostras são armazenadas numa sala climatizada, com temperatura a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e humidade cerca de $50\pm 5\%$. Antes de ser medido o pH e o potencial redox de cada uma das amostras foi termostaticada a duas temperaturas distintas. Na escolha das temperaturas, ponderou-se a otimização do trabalho futuro, pois, para 20°C temos o valor de referência, e a temperatura de 23°C é a temperatura utilizada na termostatização das dispersões aquosas. Estas medições são feitas para cada uma das amostras, no dia da adição dos conservantes, após 48h, após sete dias e de mês a mês.

pH

A determinação do pH é efetuada através de um aparelho comum de medição de pH (potenciómetro, Figura 2.1) mediante a introdução do eletrodo no meio do produto a caracterizar e posterior leitura no próprio aparelho. A determinação do pH é útil para verificar se a dispersão está na gama de pH que garante a sua estabilização durante o período da validade.



Figura 2.1 - Potenciómetro.

Potencial redox

O potencial redox de uma solução aquosa é a capacidade que uma solução tem de atuar como oxidante ou redutor. Redutor é uma espécie química com tendência a doar eletrões (valores de potencial redox em milivolts superiores a zero) e um oxidante é uma espécie química com tendência para captar eletrões (valores de potencial redox em milivolts inferiores a zero).

Este tipo de determinação permite leituras em tempo real, o que possibilita a análise de uma solução ao longo do processo de estudo. Este método de ensaio é um método da Resiquímica.

Para o controlo do potencial redox é utilizada uma solução padrão, esta solução deve ter uma medição de pH à volta de 7 e uma variação de potencial de dissolução com a temperatura como mostra a Tabela 2.2, estes valores têm uma tolerância de $\pm 10\text{mV}$.

Tabela 2.2 - Valor do potencial redox da solução padrão com a temperatura.

| T (°C) | E _A (mV) |
|--------|---------------------|
| 10 | 245 |
| 15 | 236 |
| 20 | 228 |
| 25 | 220 |
| 30 | 212 |
| 35 | 204 |
| 40 | 195 |
| 50 | 178 |
| 60 | 160 |
| 70 | 142 |

Os potenciais redox são medidos utilizando um eléctrodo indicador de platina e um sistema de referência Ag/Cl, para tal é utilizado um eléctrodo redox da marca CRISON (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Eléctrodo Redox.

Para uma boa leitura do potencial redox da dispersão é necessário homogeneizar a amostra. Antes da sua leitura é necessário lavar o eléctrodo com água destilada e secá-lo. O

valor do potencial redox lido apenas é aceitável se for dado num período inferior a 20 segundos, para cada leitura fez-se no mínimo três medições e o valor registado é uma média desses valores.

Na segunda parte do estudo foram escolhidas quatro dispersões, uma de cada família e foram armazenadas na sala climatizada e numa estufa a 50°C. Tal como anteriormente, antes de ser medido o pH e o potencial redox de cada uma das amostras, estas foram termostatizadas num banho a 20°C. Estas medições foram feitas para cada uma das amostras inicialmente, após 72h, após sete dias e após 14 dias. Além do controlo do potencial redox e pH para as dispersões aquosas produzidas recentemente, com o objetivo de simular as variações da temperatura que o produto pode estar sujeito durante o transporte e armazenamento, a metodologia acima referida foi aplicada para as amostras de cada família após quatro meses de produção.

Na terceira parte do estudo foram utilizadas as mesmas quatro dispersões escolhidas anteriormente. Com a ajuda de um laboratório externo, verifica-se a influência do potencial redox na estabilidade do sistema de conservação (ppm). Para o efeito, as amostras das dispersões aquosas utilizadas no estudo e produzidas recentemente, foram enviadas para um laboratório externo, com objetivo do controlo das quantidades de conservação existente após adição do sistema de conservação, a medição do potencial redox, a medição do pH e o controlo microbiológico das mesmas. Com intuito de comparação dos valores do potencial redox e do pH, para as amostras estudadas neste subcapítulo, efetuou-se o controlo dessas características também no laboratório da Resiquímica. O laboratório externo utiliza o equipamento de HPLC para a quantificação dos sistemas de conservação.

Na quarta parte do estudo foram escolhidas quatro dispersões, uma de cada família e verificou-se a variação do potencial redox com acerto do pH. Tal como nas partes anteriores, antes de ser medido o pH e o potencial redox de cada uma das amostras, estas foram termostatizadas num banho a 20°C, antes e após o acerto de pH, 72 horas, 7 dias, 2 semanas. As amostras foram armazenadas numa sala climatizada, com temperatura a $23\pm 2^\circ\text{C}$ e humidade cerca de $50\pm 5\%$. As amostras com e sem acerto do pH ao valor desejado, foram sujeitas a condições de temperatura elevada (50°C), com objetivo de verificar a influência da mesma na variação do potencial redox.

A quinta parte do trabalho consistiu em adicionar a duas dispersões aquosas, uma VAM/Veova e outra acrílica pura, sistemas redox nomeadamente o sistema redox 1 e o sistema redox 2. Tal como na primeira parte do trabalho, antes de ser medido o pH e o potencial redox de cada uma das amostras, foram termostatizadas num banho a 20°C e as medições foram feitas inicialmente, após 24 horas, após sete dias e de mês a mês. Também estas amostras foram armazenadas numa sala climatizada, com temperatura a $23\pm 2^\circ\text{C}$ e humidade cerca de $50\pm 5\%$. Uma outra análise foi feita, a quantidade de monómero livre residual nas duas dispersões aquosas, esta análise é feita por cromatografia gasosa pelo método da Resiquímica.

Cromatografia Gasosa

O método interno utilizado para a determinação do monómero residual livre, utiliza a técnica de cromatografia gasosa (GC) de head-space. Com um cromatógrafo gasoso 7890A com detetor de ionização de chama e uma coluna J&W 122-7062: 250°C, 60m x 250µm x 0,25µm.

Para a dispersão aquosa de VAM/Veova a temperatura do injetor está a 150°C, a temperatura do detetor é de 200°C e a temperatura do forno inicial é de 40°C, de seguida existe uma rampa de 7°C até à temperatura final de 160°C.

Na dispersão aquosa acrílica pura a temperatura do injetor é de 150°C, a temperatura do detetor é de 200°C e por fim a temperatura do forno é de 90°C.

Sistema redox 1

O sistema redox 1 pode ser utilizado para a estabilização de isotiazolinonas, neutraliza substâncias como os sulfitos presentes no produto e previne a reação com a molécula de isotiazolinona. O sistema redox 1 é um agente oxidante, pois liberta a molécula de oxigénio que oxida o sistema enzimático dos microrganismos. A atuação do sistema redox 1 está relacionada com a produção de radicais hidroxilos no meio intracelular, que conduz à incapacidade de sobrevivência dos microrganismos, estes radicais livres atacam componentes celulares dos microrganismos, tais como lípidos, proteínas e ADN. Desta forma pode ser classificado como bactericida, sendo mais efetivo contra bactérias gram-positivas que as gram-negativas. O pH ótimo para a eficiência é na gama ácida, pois em meio alcalino os compostos do sistema redox 1 decompõem-se muito facilmente. O sistema redox 1 é instável a temperaturas superiores a 25°C.

Sistema redox 2

É usado como um esterilizante e antioxidante/preservativo. É um agente redutor, inibidor na proliferação de microrganismos.

Na sexta e última parte do trabalho foi feito o controlo microbiológico das dispersões estudadas. Para a determinação da contaminação microbiológica das amostras, como bactérias, leveduras e fungos, usou-se um método interno. Este método consiste em usar dipslides Cult-Dip Combi e água esterilizada *Tryptone SelB*. Coloca-se a amostra juntamente com a água esterilizada em contacto com o dipslide durante 5-10 segundos. O dipslide é constituído por agar, em que de um lado pode ser contaminado por bactérias e do outro por leveduras e fungos. A contaminação microbiológica é controlada após a colocação dos dipslides numa estufa a 29±1°C durante 24 e 48 horas, tempo para a contaminação de bactérias. Ao fim de 72 horas, poderá ser avaliado se houve contaminação por leveduras e fungos. O estudo foi prolongado a cinco dias.

3.

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais que se consideram relevantes para este trabalho, tendo em conta a gama de dispersões aquosas de maior interesse. A sua apresentação encontra-se dividida em seis partes, para garantir a confidencialidade dos produtos, o nome de cada dispersão vai ser substituído por abreviaturas. A divisão foi efetuada em função dos fatores mais importantes que influenciam a variação do potencial redox.

- Controlo da variação do potencial redox ao longo do tempo;
- Influência da temperatura na variação do potencial redox;
- Influência dos valores do potencial redox sobre as quantidades do sistema de conservação;
- Influência do pH na variação do potencial redox;
- Influência dos sistemas redox na variação do potencial redox;
- Controlo microbiológico das dispersões aquosas estudadas.

Como foi referido nos materiais e métodos, o controlo dos valores apresentados pelo equipamento (elétrodo) do potencial redox é utilizada uma solução padrão. Esta solução deve ter um valor de pH cerca de 7 e uma variação de potencial de dissolução com a temperatura com uma tolerância de ± 10 mV. Com objetivo de otimizar o trabalho futuro, as medições do potencial redox foram efetuadas para além da temperatura de 20°C, temperatura à qual temos o valor de referência, a 23°C, temperatura essa utilizada na termostatização das dispersões aquosas.

Para a temperatura de 20°C o valor do potencial redox da solução de referência deve ser de 228 ± 10 mV. Para a temperatura de 23°C o valor do potencial redox foi obtido através da extrapolação, obtendo-se assim o valor de 223 ± 10 mV. Antes de cada medição do potencial redox das dispersões aquosas estudadas foi medido o potencial redox e o pH da solução de referência às temperaturas referidas. Na Figura 3.1 e Figura 3.2 a seguir representadas encontra-se a variação do potencial redox e do pH ao longo do tempo da solução referência a 20 e 23°C

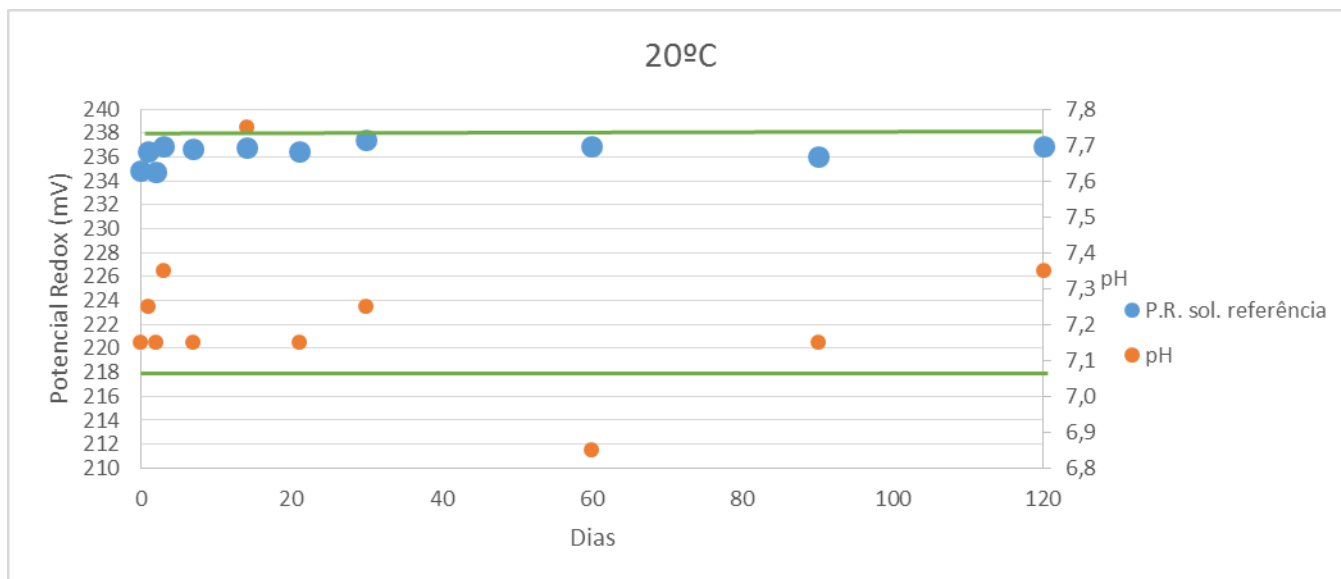
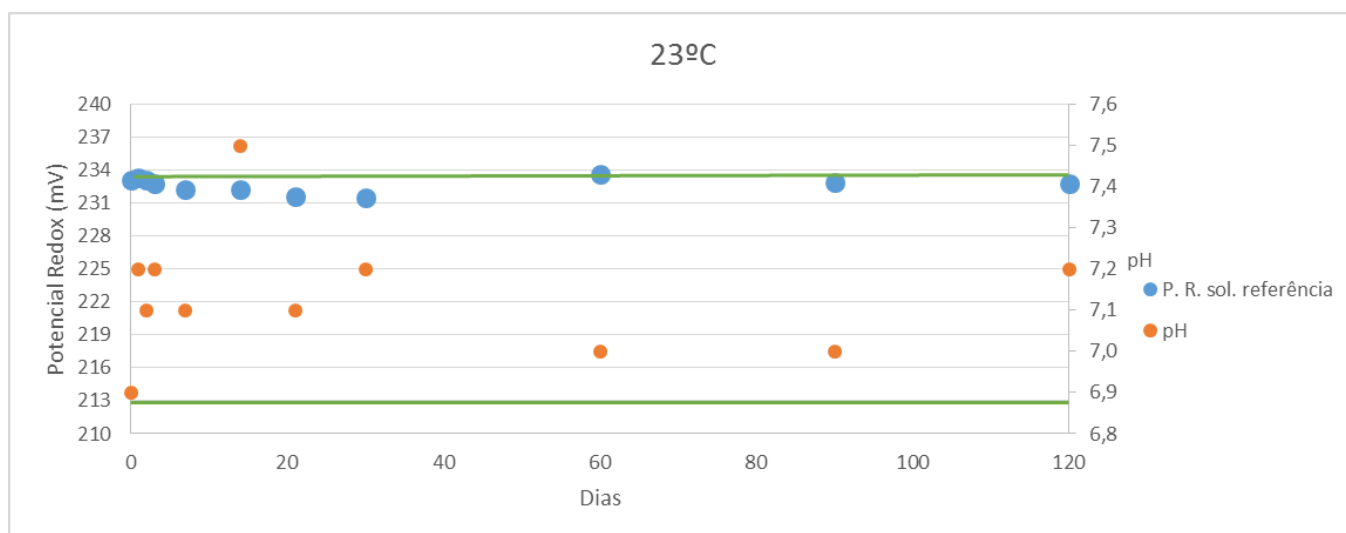


Figura 3.1 - Variação do potencial redox e do pH ao longo do tempo da solução de referência a 20°C



1. Controlo da variação do potencial redox ao longo do tempo

A primeira parte do trabalho consistiu no estudo da variação dos valores do potencial redox e do pH ao longo do tempo em duas temperaturas distintas, 20 e 23°C para a gama de dispersões aquosas de maior interesse. Para cada uma das dispersões aquosas, o controlo do potencial redox ao longo do tempo foi feito com a dispersão sem adição do sistema de conservação, com a adição de cada um dos sistemas de conservação e com os dois sistemas de conservação. Do estudo, fazem parte quatro famílias de dispersões aquosas: homopolímero de acetato de vinilo (VAM), dispersão abreviada de A, copolímeros de acetato de vinilo-veova, dispersão abreviada de B, copolímeros estireno-acrílicas, abreviadas de C e polímeros aquosos acrílicos puros, abreviados de D.

Dispersão A (Homopolímero VAM)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.3.

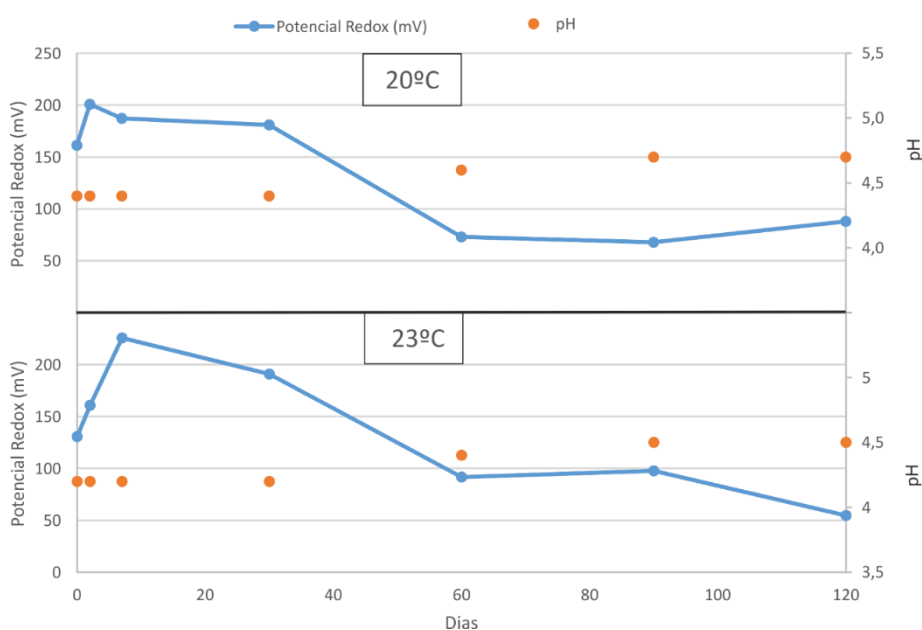


Figura 3.3 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e 23°C da dispersão A

Com sistema de conservação 1

Nas duas temperaturas de trabalho para a mesma dispersão aquosa analisada é de mencionar que, o sistema de conservação 1 é estável para valores de potencial redox acima de +100mV, desta forma em todos os gráficos a linha verde representa o limite a partir do qual este sistema de conservação é estável.

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.4.

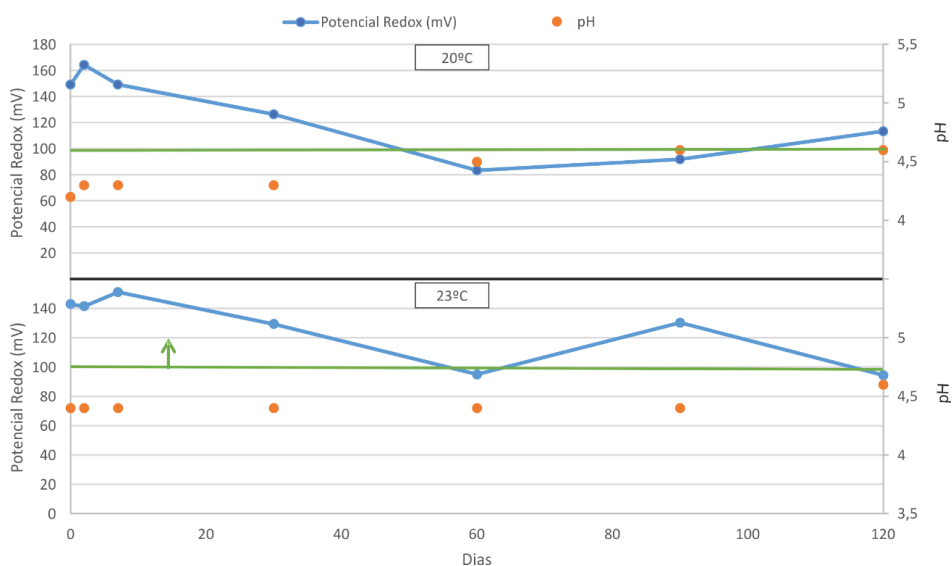


Figura 3.4 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão A

Com sistema de conservação 2

De evidenciar que, o sistema de conservação 2 é estável para valores de potencial redox abaixo de -50mV, desta forma em todos os gráficos a linha verde representa o limite a partir do qual este sistema de conservação é estável.

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.5.

