



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CLARA BARROSA GONÇALVES NUNES GODINHO

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PRODUTOS DE LIMPEZA E DESINFEÇÃO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2021

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PRODUTOS DE LIMPEZA E DESINFEÇÃO

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

CLARA BARROSA GONÇALVES NUNES GODINHO

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, FCT NOVA

Coorientadora: Engenheira Luísa Ferreira,
Controlo de Qualidade e I&D, Quimiserve – Químicos e Serviços, Lda.

Júri:

Presidente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões,
Professor Associado com Agregação, FCT NOVA

Arguentes: Professora Doutora Sónia Alexandra Correia Carabineiro,
Professora Auxiliar, FCT NOVA

Vogais: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, FCT NOVA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
Novembro, 2021

Estudo do Comportamento Reológico de Produtos de Limpeza e Desinfecção

Copyright © Clara Barrosa Gonçalves Nunes Godinho, 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

Esta fase de transição entre o Mundo Académico e Profissional que corresponde ao trabalho de investigação teórico, prática experimental em laboratório e organização e elaboração da dissertação, levaram-me a compreender melhor as circunstâncias que envolvem o Mundo da Engenharia.

Por isto, devo e gostaria de agradecer ao Professor Doutor Mário Eusébio pela sua capacidade de empatia, dedicação, total disponibilidade e conhecimentos de Engenharia e do Meio Empresarial/Industrial. Não só pelo seu papel de Professor, mas sobretudo como Orientador desta dissertação.

Agradeço à NOVA School of Science and Technology | FCT NOVA, em especial ao Departamento de Química, pelo acolhimento e disponibilização de meios de modo a atingir o meu objetivo académico.

À Engenheira Luísa Ferreira, Coorientadora dedicada desta dissertação e competente companheira do “dia-a-dia” laboratorial, envio os meus agradecimentos pessoais.

Agradeço à Instituição QUIMISERVE – Químicos e Serviços, Lda., nas pessoas dos seus responsáveis Doutor Mário Proença e Doutora Dulce Proença. A sua receção, empenho, disponibilidade pessoal e das instalações e equipamentos foi exemplar e essencial à realização desta etapa. Por isto, lhes agradeço e apresentarei a Quimiserve como instituição fiável para futuros alunos de Engenharia Química.

Tendo sido necessário recorrer a ensaios de Microscopia Ótica, que tiveram lugar no Departamento de Química da NOVA SST | FCT NOVA, agradeço à Professora Doutora Filomena Freitas e à Mestre em Biotecnologia/Estudante de Doutoramento Asiyah Esmail pela disponibilidade do equipamento, acompanhamento e aconselhamento durante os ensaios.

Não posso deixar de referir ainda os prezados Técnicos Administrativos, da Produção, do Armazém e Técnicos Comerciais da Quimiserve pelo profissionalismo, companheirismo e boa disposição manifestada nos muitos meses que convivemos.

Quase no fim, mas como se fosse no início, agradeço aos meus Pais e ao meu Irmão pelo apoio, acompanhamento e disponibilidade para “ajudar”. À restante família e muitos amigos familiares, agradeço o interesse constante manifestado.

Mesmo no fim (e no fim por obrigação) quero destacar o papel fundamental da Amizade e Solidariedade dos meus amigos e colegas de estudo, trabalhos, viagens, jantares e festas.

Com especial amizade para os “Amigos Flamingos”.

Muito Obrigada a Todos.

*“What we know is a drop,
what we don't know is an ocean.”
(Isaac Newton)*

RESUMO

O conhecimento da reologia de produtos de limpeza e desinfecção permite prever o comportamento em diferentes modos de aplicação, bem como compreender a sua estabilidade, tornando-se uma mais-valia para as indústrias deste setor de atividade e para os consumidores.

O presente trabalho teve como principal objetivo o estudo do comportamento reológico destes produtos, nomeadamente um sabonete líquido para as mãos, GC02/21, e um detergente para lavagem manual da loiça, CG06/21. Para tal, estudou-se o efeito da velocidade de rotação, a influência da quantidade de espessante e o efeito da temperatura na viscosidade. Também se realizaram testes de estabilidade, de curto período de tempo, para perceber o impacto da temperatura de armazenamento na estabilidade. A viscosidade foi medida em dois equipamentos: Copo Ford e viscosímetro rotativo *Brookfield*.

Os resultados obtidos permitiram concluir que ambos os produtos são predominantemente fluídos não Newtonianos dilatantes, quando ajustados à Lei da Potência. Relativamente ao CG02/21, observou-se que a viscosidade quebra a partir de 1,15% de espessante e que o comportamento reológico se mantém independentemente da temperatura. Quanto ao CG06/21, o comportamento reológico apenas se mantém a partir da quantidade de 0,75% de espessante. Como esperado, em ambos os produtos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, apresentando um comportamento caracterizado, aproximadamente, pela lei de Arrhenius. Para cada um dos produtos determinou-se uma equação para corrigir medições de viscosidade para 20°C e verificou-se que o viscosímetro *Brookfield* é mais sensível à temperatura nas suas medições do que o Copo Ford. A temperatura elevada (45°C) e drásticas mudanças de temperatura mostraram ter um impacto significativo na estabilidade dos produtos, sugerindo que o prazo de validade (1 ano) deve ser reduzido para 6 meses para evitar as alterações de temperatura com a mudança de estação do ano.

Este estudo possibilitou desenvolver um método de validação do viscosímetro rotativo, ajudando na futura implementação do equipamento e do parâmetro da viscosidade no Controlo de Qualidade. Permitiu também elaborar um método de testes de estabilidade, que poderá ser adaptado a outras variáveis e/ou condições de armazenamento, proporcionando o estudo de outros produtos.

Palavras chave: Reologia, Viscosidade, Sabonete Líquido, Detergente Líquido, Estabilidade

ABSTRACT

The knowledge of rheology of cleaning and disinfection products allows to predict behaviour in different ways of application as well as understand their stability, making it an added value for the industries of this activity and for the consumers.

The present work had as main objective the study of rheological behaviour of these products, namely a liquid hand soap, CG02/21, and a manual dishwashing detergent, CG06/21. To this end, the effect of the speed of rotation, the influence of the quantity of thickening agent and the effect of temperature on viscosity were studied. Also, short-length stability tests were performed to perceive the impact of stability storage temperature. The viscosity was measured in two equipments: Ford Cup and Brookfield rotational viscometer.

The results obtained allowed to conclude that when the power law fits the experimental results both products are predominantly non-Newtonian fluids with dilatant behaviours. Regarding CG02/21, the viscosity breaks from 1.15% of thickening agent and the rheological behaviour remains independently of the temperature. As for CG06/21, the rheological behaviour is only maintained from 0.75% of thickening agent. As expected, in both products, viscosity decreases with increase in temperature, presenting a behaviour characterized approximately by Arrhenius law. For each of the products an equation was determined to correct viscosity measurements to 20°C. It was found that the Brookfield viscometer is more sensitive to temperature in its measurements than the Ford Cup. The high temperature (45°C) and drastic temperature changes have shown a significant impact on the stability of the products