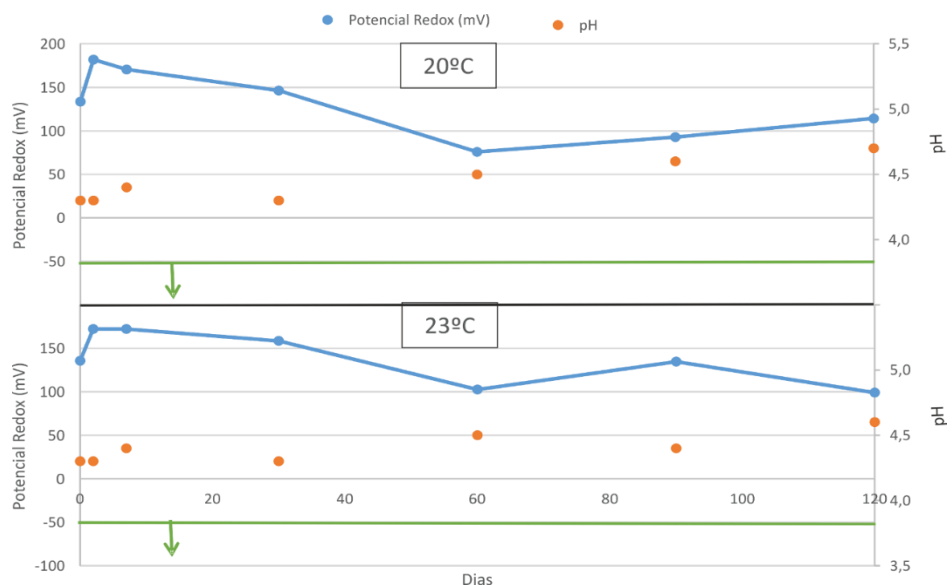


Figura 3.5 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão A

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com os dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.6.

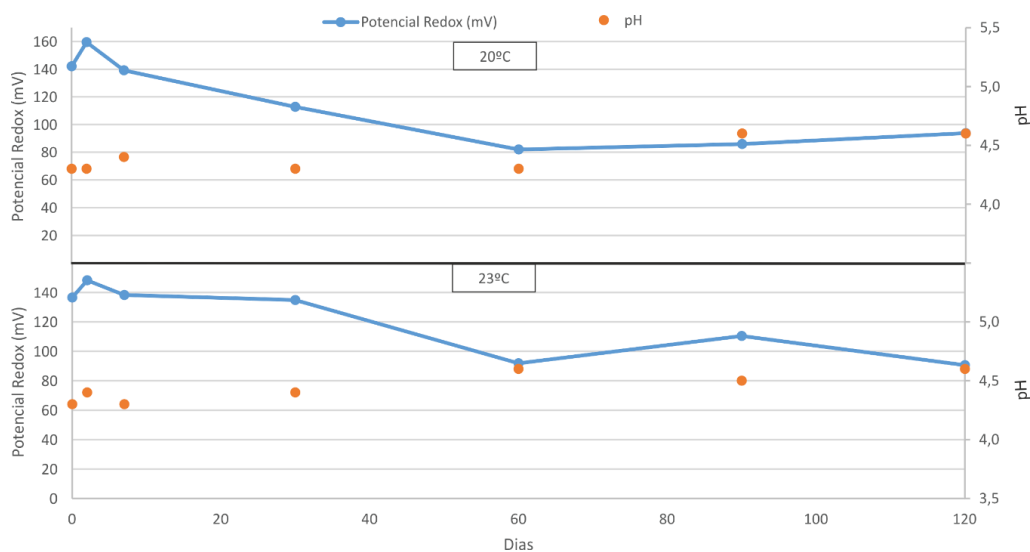


Figura 3.6 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com os dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão A

A análise dos resultados acima apresentados, revela que para a dispersão da família homopolímeros VAM, o valor do pH ao longo do tempo do estudo, não apresenta variações significativas. Assim sendo a variação do potencial redox, não é devida à influência do pH.

Comparando os valores do potencial redox medidos ao longo do tempo nas quatro condições de estudo diferentes, concluímos que a variação segue a mesma tendência tanto a 20°C como a 23°C. Verifica-se também que a adição dos sistemas de conservação, tanto individuais como em conjunto, não influenciam a variação do potencial redox.

Na família das dispersões aquosas VAM/Veova foram analisadas três dispersões aquosas, que foram designadas B₁, B₂ e B₃.

Dispersão B₁ (VAM/Veova)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.7.

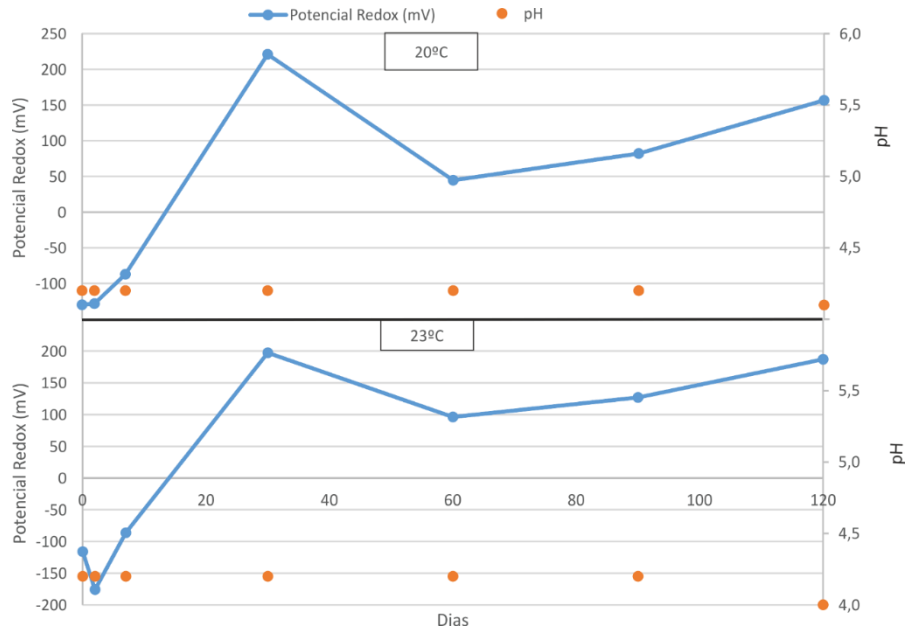


Figura 3.7 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B1

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.8.

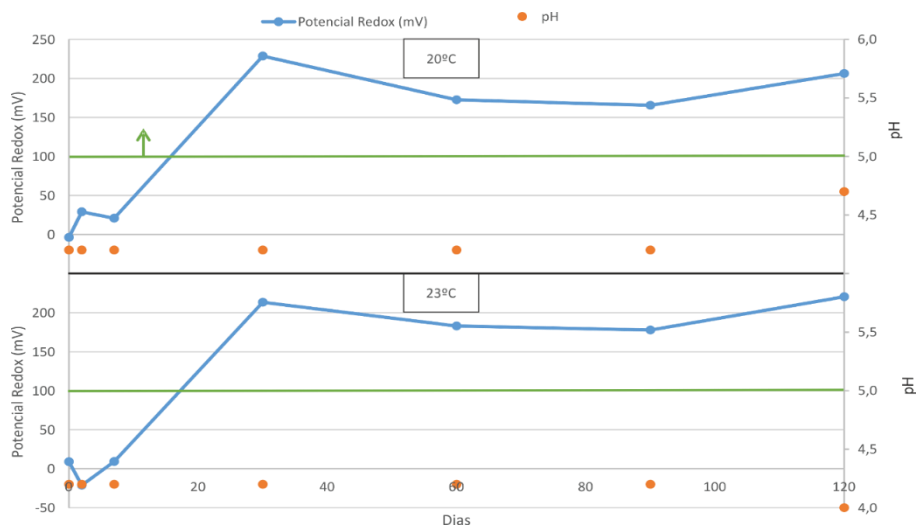


Figura 3.8 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B1

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.9.

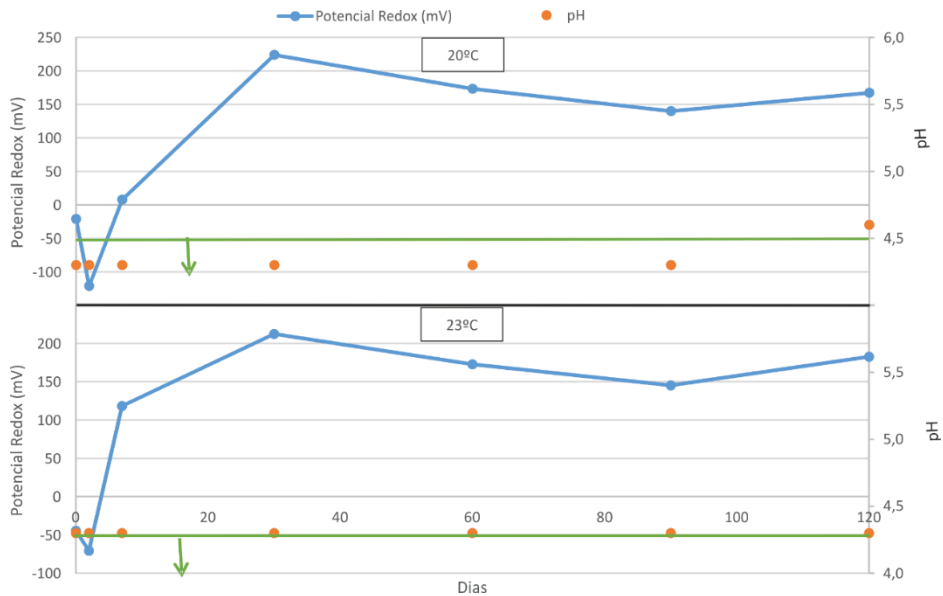


Figura 3.9 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B1

De mencionar que o sistema de conservação 2 para a dispersão B1 é adicionado em condições adequadas de estabilidade do mesmo.

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.10.

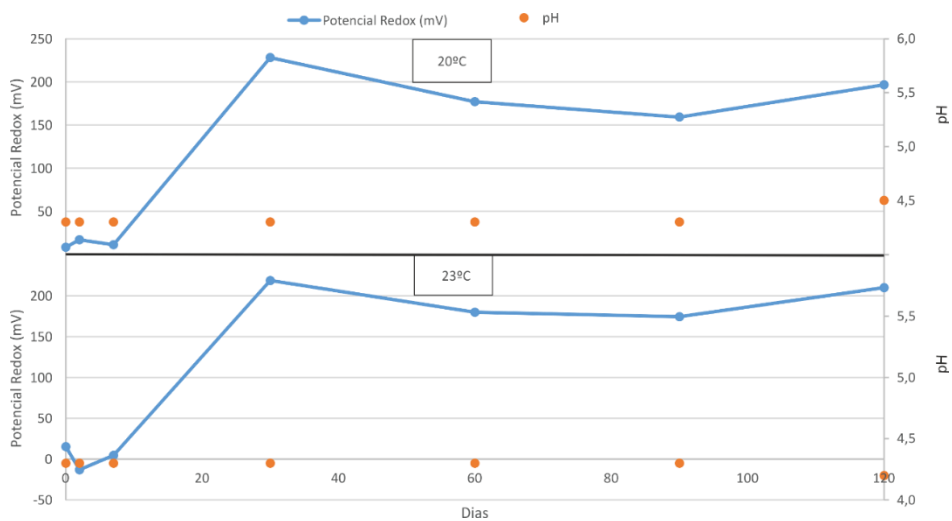


Figura 3.10 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B1

A análise dos resultados da dispersão B₁ da família VAM/Veova, revela uma boa estabilidade do pH ao longo do tempo.

Observa-se uma maior variação dos valores do potencial redox nos primeiros trinta dias de estudo, e a influência da adição dos sistemas de conservação na variação dos mesmos.

Dispersão B₂ (VAM/Veova)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.11.

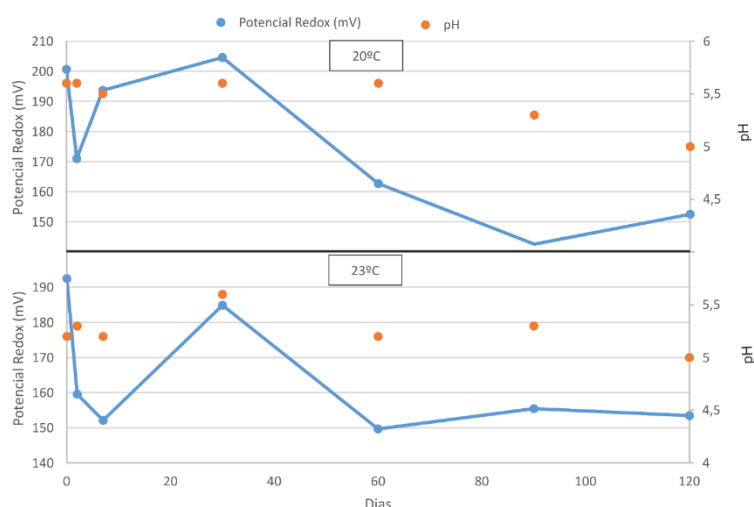


Figura 3.11 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B2

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.12.

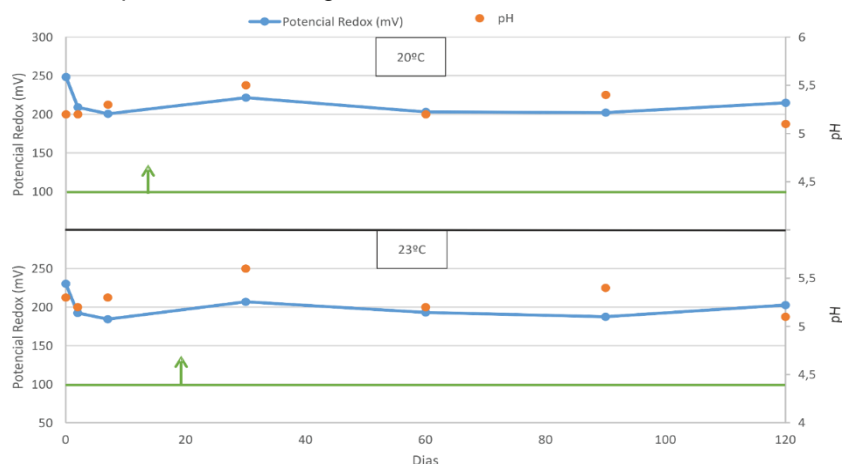


Figura 3.12 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B2

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.13.

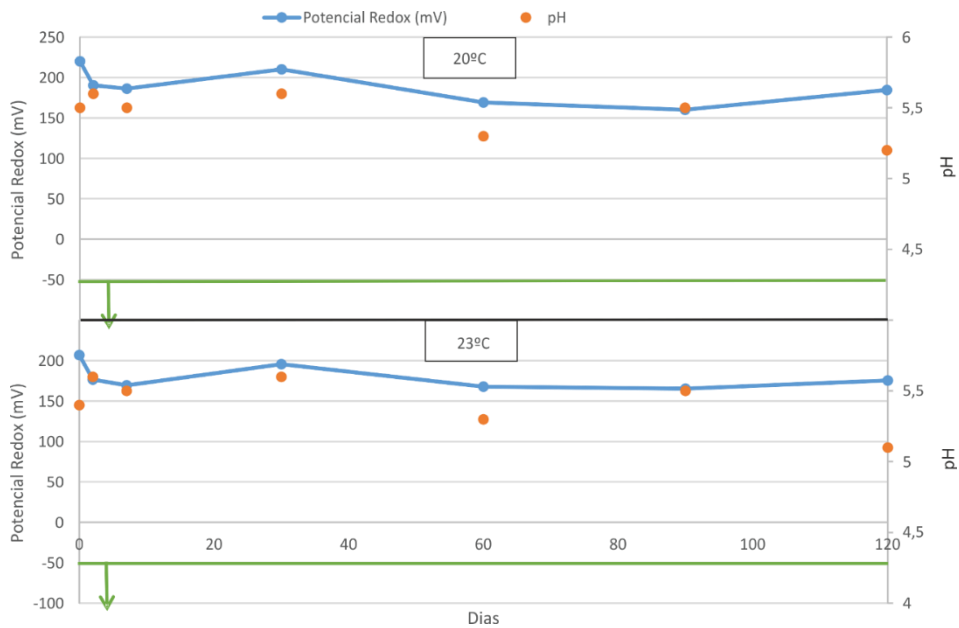


Figura 3.13 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B2

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.14.

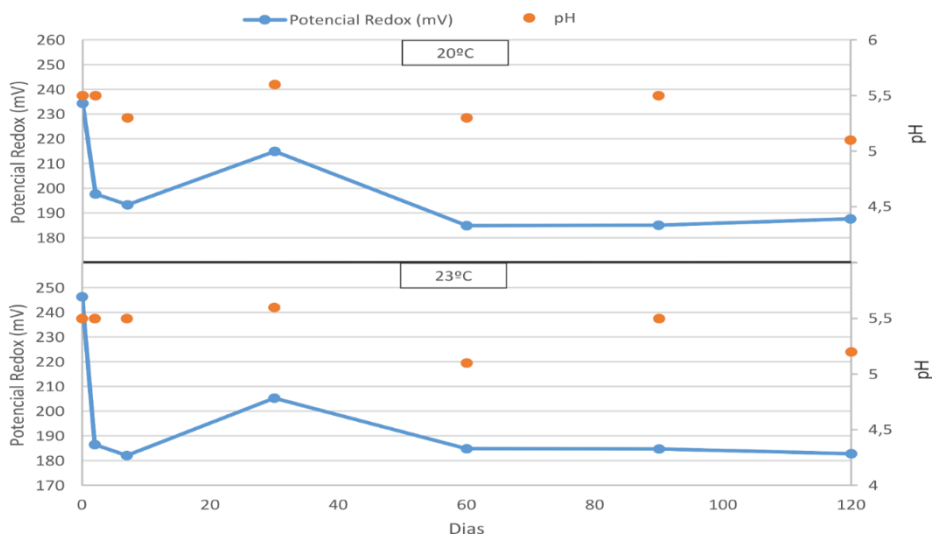


Figura 3.14 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B2

A análise dos resultados da dispersão B₂ da família VAM/Veova, revela que o valor do pH ao longo do tempo não apresenta variações significativas, que poderiam influenciar a variação do potencial redox. Verifica-se que com a adição dos dois sistemas de conservação a variação do potencial redox estabiliza após sessenta dias do estudo, sendo que com os sistemas de conservação individuais, estabiliza após trinta dias.

Dispersão B₃ (VAM/Veova)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.15.

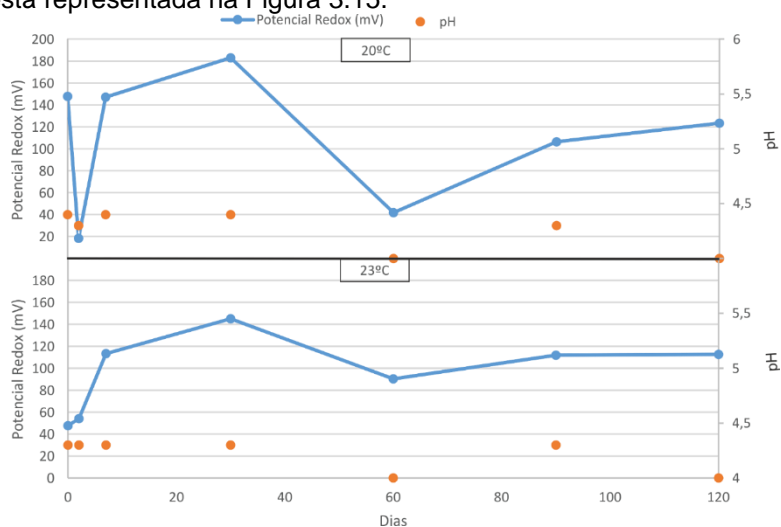


Figura 3.15 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B3

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.16.

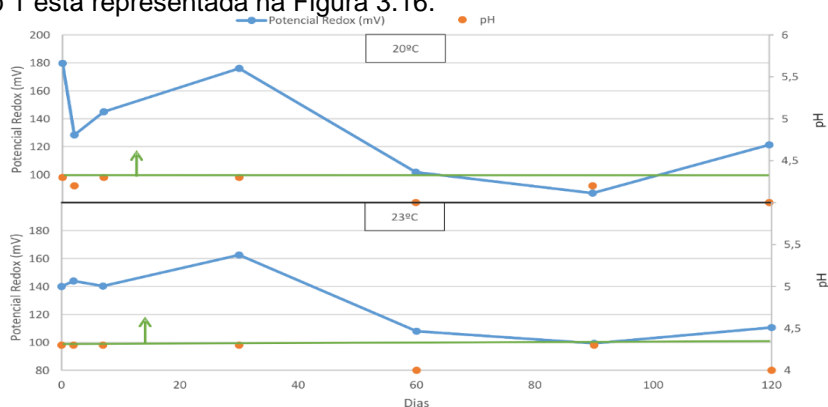


Figura 3.16 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão B3

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.17.

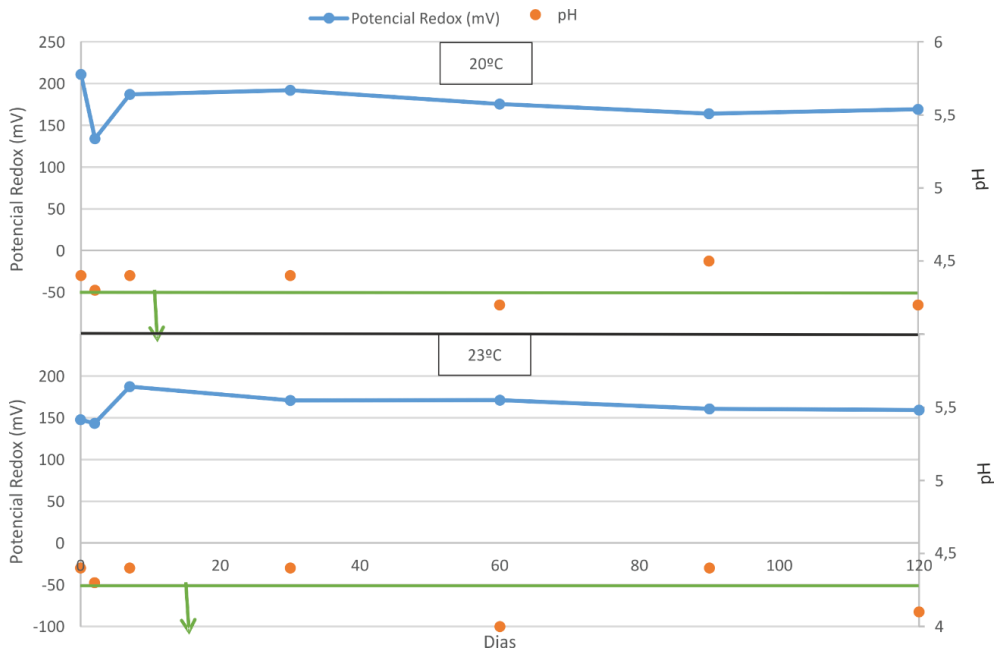


Figura 3.17 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão B3

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.18.

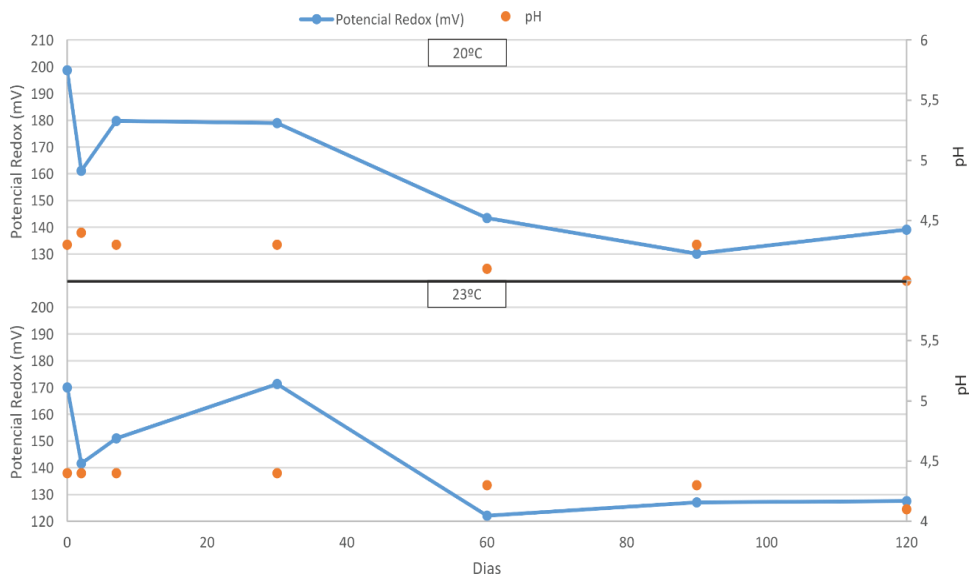


Figura 3.18 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão B3

A análise dos resultados acima apresentados, revela que para a dispersão B₃, o valor do pH não apresenta variações significativas.

Verificou-se uma rápida estabilização dos valores do potencial redox com a adição do sistema de conservação 2 após sete dias de estudo.

As dispersões aquosas, copolímeros VAM/Veova de um modo geral apresentam durante o estudo uma estabilidade dos valores do pH.

A análise dos resultados do potencial redox nas condições de temperatura de medição, mostra o mesmo comportamento, sendo a 23°C ligeiramente mais baixos.

Na análise das dispersões aquosas estireno/acrílicas foram estudadas três dispersões, designadas por C₁, C₂ e C₃.

Dispersão C₁ (Estireno/acrílica)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.19.

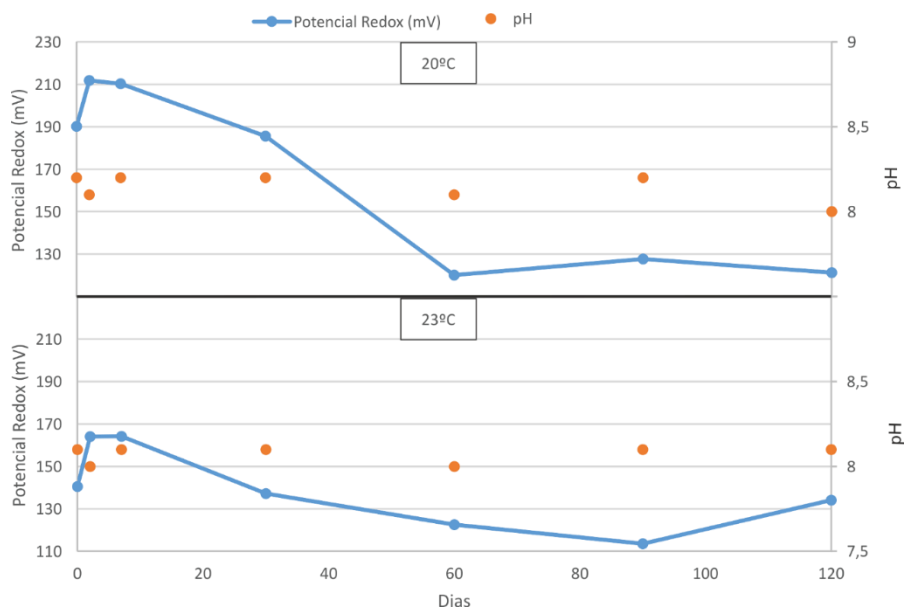


Figura 3.19 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C1

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.20.

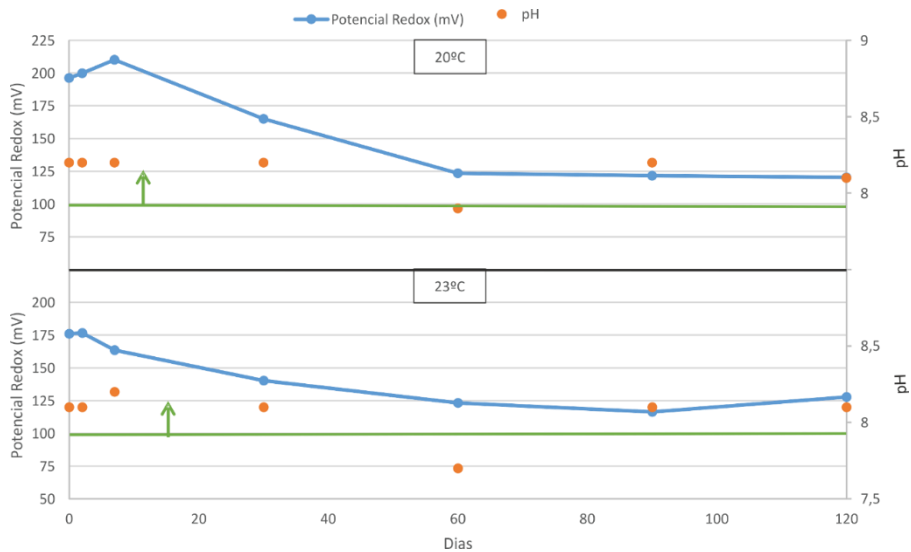


Figura 3.20 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C1

Os gráficos anteriormente representados, revelam ao longo do estudo valores do potencial redox adequados para a estabilidade do sistema de conservação 1.

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.21.

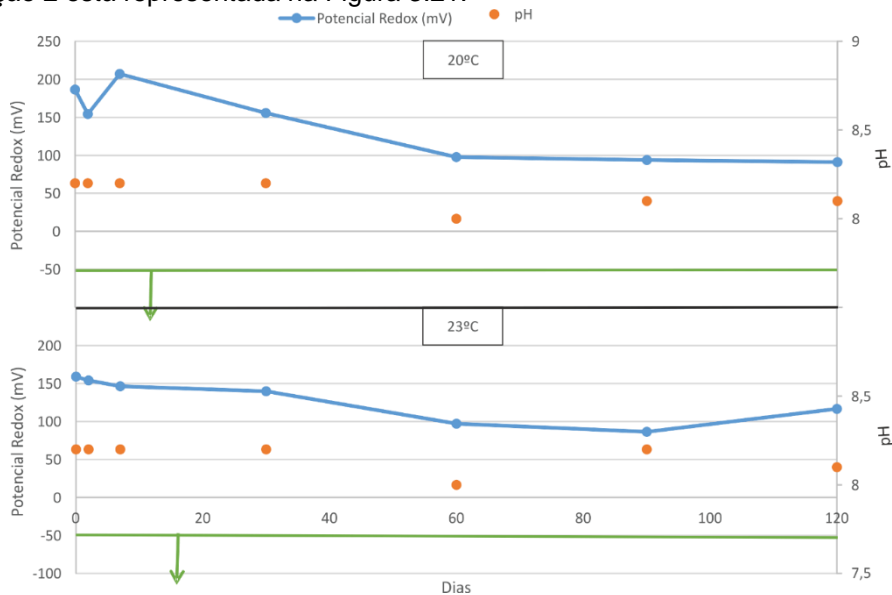


Figura 3. 21 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C1

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.22.

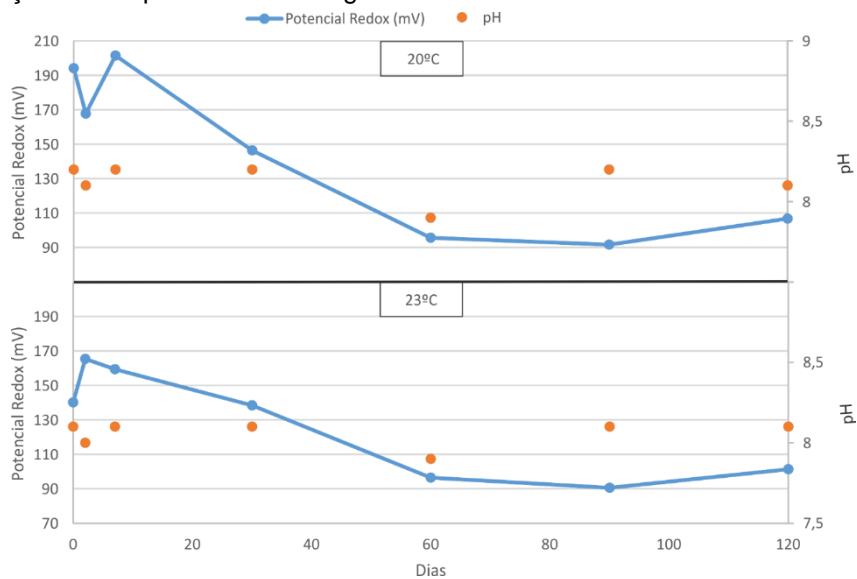


Figura 3.22 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C1

A análise dos resultados revela a estabilização do potencial redox após sessenta dias do estudo e uma pequena diferença entre os valores medidos a 20 e a 23°C.

Dispersão C₂ (Estireno/acrílica)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.23.

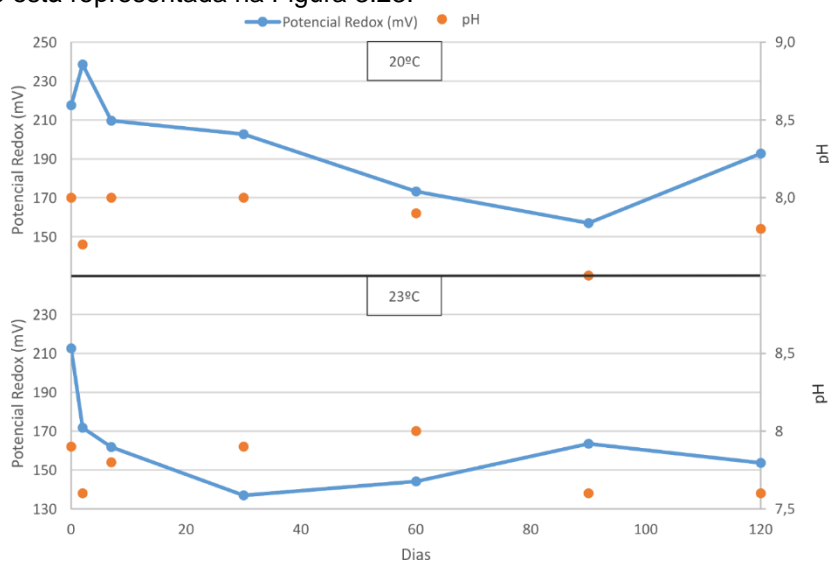


Figura 3.23 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C2

Com o sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.24.

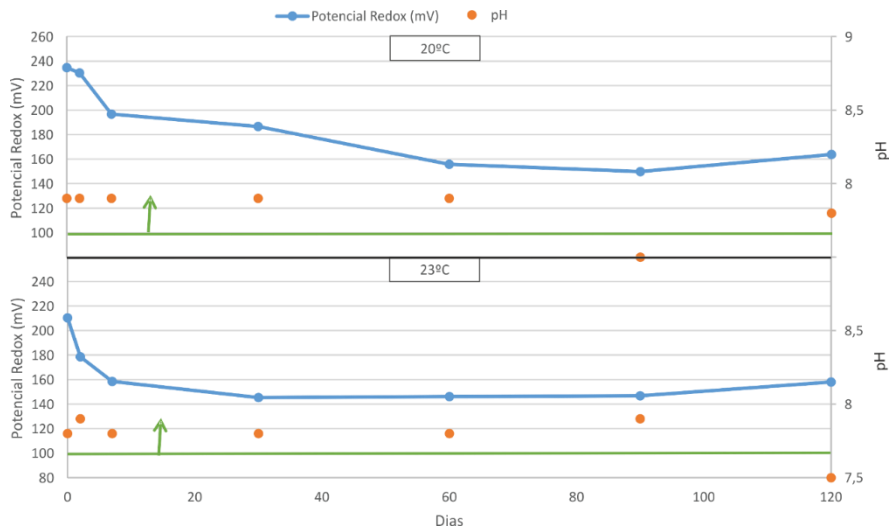


Figura 3.24 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C2

Com o sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.25.

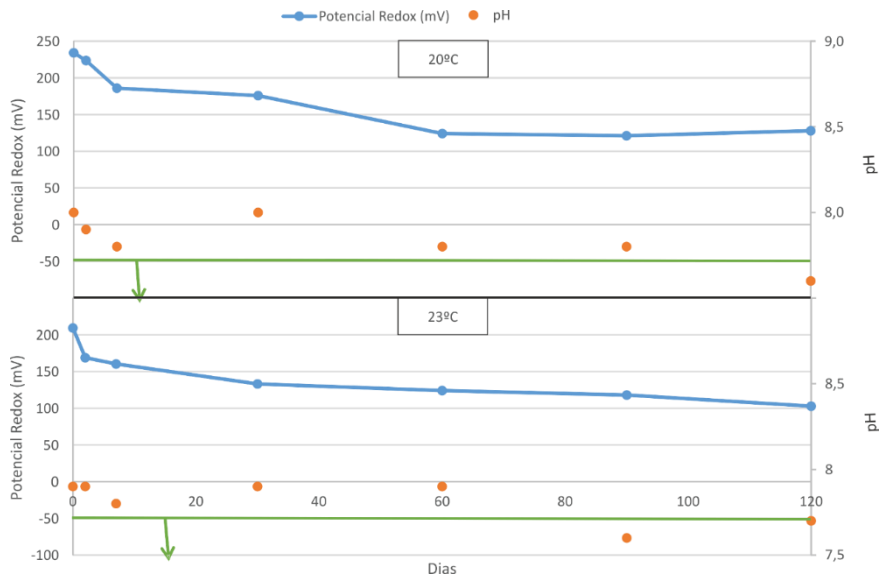


Figura 3.25 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C2

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.26.

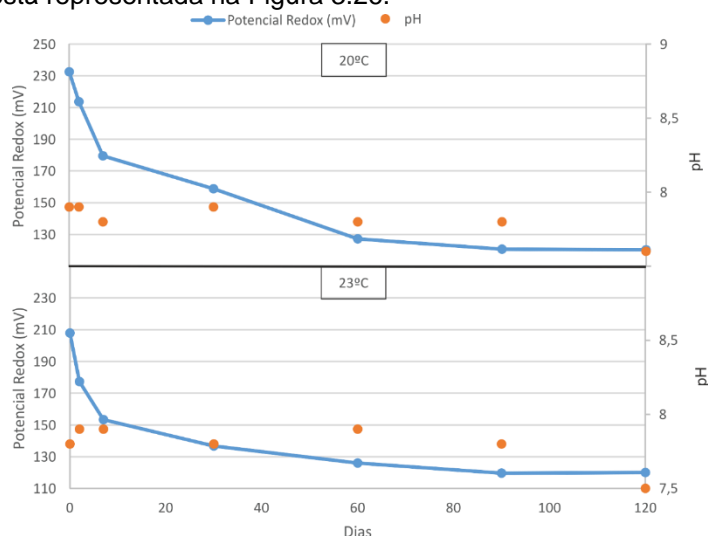


Figura 3.26 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C2

A análise dos resultados revela que para o copolímero estireno/acrílico, abreviado C2 a variação do potencial redox estabiliza após sessenta dias de estudo. Verificou-se uma maior influência nos valores do potencial redox com a adição do sistema de conservação 2 e uma estabilização mais rápida (trinta dias) com o sistema de conservação 1.

Dispersão C₃ (Estireno/acrílica)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.27.

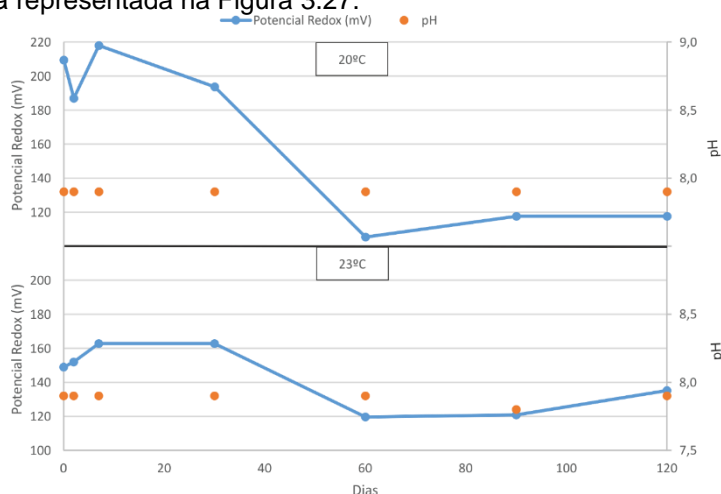


Figura 3.27 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C3

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.28.

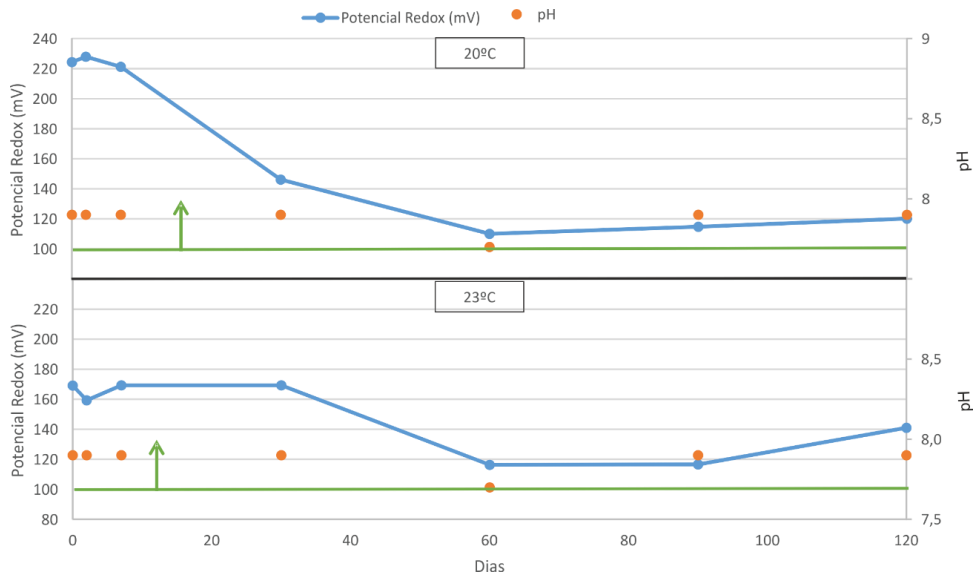


Figura 3.28 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão C3

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.29.

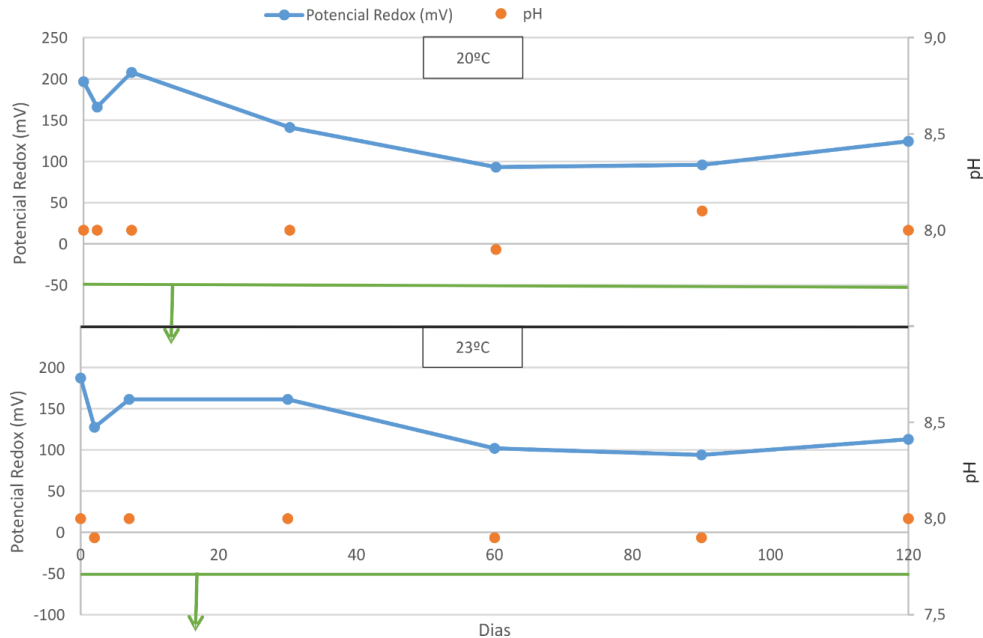


Figura 3.29 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão C3

Nos gráficos anteriores é mostrado os valores de potencial redox com o pH ao longo do tempo da dispersão C3 nas duas temperaturas em estudo. Os valores do potencial redox nas duas temperaturas é semelhante, tendo nos primeiros pontos um pouco de desvio. Quanto ao sistema de conservação 2, este é instável em todos os valores do potencial redox ao longo do tempo do estudo.

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.30.

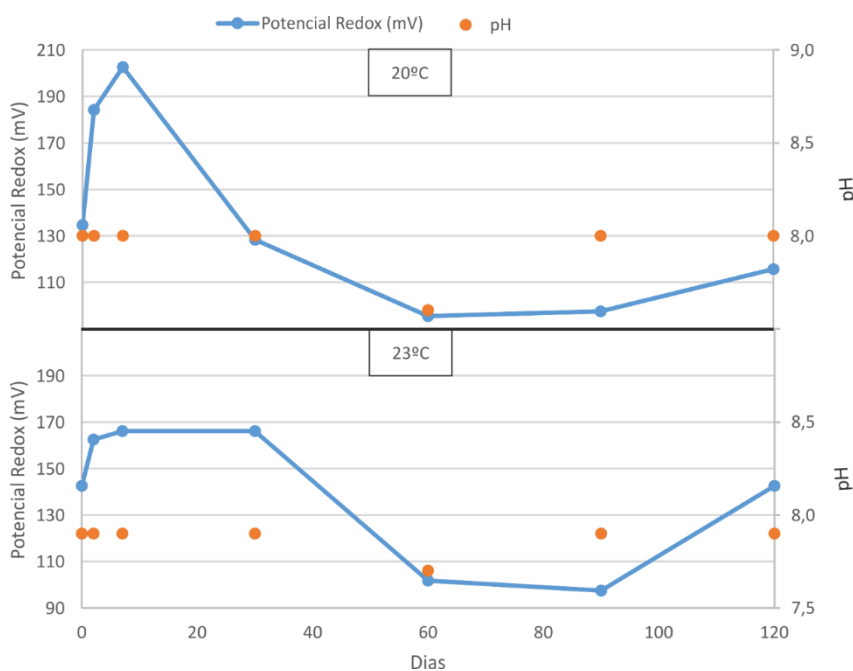


Figura 3.30 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão C3

A análise dos resultados obtidos para a dispersão de copolímero estireno/acrílico, abreviada C₃, revela uma boa estabilidade do pH ao longo do tempo.

A variação do potencial redox é muito pronunciada nos primeiros dias do estudo, obtendo-se uma estabilização do mesmo a partir dos sessenta dias.

Na família das dispersões aquosas estireno/acrílicas o sistema de conservação 1 é estável ao longo do tempo. Quanto aos valores do potencial redox são sensivelmente semelhantes nas dispersões em estudo.

No sistema de conservação 2 os valores do potencial redox são semelhantes ao longo do estudo para as duas temperaturas. Comparando os valores do potencial redox medidos ao longo do tempo para as dispersões da família estireno/acrílicas, nas quatro condições de estudo, concluímos que a variação segue a mesma tendência, tanto a 20°C como a 23°C.

Por último temos as dispersões aquosas acrílicas puras, o estudo foi feito a três dispersões aquosas acrílicas puras designadas por D₁, D₂ e D₃.

Dispersão D₁ (Acrílica pura)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.31.

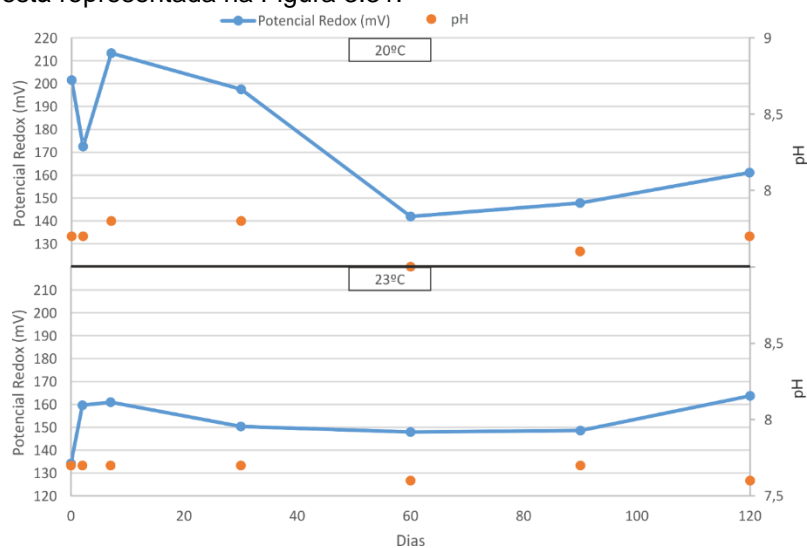


Figura 3.31 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D1

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.32.

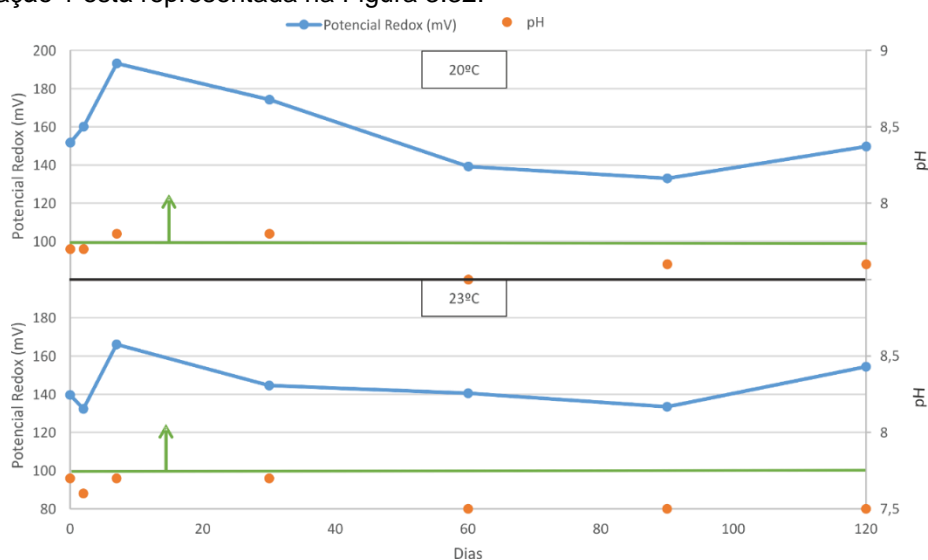


Figura 3.32 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D1

Como se verificou anteriormente, também para a dispersão D₁, os valores do potencial redox nas duas temperaturas são semelhantes, ligeiramente mais elevados para a temperatura de 20°C. Verificou-se uma boa estabilidade do potencial redox a partir dos sessenta dias de estudo com a adição do sistema de conservação 2.

Dispersão D₂ (Acrílica pura)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.35.

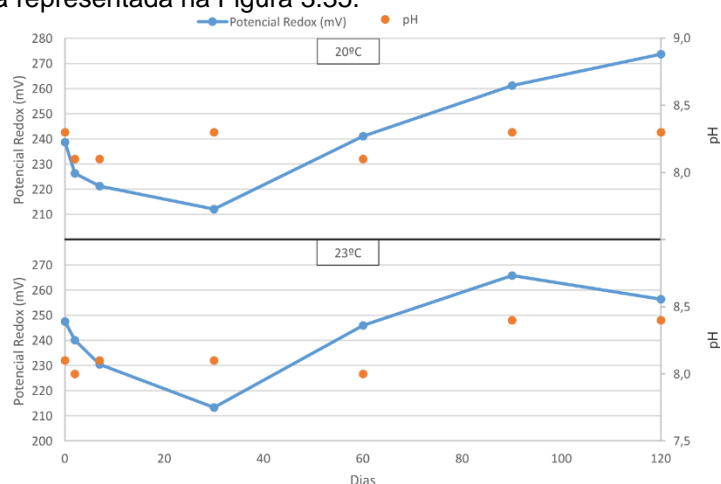


Figura 3.35 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D2

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.36.

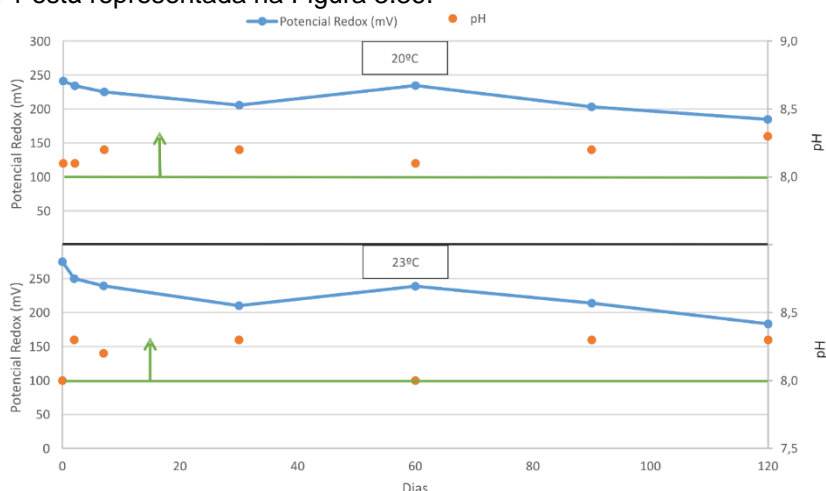


Figura 3.36 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D2

Os valores do potencial redox diferem nas duas temperaturas nos primeiros dias, sendo mais elevados na temperatura de 23°C, no restante estudo os valores do potencial redox são consistentes nas duas temperaturas. O sistema de conservação 1 é estável para todos os valores do potencial redox ao longo do tempo do estudo.

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.37.

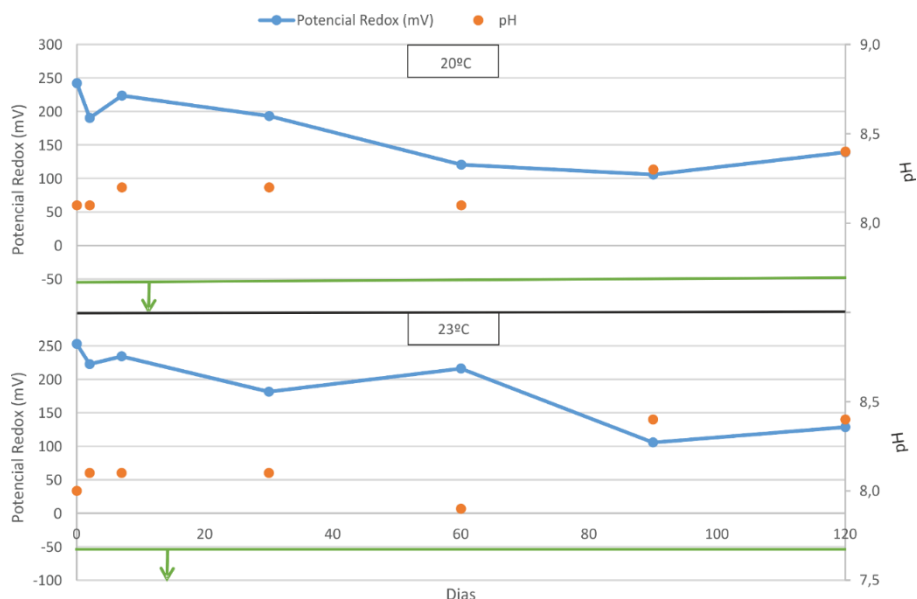


Figura 3.37 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão D2

Pelos gráficos antecedentes a influência da temperatura não é notável nos valores do potencial redox ao longo do estudo, sendo um pouco diferentes num ou outro ponto do estudo. O sistema de conservação 2 é instável para todos os valores do potencial redox em todo o estudo nas duas temperaturas.

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.38.

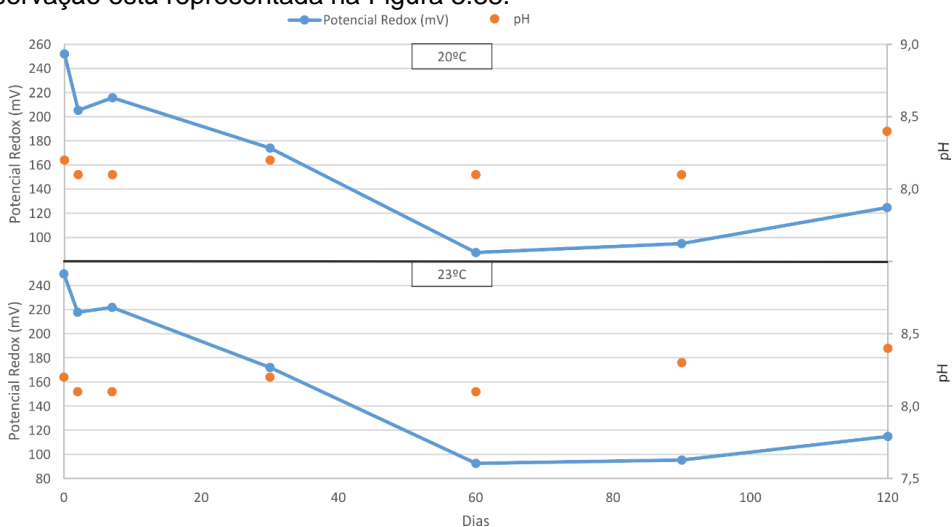


Figura 3.38 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D2

Da análise dos resultados apresentados para a dispersão D₂, verificou-se a influência da adição dos sistemas de conservação na variação do potencial redox.

Dispersão D₃ (Acrílica pura)

Sem sistema de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação está representada na Figura 3.39.

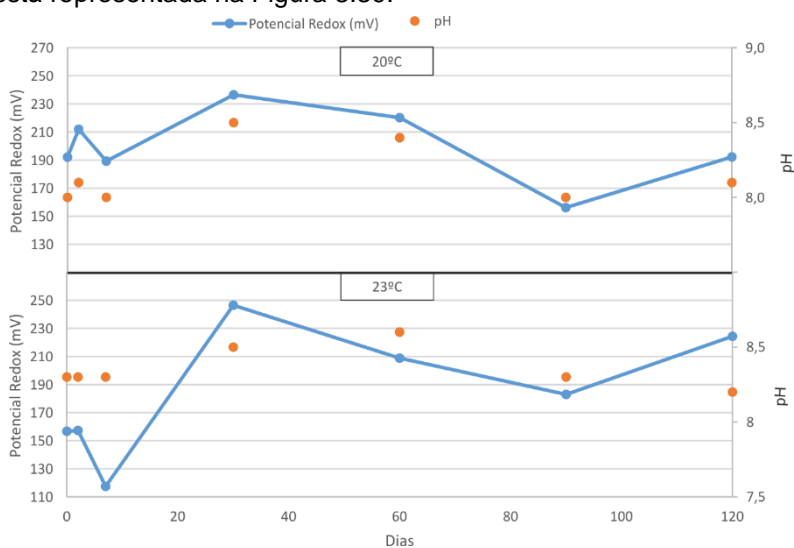


Figura 3.39 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo sem sistema de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D3

Com sistema de conservação 1

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 está representada na Figura 3.40.

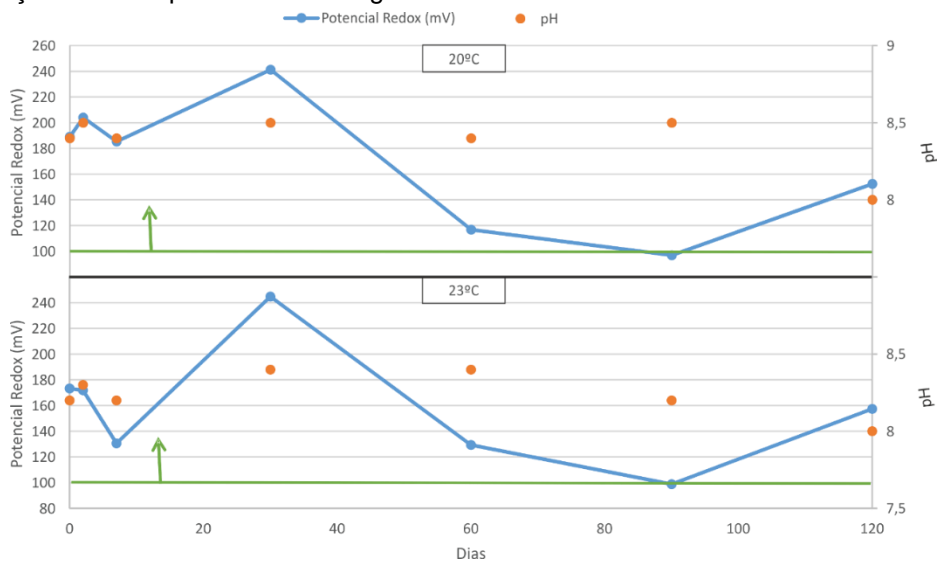


Figura 3.40 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 1 a 20 e a 23°C da dispersão D3

Com sistema de conservação 2

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 está representada na Figura 3.41.

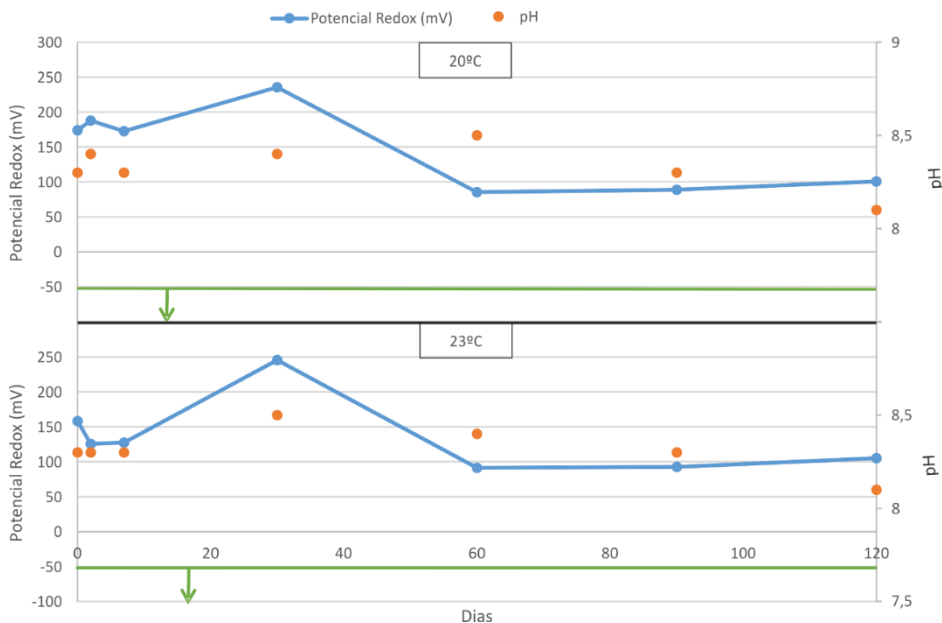


Figura 3.41 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo com sistema de conservação 2 a 20 e a 23°C da dispersão D3

Com os dois sistemas de conservação

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação está representada na Figura 3.42.

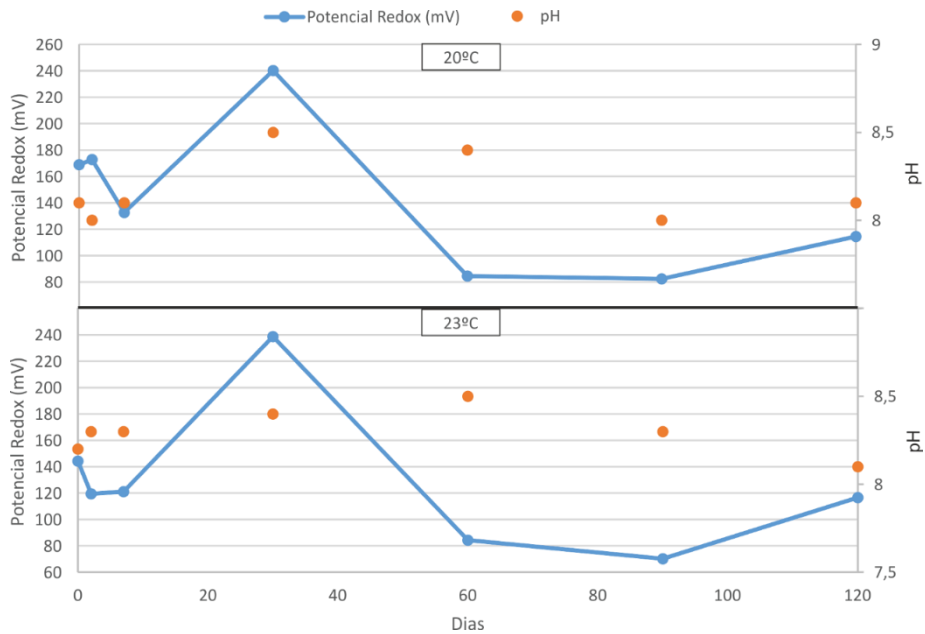


Figura 3.42 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com dois sistemas de conservação a 20 e a 23°C da dispersão D3

A análise dos resultados acima apresentados revela, que para a dispersão da família de polímeros acrílicos puros, o valor do pH ao longo do tempo do estudo, não apresenta variações significantes. Assim sendo a variação do potencial redox, não é devida à influência do pH.

Comparando os valores do potencial redox medidos ao longo do tempo nas quatro condições de estudo diferentes, concluímos que a variação segue a mesma tendência tanto a 20°C como a 23°C.

O sistema de conservação 1 é estável para todos os valores do potencial redox ao longo do tempo do estudo.

O sistema de conservação 2 é instável para todos os valores do potencial redox em todo o estudo nas duas temperaturas e verificou-se uma boa estabilidade do potencial redox a partir dos sessenta dias de estudo com a adição do sistema de conservação 2.

2. Influência da temperatura na variação do potencial redox

A segunda parte do trabalho consistiu no estudo do potencial redox e do pH apenas a 20°C, pois foi visto na primeira parte do trabalho que os valores do potencial redox seguem a mesma tendência para as duas temperaturas (20 e 23°C) com pouca diferença entre elas (a 23°C ligeiramente mais baixos). De toda a gama de produtos utilizados no primeiro passo, para este estudo escolheu-se um produto por gama, pois a análise dos resultados mostrou que o comportamento do potencial redox é semelhante dentro da cada gama.

Para cada uma das dispersões aquosas os valores do potencial redox e pH foram medidos, em condições de armazenamento na sala climatizada e na estufa a 50°C. O tempo de trabalho foi de 14 dias. Além do controlo do potencial redox e pH para as dispersões aquosas produzidas recentemente, com o objetivo de simular as variações da temperatura que o produto pode estar sujeito durante o transporte e armazenamento, a metodologia acima referida foi aplicada para as amostras de cada família após quatro meses de produção. As leituras foram efetuadas após termostatização das amostras a 20°C e avaliação visual do aspeto da mesma. A avaliação visual do aspeto das dispersões ao longo do tempo, nas condições descritas anteriormente não mostrou nenhuma alteração do produto.

Dispersão aquosa A (Homopolímero VAM)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.43.

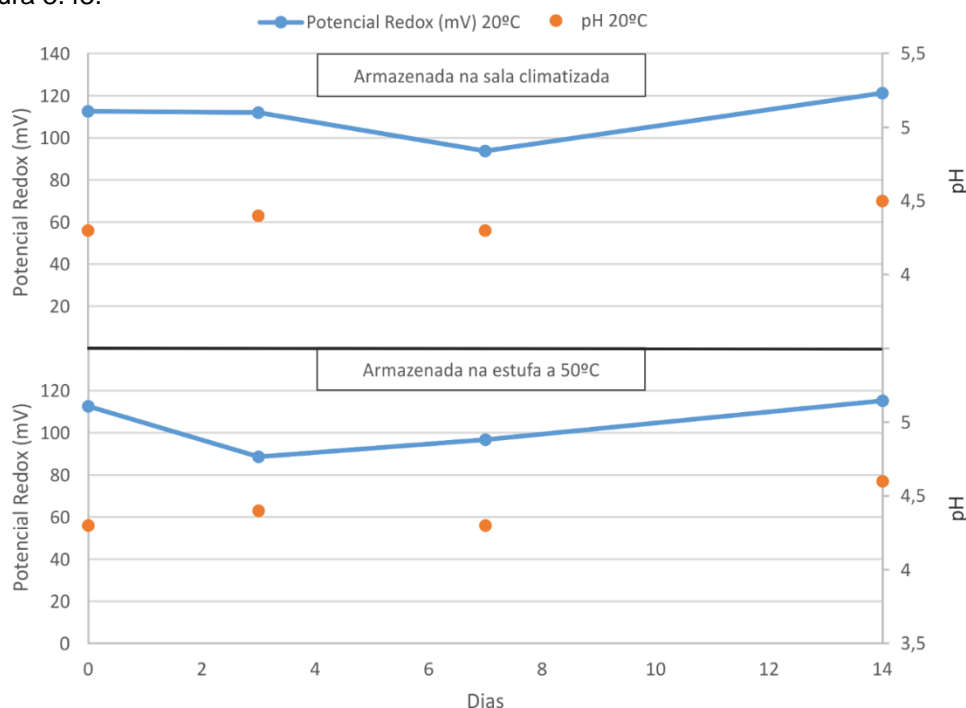


Figura 3.43 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão A produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

A influência da temperatura, 50°C, na variação dos valores do potencial redox como pode ser visto é mínima, seguindo a mesma tendência dos valores obtidos para amostra armazenada na sala climatizada.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.44.

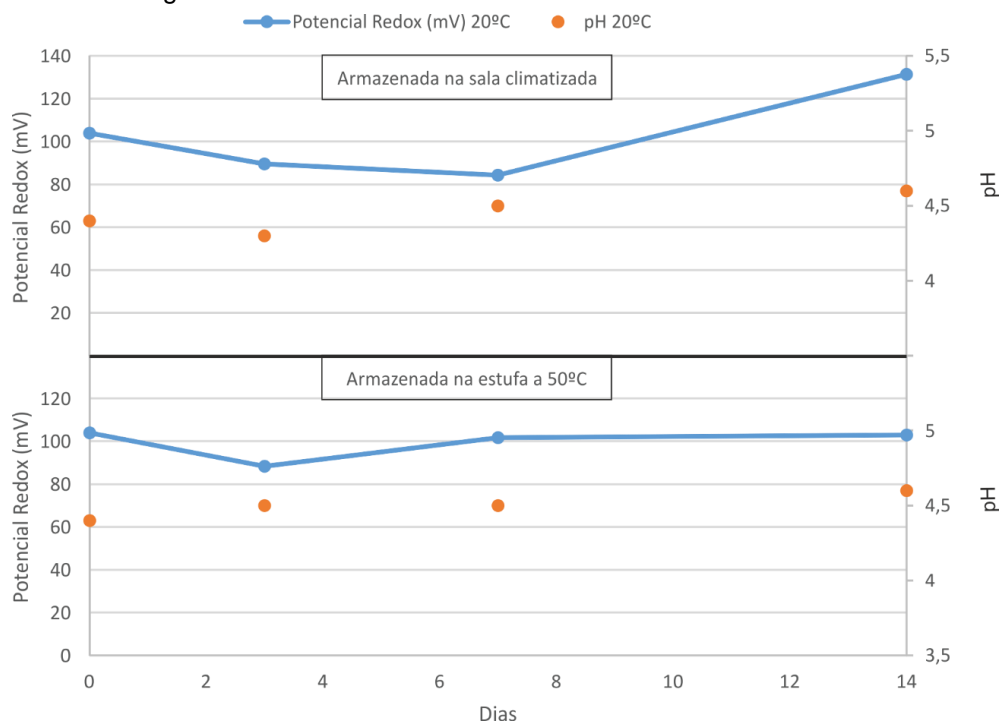


Figura 3.44 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão A produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

De seguida temos o controlo da variação do potencial redox da dispersão aquosa A produzida há quatro meses. Da análise dos resultados, como verificado anteriormente, os valores do potencial redox não são influenciados pela temperatura.

Podemos concluir que os valores do potencial redox da dispersão A, homopolímero VAM, não são influenciados pela variação da temperatura.

Dispersão aquosa B₁ (VAM/Veova)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.45.

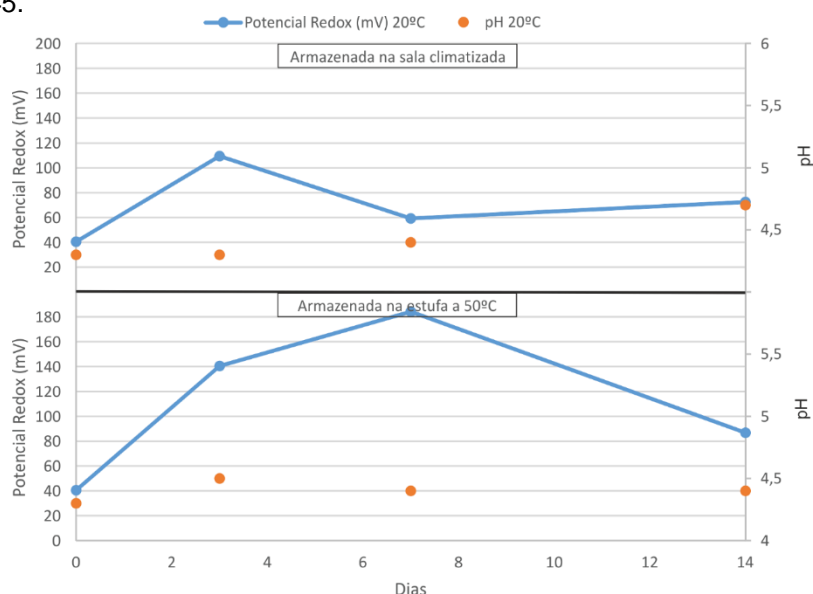


Figura 3.45 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão B1 produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Os gráficos representam a dispersão aquosa B₁ produzida recentemente. Os valores de potencial redox variam no meio do estudo com o armazenamento na estufa a 50°C, sendo ligeiramente superiores na dispersão armazenada na estufa a 50°C.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.46.

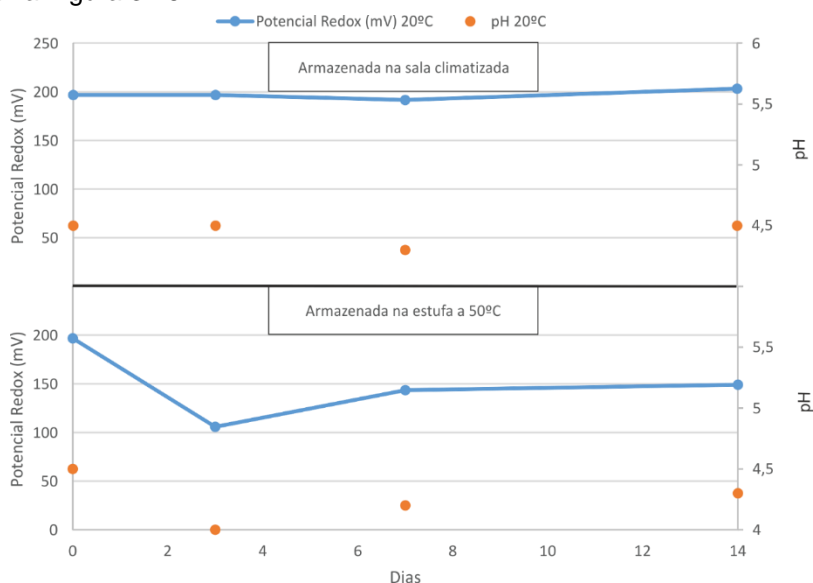


Figura 3.46 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão B1 produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Os gráficos anteriores mostram a variação do potencial redox para a dispersão aquosa B₁ produzida há quatro meses. Os seus valores de potencial redox apresentam diferenças quanto ao armazenamento na estufa a 50°C, são mais baixos nestas condições.

O comportamento para a amostra recente e para a amostra produzida há quatro meses, indica influência da temperatura na variação do potencial redox.

Dispersão aquosa C₃ (Estireno/acrílica)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.47.

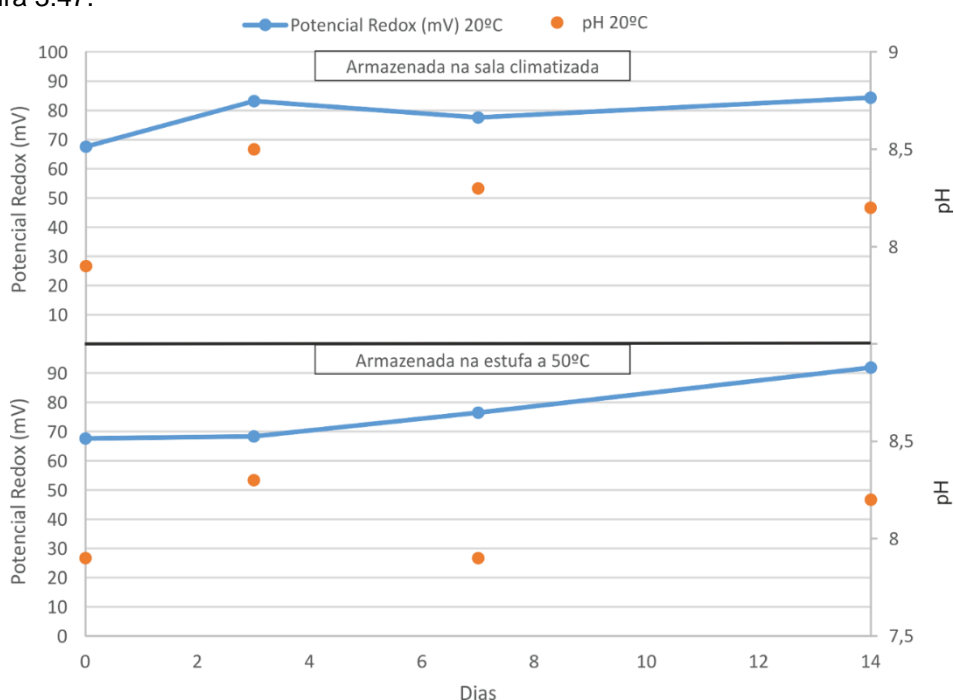


Figura 3.47 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão C₃ produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Os gráficos acima representados são relativos à dispersão aquosa C₃ produzida recentemente. Os valores do potencial redox para a dispersão que foi armazenada na sala climatizada como para a dispersão que foi armazenada na estufa a 50°C apresentam a mesma tendência, não existindo grandes diferenças com a temperatura de armazenagem.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.48.

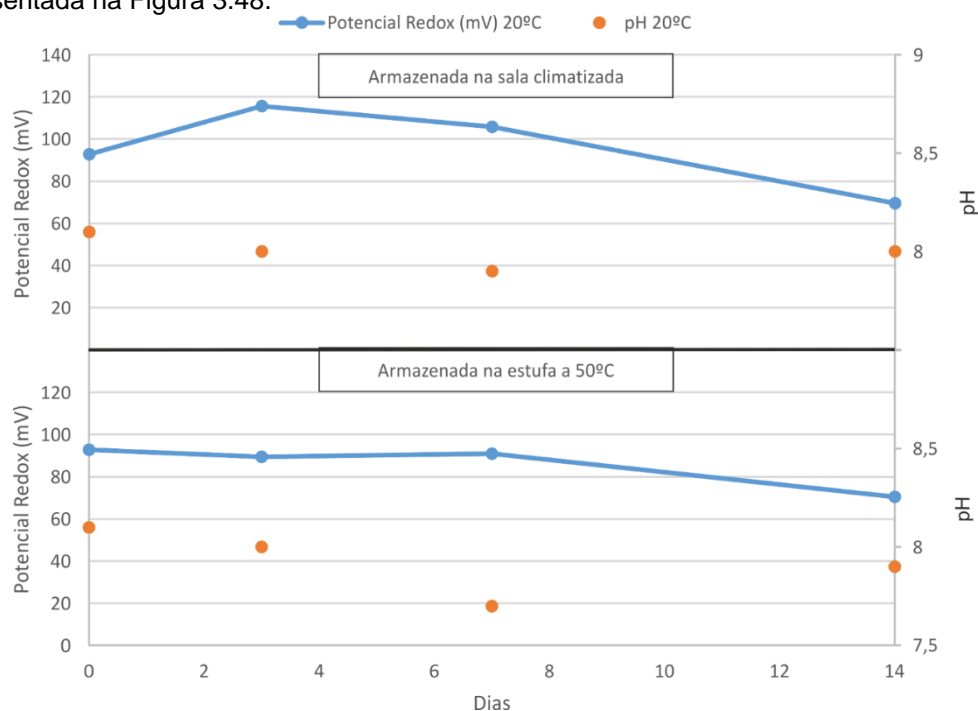


Figura 3.48 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão C3 produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Estes gráficos são relativos à dispersão aquosa C₃ produzida há quatro meses. Os valores do potencial redox no início do estudo são mais elevados na armazenagem na sala climatizada do que na armazenagem na estufa a 50°C, sendo no fim do estudo semelhantes.

As diferenças do valor do potencial redox no início pode se dever a pequenas diferenças da produção, contudo os valores seguem a mesma tendência.

Dispersão aquosa D₂ (Acrílica pura)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.49.

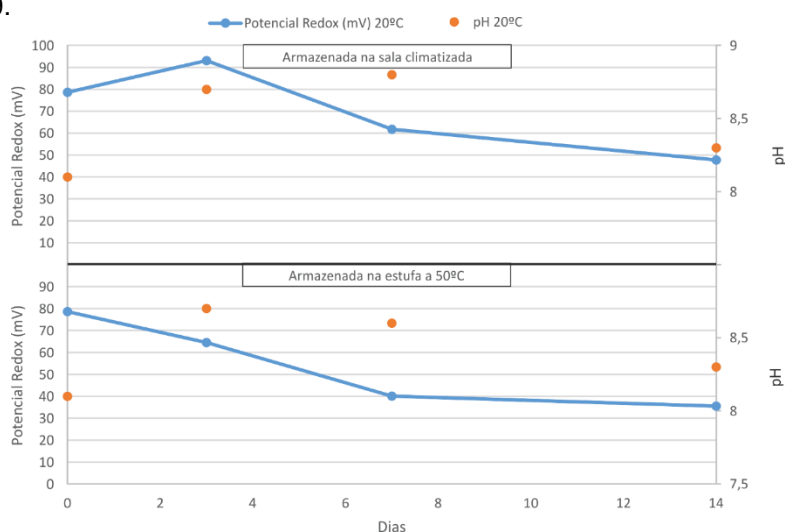


Figura 3.49 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão D₂ produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Os gráficos representam os valores do potencial redox e do pH ao longo do estudo da dispersão D₂ produzida recentemente, armazenada na sala climatizada e na estufa a 50°C. Os valores do potencial redox nas duas condições de armazenagem diferem ligeiramente, mas mantendo a mesma tendência.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C está representada na Figura 3.50.

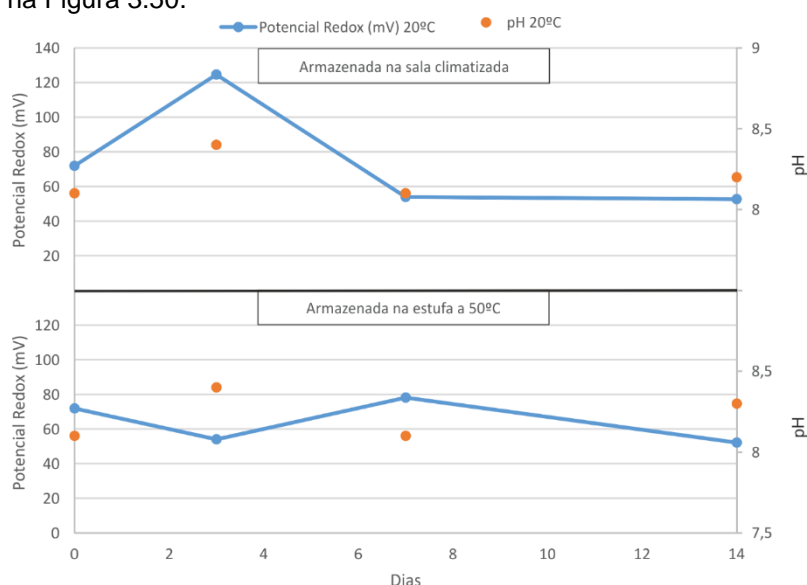


Figura 3.50 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo da dispersão D₂ produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa 50°C

Nestes gráficos estão representados os valores do potencial redox e do pH ao longo do tempo de estudo para a dispersão D₂ produzida há quatro meses, armazenada na sala climatizada e na estufa a 50°C. Tal como nos gráficos anteriores, os valores do potencial redox apresentam a mesma tendência.

3. Influência dos valores do potencial redox sobre as quantidades do sistema de conservação

A terceira parte do trabalho consistiu, com a ajuda de um laboratório externo, no estudo dos valores do potencial redox e do pH, verificando a influência dos mesmos na estabilidade do sistema de conservação (ppm). Para o efeito, as amostras das dispersões aquosas utilizadas no estudo e produzidas recentemente, foram enviadas para um laboratório externo, com objetivo do controlo das quantidades de conservação existente após adição do sistema de conservação, a medição do potencial redox, a medição do pH e o controlo microbiológico das mesmas. Com intuito de comparação dos valores do potencial redox e do pH, para as amostras estudadas neste subcapítulo, efetuou-se o controlo dessas características também no laboratório da Resiquímica.

Dispersão aquosa A (Homopolímero VAM)

A Tabela 3.1 corresponde aos valores da análise da dispersão aquosa A, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos, após adição do sistema de conservação.

Tabela 3.1 - Valores da análise da dispersão aquosa A, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos, após adição do sistema de conservação.

| | Sistema de conservação 1 (ppm) | Sistema de conservação 2 (ppm) | Potencial Redox (mV) | pH | Fungos | Leveduras | Bactérias |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------|--------|-----------|-----------|
| Condições iniciais | 25 | 160 | - | 3,5-5,5 | Isento | Isento | Isento |
| Laboratório externo | 31 | 136 | 93 | 4,0 | 0 | 0 | 0 |
| Resiquímica (valores iniciais) | - | - | 137 | 4,3 | - | - | - |
| Resiquímica (valores 1 mês) | - | - | 113 | 4,3 | - | - | - |

Comparando os valores fornecidos do laboratório externo com os nossos valores do potencial redox, a diferença de cerca de 32mV poderá ser devido à repetibilidade, reprodutibilidade, $\pm 10\text{mV}$ do desvio padrão, mas principalmente da diferença do tempo entre as medições dos dois laboratórios.

O conservante 1 é estável a valores de potencial redox superiores a 100mV, enquanto o sistema de conservação 2 é estável a valores de potencial redox abaixo de -50mV. Da análise resulta que o sistema de conservação 1 quanto à quantidade (ppm) não se degrada e o sistema de conservação 2 sofre degradação, pois, como referido, a valores positivos de potencial redox, este se encontra instável. Contudo, a análise microbiológica revela que a dispersão A encontra-se isenta de microrganismos, sendo propriamente conservada.

Dispersão aquosa B₁ (VAM/Veova)

A Tabela 3.2 corresponde aos valores da análise da dispersão aquosa B₁ quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

Tabela 3.2 - Valores da análise da dispersão aquosa B₁ quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

| | Sistema de conservação 1 (ppm) | Sistema de conservação 2 (ppm) | Potencial Redox (mV) | pH | Fungos | Leveduras | Bactérias |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----|--------|-----------|-----------|
| Condições iniciais | 25 | 300 | - | 4-6 | Isento | Isento | Isento |
| Laboratório externo | 6 | 150 | 171 | 4,6 | 0 | 0 | 0 |
| Resiquímica (valores iniciais) | - | - | 8 | 4,3 | - | - | - |
| Resiquímica (valores 1 mês) | - | - | 219 | 4,3 | - | - | - |

A análise dos resultados mostra a diferença de 48mV, para a medição de trinta dias, entre os valores do potencial redox. Os resultados confirmam a degradação do sistema de conservação 1, pois ao valor do potencial redox inicial o sistema de conservação 1 é instável, degradando-se. Existe também uma degradação do sistema de conservação 2, pois os valores do potencial redox são superiores a 100mV, e para estes valores o sistema 2 é instável, contudo amostra B1 também encontra-se bem conservada.

Dispersão aquosa C₃ (Estireno/acrílica)

A Tabela 3.3 corresponde aos valores da análise da dispersão aquosa C₃, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

Tabela 3.3 - Valores da análise da dispersão aquosa C₃, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

| | Sistema de conservação 1 (ppm) | Sistema de conservação 2 (ppm) | Potencial Redox (mV) | pH | Fungos | Leveduras | Bactérias |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-------|--------|-----------|-----------|
| Condições iniciais | 25 | 160 | - | 7,5-9 | Isento | Isento | Isento |
| Laboratório externo | 21 | 44 | 164 | 8,3 | 0 | 0 | 0 |
| Resiquímica (valores iniciais) | - | - | 143 | 8,0 | - | - | - |
| Resiquímica (valores 1 mês) | - | - | 166 | 8,0 | - | - | - |

Os valores do potencial redox dos dois laboratórios, encontrarem-se em concordância com as quantidades (ppm) dos sistemas de conservação 1 e 2, pois a valores de potencial redox superiores a 100mV o sistema de conservação 1 é estável e o sistema de conservação 2 instável. Desta forma a quantidade (ppm) do sistema de conservação 1 mantém-se e o sistema de conservação 2 sofre uma certa degradação.

Os valores do potencial redox dos dois laboratórios para a dispersão C₃, da família das dispersões estireno/acrílicas, revelam condições inapropriadas para o sistema de conservação 2, facto demonstrado pela diminuição em 116ppm. Para o sistema de conservação 1, os valores do potencial redox são apropriados, como demonstrado na tabela.

Dispersão aquosa D₂ (Acrílica pura)

A Tabela 3.4 corresponde aos valores da análise da dispersão aquosa D₂, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

Tabela 3.4 - Valores da análise da dispersão aquosa D₂, quanto às quantidades em ppm dos sistemas de conservação utilizados, o potencial redox, o pH, e os microrganismos.

| | Sistema de conservação 1 (ppm) | Sistema de conservação 2 (ppm) | Potencial Redox (mV) | pH | Fungos | Leveduras | Bactérias |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-------|--------|-----------|-----------|
| Condições iniciais | 25 | 160 | - | 7,5-9 | Isento | Isento | Isento |
| Laboratório externo | 26 | 111 | 151 | 8,4 | 0 | 0 | 0 |
| Resiquímica (valores iniciais) | - | - | 250 | 8,2 | - | - | - |
| Resiquímica (valores 1 mês) | - | - | 172 | 8,2 | - | - | - |

Os valores do potencial redox dos dois laboratórios, encontrarem-se em concordância com as quantidades (ppm) dos sistemas de conservação 1 e 2, pois a valores de potencial redox superiores a 100mV o sistema de conservação 1 é estável e o sistema de conservação 2 instável. Desta forma a quantidade (ppm) do sistema de conservação 1 mantém-se e o sistema de conservação 2 sofre uma degradação de 30%.

Os valores do potencial redox dos dois laboratórios para a dispersão D₂, da família das dispersões acrílicas puras, revelam condições inapropriadas para o sistema de conservação 2, facto demonstrado pela diminuição em 49ppm. Para o sistema de conservação 1, os valores do potencial redox são apropriados, como demonstrado na tabela.

Com a ajuda dos relatórios do laboratório externo, verificamos se as dispersões estão bem conservadas e qual é a quantidade do sistema de conservação que ainda existe. O controlo microbiológico das quatro dispersões estudadas revelou que apesar das alterações ocorridas nas quantidades dos conservantes, as mesmas encontram-se livres de microrganismos. Quanto à quantidade do sistema de conservação 1, a dispersão VAM/Veova sofre maior degradação, enquanto nas restantes três dispersões a quantidade do sistema de conservação 1 se mantém. No que diz respeito ao sistema de conservação 2, a dispersão que

sofre maior degradação é a dispersão estireno/acrílica, onde a perda é de três quartos da quantidade, e a dispersão VAM/Veova onde a perda é de metade.

4. Influência do pH na variação do potencial redox

A quarta parte do trabalho consistiu no estudo dos valores do potencial redox e do pH apenas a 20°C, pois foi visto na primeira parte do trabalho que a temperatura não tem grande influência nos valores do potencial redox, ao longo do tempo. As dispersões utilizadas foram uma de cada gama de produtos. Com objetivo de verificar a influência do pH no valor do potencial redox, para cada dispersão aquosa de cada família em estudo, adicionamos reguladores de pH e controlamos ao longo do tempo e com variação da temperatura o potencial redox da amostra com e sem acerto do pH. Para cada uma das dispersões aquosas estes valores foram medidos com estas armazenadas na sala climatizada e na estufa a 50°C. Além disso foi medido o potencial redox e o pH em dispersões aquosas de cada gama produzidas recentemente e com quatro meses de produção. O tempo de trabalho foi de 14 dias.

Dispersão aquosa A (Homopolímero VAM)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida recentemente está representada na Figura 3.51.

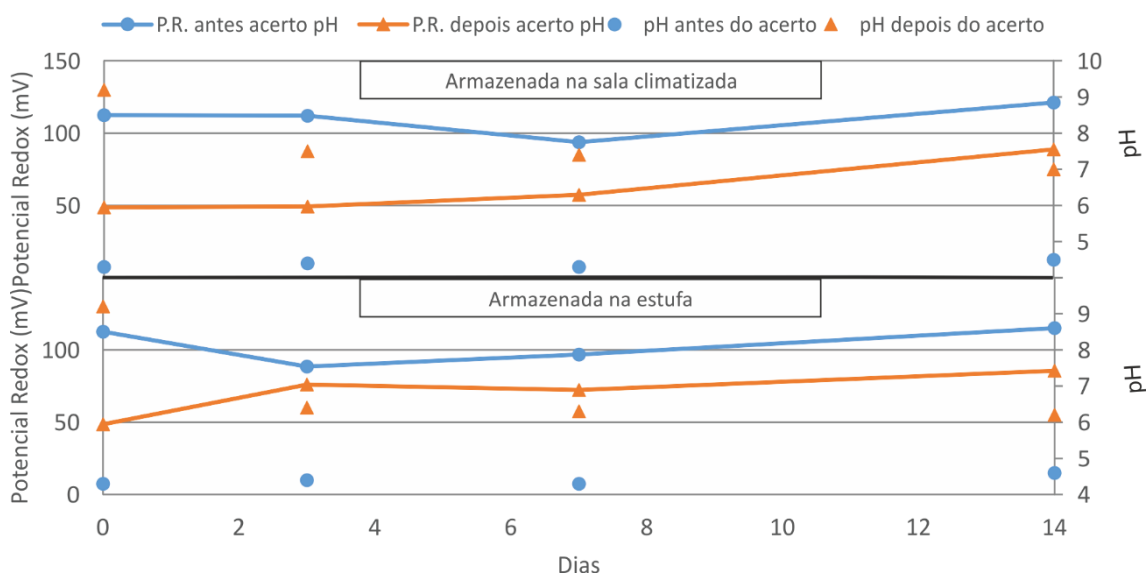


Figura 3.51 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão A produzida recentemente

A análise dos resultados revela que os valores do potencial redox com o acerto do pH são sempre inferiores aos valores antes do acerto do pH. Verifica-se uma ligeira influência da temperatura na variação do potencial redox para a amostra com acerto do pH, no meio do estudo, contudo a tendência da variação é semelhante.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida há quatro meses está representada na Figura 3.52.

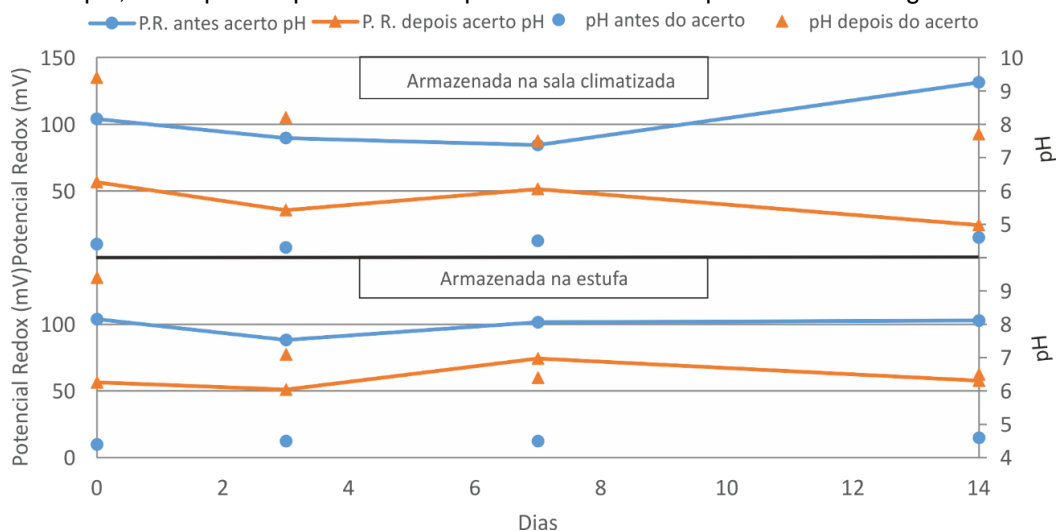


Figura 3.52 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida há quatro meses

Analisando da mesma forma que anteriormente os valores do potencial redox com o acerto do pH são sempre inferiores aos valores do potencial redox antes do acerto do pH.

Para a dispersão aquosa da família homopolímero VAM, tanto produzida recentemente como com quatro meses de produção, os valores do potencial redox depois do acerto do pH baixam, desta forma pode-se dizer que os valores altos do pH influenciam o potencial redox.

Dispersão aquosa B₁ (VAM/Veova)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida recentemente está representada na Figura 3.53.

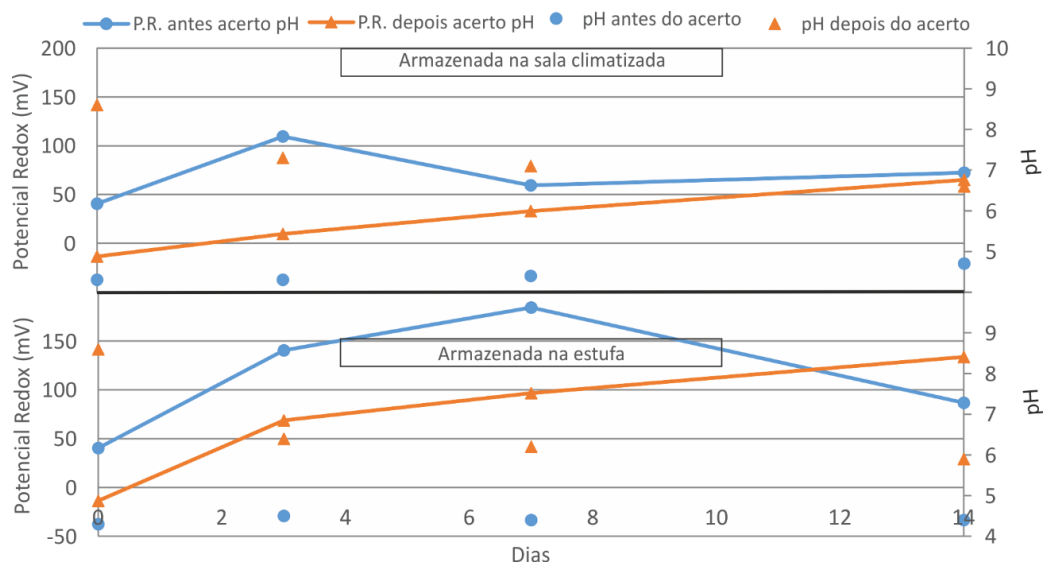


Figura 3.53 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão B₁ produzida recentemente

A análise dos resultados revela que os valores do potencial redox com o acerto do pH são inferiores aos valores antes do acerto do pH. Os valores do potencial redox ao longo do tempo após o acerto do pH vão aumentando tanto no armazenamento na sala climatizada como na estufa a 50°C.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida há quatro meses está representada na Figura 3.54.

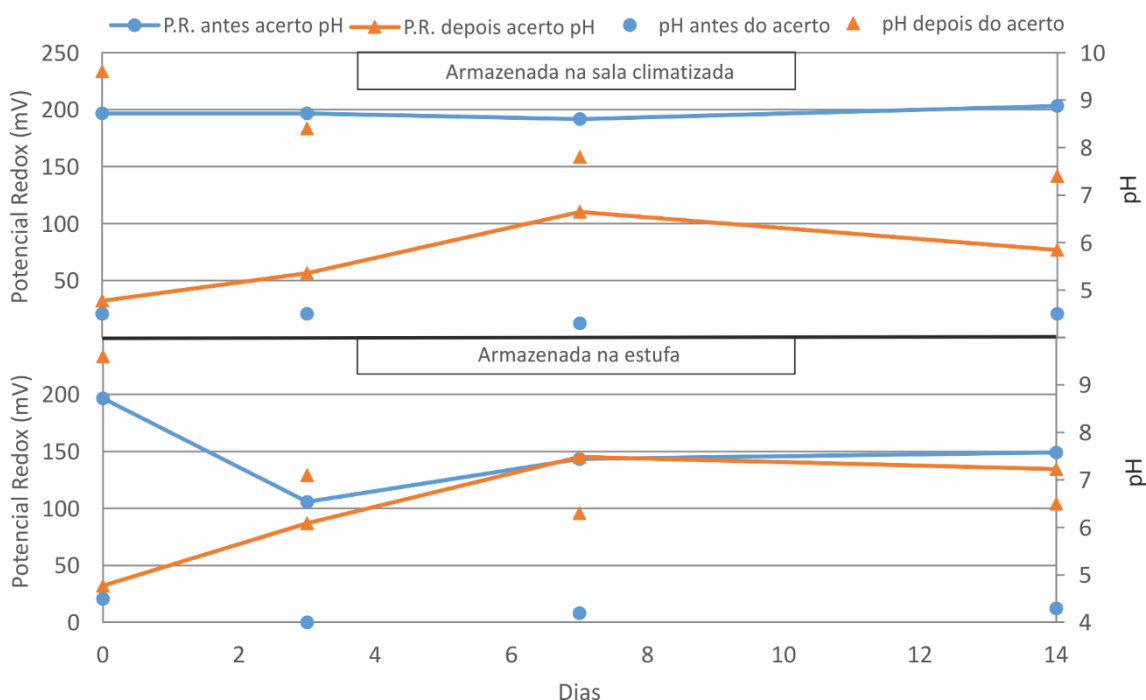


Figura 3.54 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão B1 produzida há quatro meses

Analisando da mesma forma que anteriormente os valores do potencial redox com o acerto do pH são sempre inferiores aos valores do potencial redox antes do acerto do pH.

Verifica-se uma ligeira influência da temperatura na variação do potencial redox para a amostra sem acerto do pH, e a estabilidade do pH ao longo do estudo.

Para a dispersão aquosa B₁ da família VAM/Veova tanto produzida recentemente como com quatro meses de produção os valores do potencial redox depois do acerto do pH são inferiores. Nesta dispersão o efeito do ajuste do pH é muito visível, em que para valores altos do pH os valores do potencial redox baixam muito.

Dispersão aquosa C₃ (Estireno/acrílica)

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida recentemente está representada na Figura 3.55.

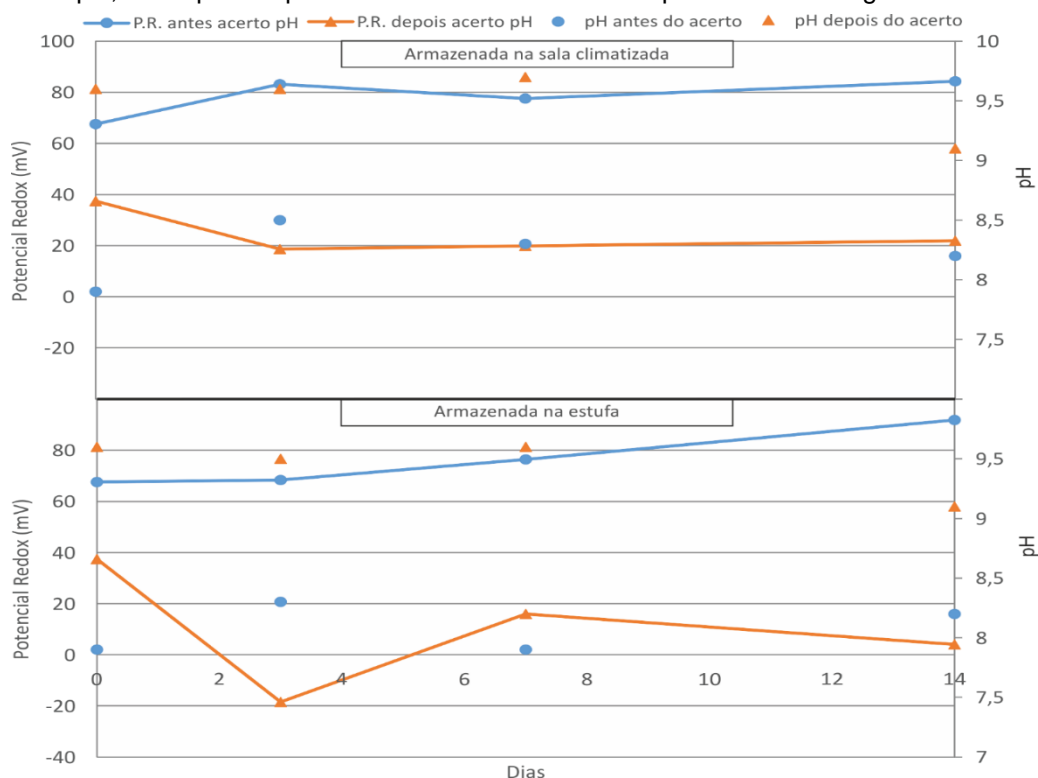


Figura 3.55 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão C₃ produzida recentemente

A análise dos resultados revela que os valores do potencial redox com o acerto do pH são inferiores aos valores antes do acerto do pH ao longo do tempo nas duas condições de estudo. Enquanto os valores do potencial redox após o acerto do pH vão diminuindo, sendo inferiores no armazenamento na estufa a 50°C, os valores do potencial redox da dispersão C₃ antes do acerto do pH seguem a mesma tendência.

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida há quatro meses está representada na Figura 3.56.

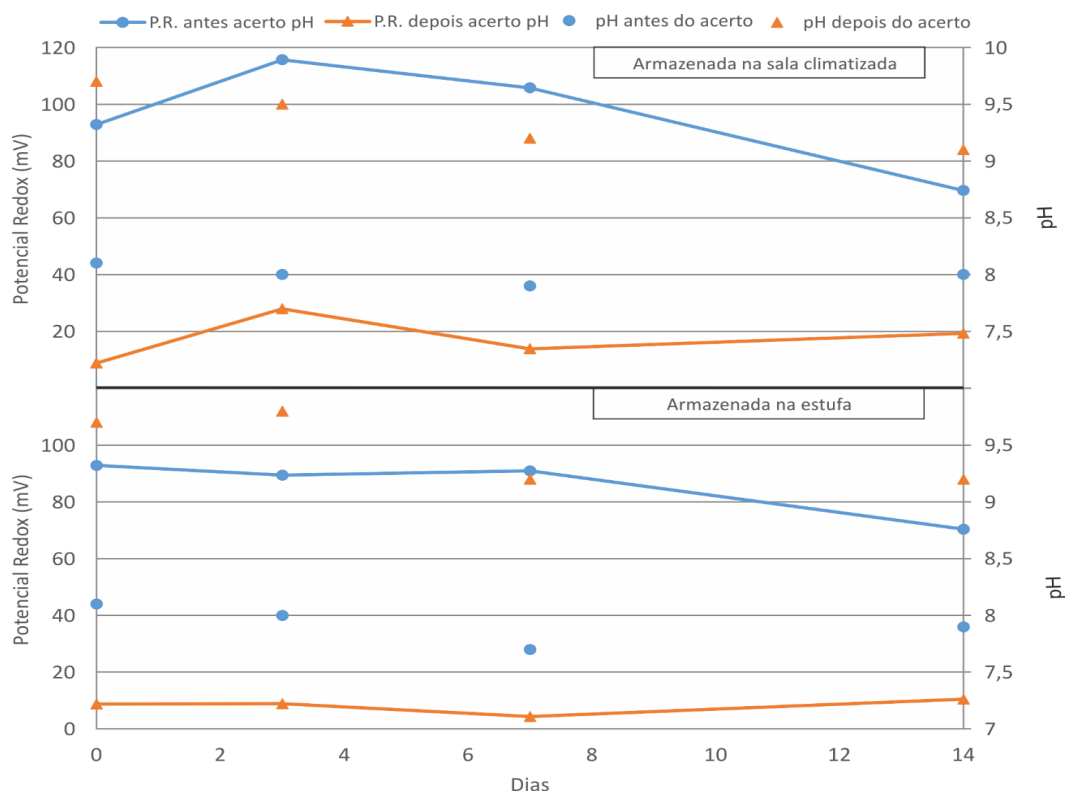


Figura 3.56 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão C3 produzida há quatro meses

A análise dos resultados acima apresentados, revela que para a dispersão da família estireno/acrílica os valores do potencial redox com o acerto do pH são sempre inferiores aos valores do potencial redox antes do acerto do pH.

Para a dispersão aquosa C₃ tanto produzida recentemente como com quatro meses de produção os valores do potencial redox depois do acerto do pH são inferiores e os seus valores são mais elevados no armazenamento na sala climatizada. Os valores do potencial redox antes do acerto do pH são mais elevados depois de quatro meses de produção que a dispersão produzida recentemente.

Dispersão aquosa D₂ (Acrílica pura)

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida recentemente está representada na Figura 3.57.

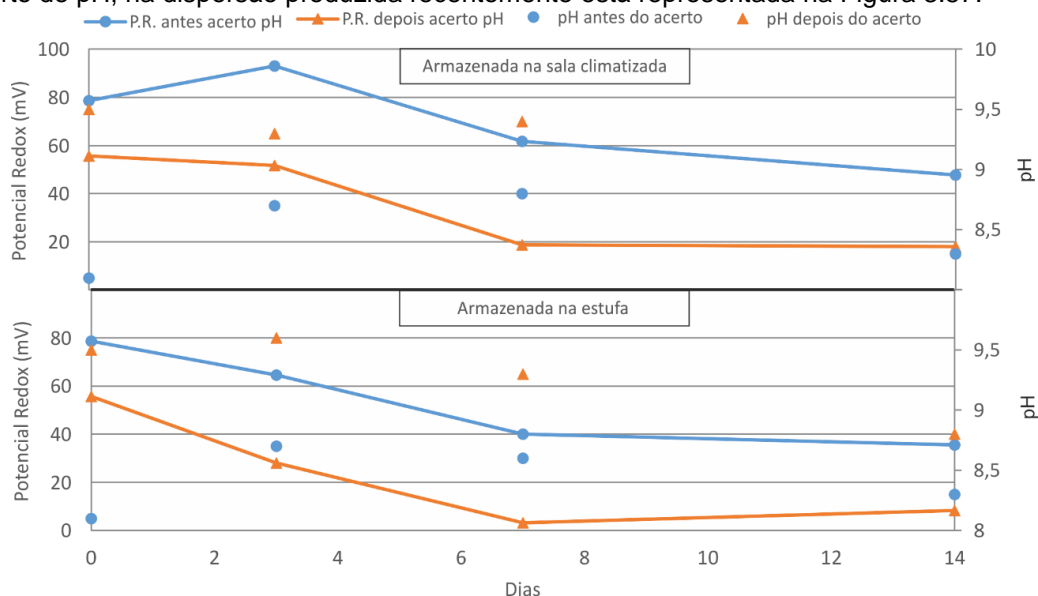


Figura 3.57 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão D2 produzida recentemente

A análise dos resultados revela que os valores do potencial redox com o acerto do pH são inferiores aos valores antes do acerto do pH. Os valores do potencial redox antes do acerto do pH vão diminuindo, tanto no armazenamento na sala climatizada como na estufa a 50°C, sendo inferiores nas condições da influência de alta temperatura (50°C).

A variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão produzida há quatro meses está representada na Figura 3.58.

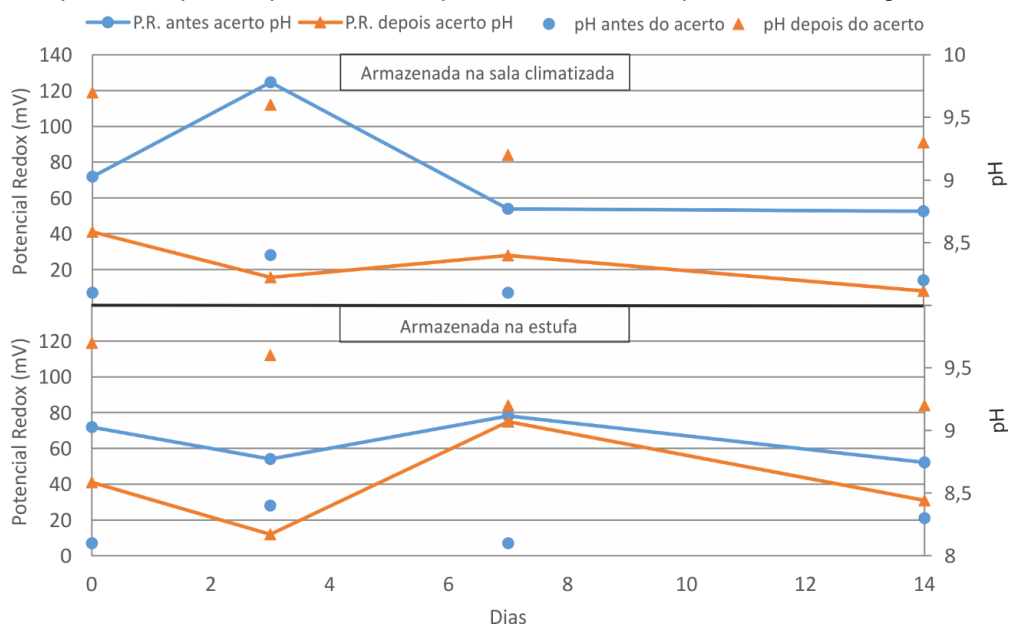


Figura 3.58 - Variação do potencial redox e controle do pH ao longo do tempo, antes e depois do acerto de pH, na dispersão D2 produzida há quatro meses

A análise dos resultados acima apresentados, revela que para a dispersão da família acrílicos puros, os valores do potencial redox com o acerto do pH são sempre inferiores aos valores do potencial redox antes do acerto do pH. Para a dispersão aquosa D₂ acrílica pura tanto produzida recentemente como com quatro meses de produção os valores do potencial redox depois do acerto do pH são inferiores. Para a dispersão produzida recentemente os valores de potencial redox são ligeiramente mais elevados no armazenamento na sala climatizada, no caso da dispersão produzida há quatro meses encontra-se o oposto. Os valores do potencial redox antes do acerto do pH são inferiores armazenados na estufa a 50°C comparado com o armazenamento na sala climatizada.

Para todas as dispersões, verificou-se que a alteração do pH influencia a variação dos valores do potencial redox. Com a subida do valor do pH, o valor do potencial redox baixa, efeito verificado durante o estudo em ambas as condições da temperatura. O efeito da alteração do pH é muito visível na dispersão B₁ da família VAM/Veova.

5. Influência dos sistemas redox na variação do potencial redox

A quinta parte do trabalho consistiu na análise da variação do potencial redox com a adição do sistema redox. Para o efeito, foram escolhidas duas das dispersões utilizadas durante o trabalho, uma da família VAM/Veova (B₁) e outra da família acrílicas puras (D₂). Na escolha do sistema redox a adicionar, teve-se em conta os valores de potencial redox que cada dispersão apresentava. Um outro fator que foi controlado foi o nível de monómero livre residual, antes e após adição dos sistemas acima referidos.

Dispersão aquosa B₁ (VAM/Veova)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem adição do sistema de redox 1 está representada na Figura 3.59.

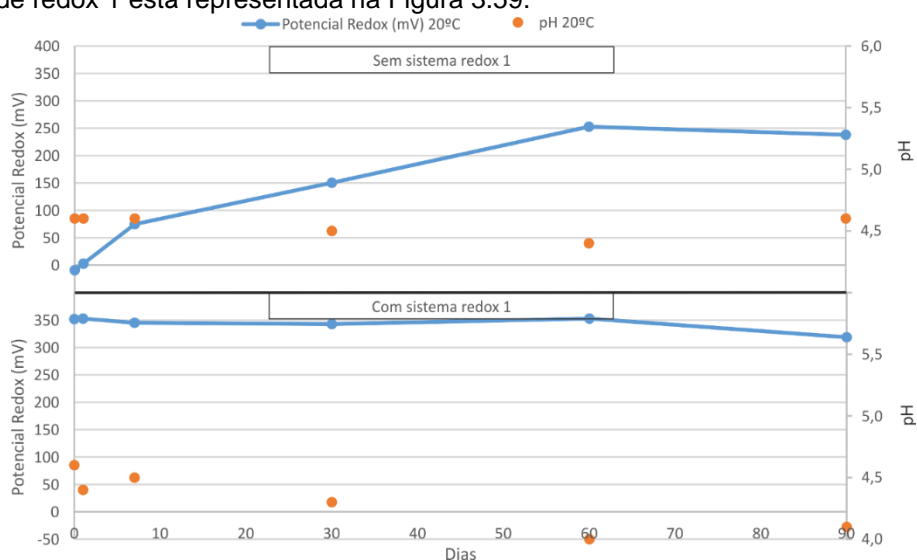


Figura 3. 59 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem adição do sistema de redox 1 da dispersão B1

Com a adição do sistema redox 1, pode-se verificar que os valores do potencial redox da dispersão B₁ sobem, esse sistema comporta-se como um forte oxidante.

Da comparação dos valores iniciais do potencial redox para a dispersão B₁, antes e após adição, concluímos que o sistema redox 1 cria valores de potencial redox adequados para a estabilidade do sistema de conservação 1.

A Tabela 3.5 corresponde ao monómero residual livre que existe na dispersão com e sem sistema redox 1.

Tabela 3.5 - Monómero residual livre que existe na dispersão B1 com e sem sistema redox 1

| Monómero Livre Residual | Sem sistema redox 1 | Com sistema redox 1 |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|
| Monómero 1 | 0,0804% | 0,0002% |
| Monómero 2 | 0,0156% | Abaixo de limites de quantificação |

Da Tabela 3.5 verifica-se que, a adição do sistema redox 1 é muito eficaz na redução do monómero residual livre.

Dispersão aquosa D₂ (acrílica pura)

A variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem sistema de redox 2 está representada na Figura 3.60.

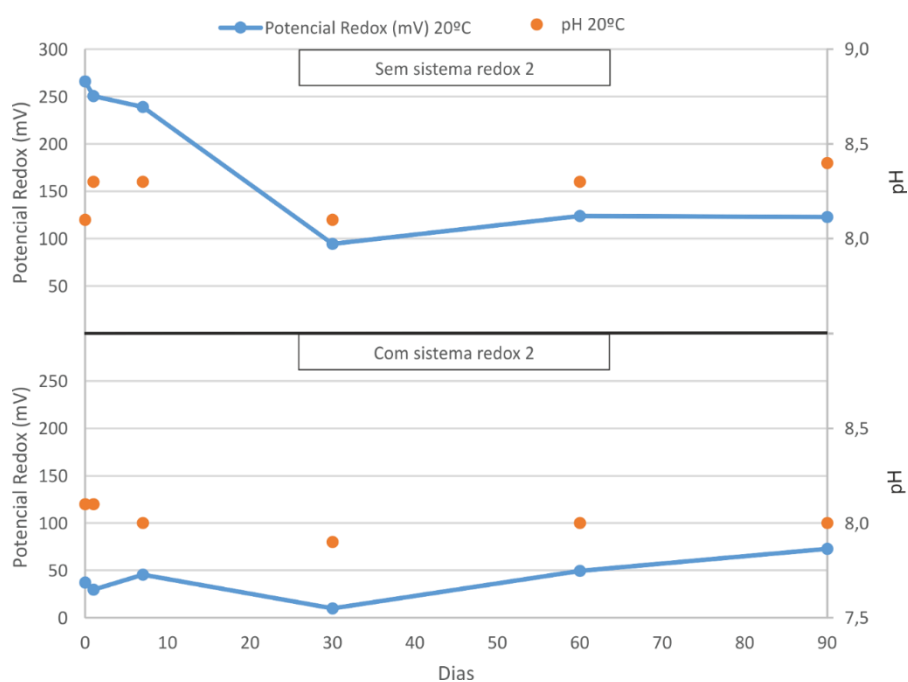


Figura 3.60 - Variação do potencial redox e controlo do pH ao longo do tempo com e sem sistema de redox 2 da dispersão D2

Com a adição do sistema redox 2 os valores do potencial redox da dispersão D₂, vão diminuindo, este sistema comporta-se como um redutor. A análise da variação do potencial redox ao longo do tempo, com e sem sistema redox 2, revela uma estabilização dos valores do mesmo após 60 dias de estudo.

O valor do pH nas duas condições de trabalho não sofrem alterações significativas, que poderiam influenciar a variação do potencial redox.

Da comparação dos valores iniciais do potencial redox, para a dispersão D₂ antes e após adição, concluímos que o sistema redox 2, cria valores de potencial redox adequados para a estabilidade do sistema de conservação 2, pois o sistema de conservação 2 é estável para valores de potencial redox -50mV.

A Tabela 3.6 corresponde ao monómero residual livre presente na dispersão com e sem sistema redox 2.

Tabela 3.6 - ao monómero residual livre presente na dispersão D2 com e sem sistema redox 2

| Monómero Livre Residual | Sem sistema redox 2 | Com sistema redox 2 |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| Monómero A | 0,0107% | 0,0080% |
| Monómero B | 0,0101% | 0,0032% |
| Monómero C | 0,0182% | 0,0173% |

Da Tabela 3.6 verifica-se que, a adição do sistema redox 2 é muito eficaz na redução do monómero residual livre.

6. Controlo microbiológico das dispersões aquosas estudadas

A sexta e última parte do trabalho consistiu na verificação do estado de conservação das quatro dispersões aquosas de cada família, através do controlo microbiológico. Esse teste foi realizado com as amostras armazenadas na sala de temperatura e humidade controladas, e com as amostras sujeitas anteriormente a alta temperatura (50°C).

O teste microbiológico foi realizado para um período de uma semana na estufa a 30°C, controlando-se diariamente o desenvolvimento das bactérias, leveduras e fungos. Pode ser visualizado na Figura 3.61, Figura 3.62, Figura 3.63 e Figura 3.64.

A análise dos resultados revelou que os produtos estudados, tanto os armazenados em condições de temperatura e humidade controladas como os produtos sujeitos a altas temperaturas estão bem preservados pois ao fim de uma semana do controlo microbiológico, estão isentos de contaminação. Esse facto vai ao encontro da não existência de variação na cor, odor ou aspeto das amostras durante todo o período do estudo.

Amostras armazenadas na sala climatizada

Bactérias:

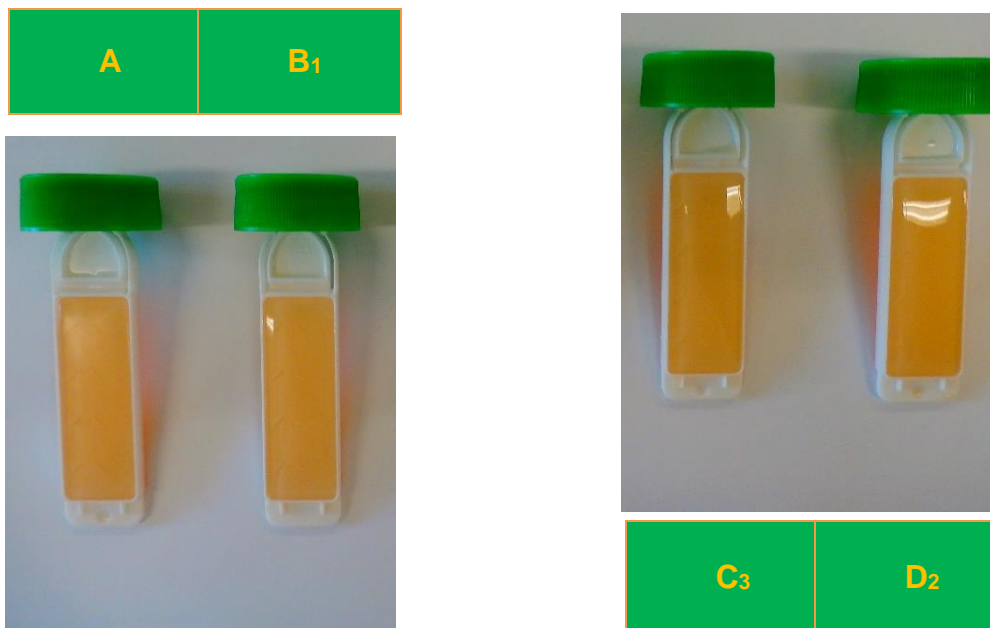


Figura 3.61 - Teste microbiológico de bactérias, feito às amostras armazenadas na sala climatizada

Amostras armazenadas na sala climatizada

Leveduras e fungos:

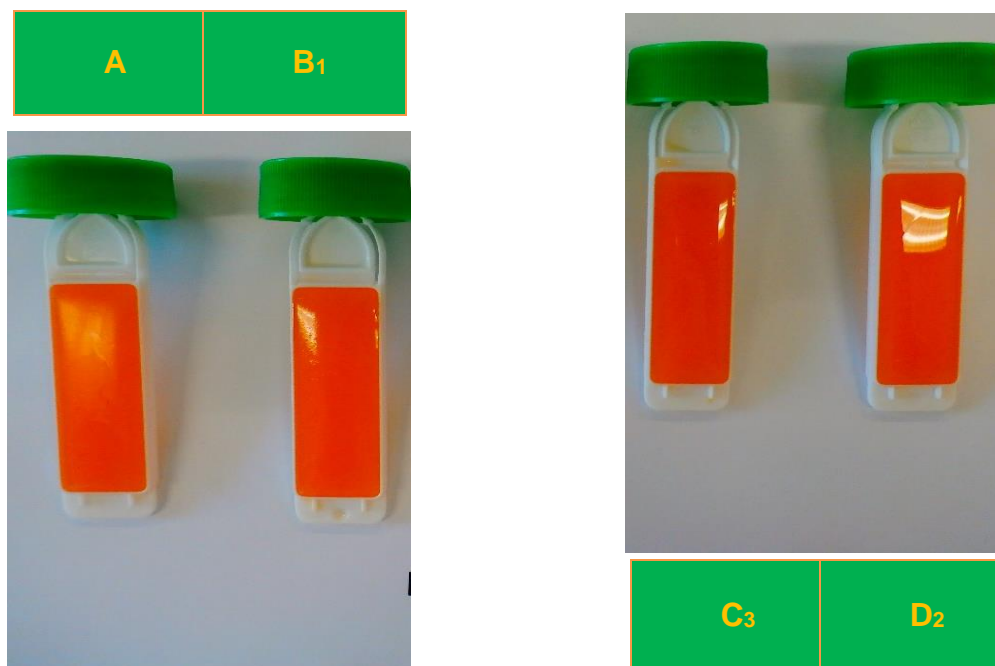


Figura 3.62 - Teste microbiológico de leveduras e fungos, feito às amostras armazenadas na sala climatizada

Armazenadas na estufa a 50°C

Bactérias:

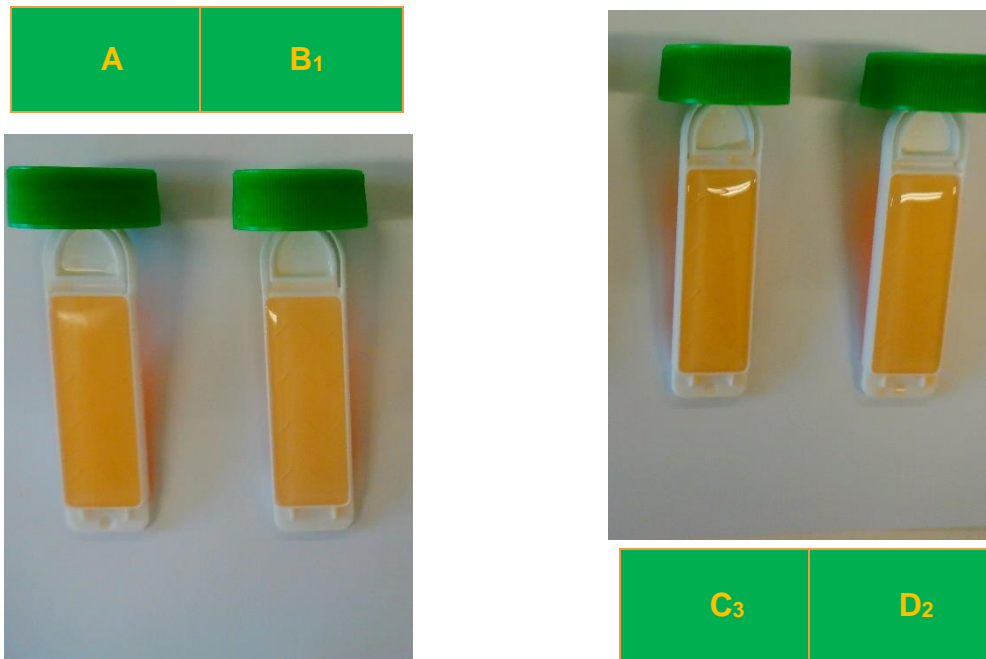


Figura 3.63 - Teste microbiológico de bactérias, feito às amostras armazenadas na estufa a 50°C

Armazenadas na estufa a 50°C

Leveduras e fungos:

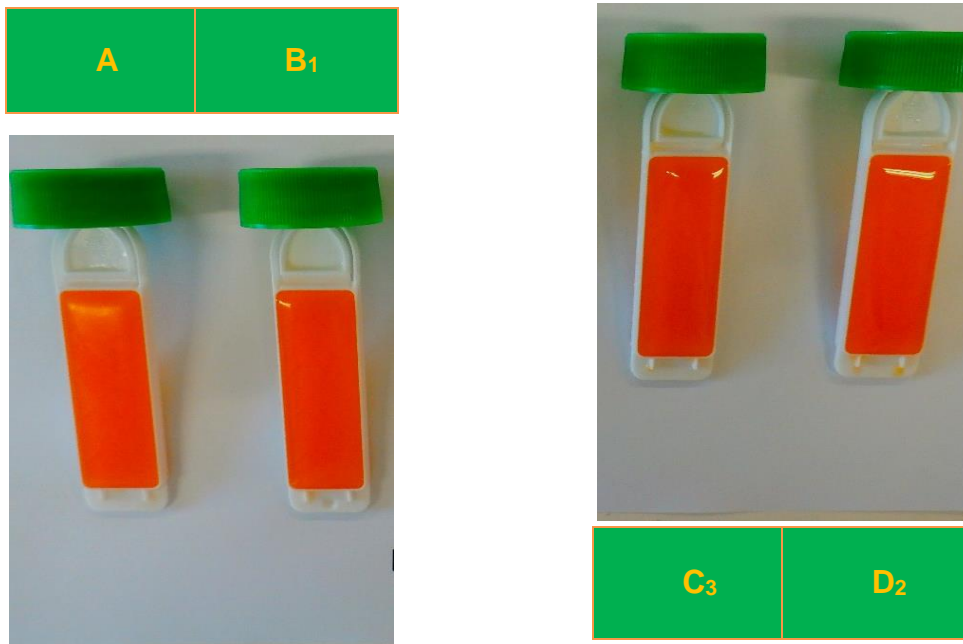


Figura 3.64 - Teste microbiológico de leveduras e fungos, feito às amostras armazenadas na estufa a 50°C

4.

Conclusões

Esta dissertação teve como objetivo o estudo do potencial redox ao longo do tempo, com a influência da temperatura, do pH e a influência dos sistemas redox, bem como as quantidades do sistema de conservação. Além disso, também se analisou o controlo microbiológico das dispersões aquosas estudadas.

Concluiu-se que a variação dos valores do potencial redox medidos ao longo do tempo para todas as dispersões aquosas estudadas, de gamas homopolímero VAM, VAM/Veova, estireno/acrílicas e acrílicas puras, seguem a mesma tendência tanto a 20°C como a 23°C, com pouca diferença entre elas (a 23°C ligeiramente mais baixos). Concluiu-se também que a adição dos sistemas de conservação, tanto individuais como em conjunto, não influenciam a variação do potencial redox. O sistema de conservação 1 é estável para todos os valores do potencial redox ao longo do tempo de estudo e o sistema de conservação 2 é instável para todos os valores do potencial redox em todo o estudo nas duas temperaturas. O valor do pH ao longo do tempo do estudo, não apresenta variações significantes, assim sendo a variação do potencial redox não se deve à influência do pH.

Podemos concluir que os valores do potencial redox da dispersão A, homopolímero VAM, não são influenciados pela variação da temperatura, tanto armazenada na sala climatizada como na estufa a 50°C.

No caso da dispersão B₁ produzida há quatro meses, os seus valores de potencial redox apresentam diferenças quanto ao armazenamento na estufa a 50°C, são mais baixos nestas condições. O comportamento para a amostra recente e para a amostra produzida há quatro meses, indica influência da temperatura na variação do potencial redox.

Para as dispersões C₃ estireno/acrílica, e D₂ acrílica pura, tanto produzidas recentemente como produzidas há quatro meses, os valores do potencial redox apresentam a mesma tendência, mesmo com influência de alta temperatura (50°C).

Com a ajuda dos relatórios do laboratório externo, verificou-se que as dispersões estavam bem conservadas e qual a quantidade do sistema de conservação que ainda existia. O controlo microbiológico das quatro dispersões estudadas revelou que apesar das alterações ocorridas nas quantidades dos conservantes, as mesmas encontram-se livres de microrganismos. Quanto à quantidade do sistema de conservação 1, a dispersão VAM/Veova sofre maior degradação, enquanto nas restantes três dispersões a quantidade do sistema de conservação 1 se mantém. No que diz respeito ao sistema de conservação 2, a dispersão que sofre maior degradação é a dispersão estireno/acrílica, onde a perda é de três quartos da quantidade, e a dispersão VAM/Veova onde a perda é de metade.

As diferenças dos valores do potencial redox entre os dois laboratórios, poderão justificar-se devido à reprodutibilidade, $\pm 10\text{mV}$ do desvio padrão, mas principalmente devido há diferença do tempo entre as medições dos dois laboratórios.

O sistema de conservação 1 é um sistema de atuação imediata e protege de bactérias e leveduras, enquanto o sistema de conservação 2 é um sistema de atuação lenta e tem uma atividade fraca em bactérias e leveduras. Isto é, assim que a dispersão é contaminada, o sistema de conservação 1 seria o primeiro a atuar, com a destruição da contaminação, o próprio sistema degrada. Na continuação da conservação fica o sistema de conservação 2 a atuar.

Em relação à influência do pH, para todas as dispersões, verificou-se que a alteração do pH influencia a variação dos valores do potencial redox. Com a subida do valor do pH, o valor do potencial redox baixa, efeito verificado durante o estudo em ambas as condições de temperatura. O efeito da alteração do pH é muito visível na dispersão B₁ da família VAM/Veova.

No que diz respeito à influência dos sistemas redox, tanto o sistema redox 1 para a dispersão B₁, como o sistema redox 2 para a dispersão D₂, criam valores de potencial redox adequados para a estabilidade dos sistemas de conservação. No caso da dispersão B₁, cria valores de potencial redox adequados para a estabilidade do sistema de conservação 1, pois o sistema de conservação 1 é estável para valores de potencial redox $+100\text{mV}$. No caso da dispersão D₂, cria valores de potencial redox adequados para a estabilidade do sistema de conservação 2, pois o sistema de conservação 2 é estável para valores de potencial redox -50mV .

Tanto a adição do sistema redox 1 à dispersão B₁ VAM/Veova, como a adição do sistema 2 à dispersão D₂ acrílica pura, são muito eficazes na redução do monómero residual livre.

Mais uma vez o valor do pH nas duas condições de trabalho, tanto no armazenamento na sala climatizada como na estufa a 50°C , não sofrem alterações significativas, que poderiam influenciar a variação do potencial redox.

O controlo microbiológico (controlo do desenvolvimento de bactérias, leveduras e fungos) das diferentes dispersões aquosas estudadas, revelou que tanto as dispersões armazenadas em condições de temperatura e humidade controladas como os produtos sujeitos a altas temperaturas, estão bem preservados, pois ao fim de 7 dias do controlo microbiológico, estão isentos de contaminação. Esse facto vai ao encontro da não existência de variação na cor, odor ou aspeto das amostras durante todo o período do estudo.



Trabalho Futuro

Como trabalho futuro seria interessante o estudo da variação do potencial redox com a variação das quantidades e tipos de sistema redox a utilizar. O objetivo é de encontrar as quantidades de sistema redox ótimas, de forma a manter o sistema de conservação em limites ótimos de atuação. Segundo objetivo é encontrar sistemas redox mais ou menos agressivos conforme a dispersão querida.

Seria, também, pertinente estudar a estabilidade do sistema de conservação (ppm) com a temperatura ao longo do tempo e encontrar conservantes mais “verdes-amigos do ambiente”, de menor toxicidade e menos agressivos à natureza e ao ser humano.

Uma outra sugestão, com objetivo de eliminar o fator tempo, que influencia na comparação dos resultados, e atuação imediata, seria o envio das amostras das dispersões aquosas sem sistema de conservação para laboratório externo, para doseamento do sistema de conservação e controlo das quantidades ao longo do tempo.

Um outro estudo interessante seria a inoculação de microrganismos nas dispersões para ver o comportamento do sistema de conservação e a estabilidade das dispersões a essas condições.

Ainda uma outra sugestão seria verificar a relação do monómero residual livre com a variação do potencial redox ao longo do tempo nas dispersões aquosas tal qual, para perceber se existe uma relação entre eles.



Referências Bibliográficas

- [1] “Resiquímica,” [Online]. Available: <http://www.resiquimica.pt/site/PT/index.php>, acessado a 20 de Outubro de 2014;
- [2] “Manual de Acolhimento”, Resiquímica;
- [3] A. Farré, “Tipos de emulsionantes”, [Online]. Available: <http://cosmocosmeticslab.blogspot.pt/2012/11/tipos-de-emulsionantes.html>, acessado a 22 de Dezembro de 2014;
- [4] S. Carvalho, A. Pelado, J. Carvalho, “Curso de Química Aplicado à Fábrica de Dispersões”, Resiquímica, Mem-Martins, 1993;
- [5] Cosméticos & Perfumes, “Conservantes”, [Online]. Available: http://www.insumos.com.br/cosmeticos_e_perfumes/artigos/conservantes_n%2044.pdf, acessado a 7 de Outubro de 2014;
- [6] W. Paulus, “*Directory of Microbicides for the protection of Materials*”, Springer, 2005;
- [7] B. Franco, D. G. Melo, “*Microbiologia de alimentos*”, Atheneu, São Paulo, 1996;
- [8] Scientific Committees, “*the mixture of 5-chloro-2-methylisothiazolin-3(2H)-one and 2-methylisothiazolin-3(2H)-one*”, European Commission ,2009;
- [9] Scientific Committees, “*Benzisothiazolinone*”, European Union, 2012;
- [10] Scientific Committees, “*Methylisothiazolinone (P94) Submission II (Sensitisation only)*”, European Union, 2013;
- [11] G. Davison, B. Lane, “*additives in Water-borne Coatings*” The Royal Society of Chemistry, 2003;
- [12] J. Gillatt, “*The effect of redox chemistry on the efficacy of biocides in polymer emulsions*”, Springer US, 1997, pp. 172-177;
- [13] T. M. Williams, “*The Mechanism of Action of Isothiazolone Biocides*”, PowerPlantChemistry GmbH, 2007;
- [14] M. Hentz, “*How to preserve adhesives and selants in the context of changing legislation*”, Schulke, 2014;
- [15] F. Achilles, W. Siegert, “*Challenges to preserve water diluted metal working fluids*”, LUBE MAGAZINE, 2013;
- [16] Conservação de Alimentos, “*Conservação de Alimentos por Aditivos Químicos*”, [Online]. Available: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/125.pdf, acessado a 19 de Janeiro de 2015;

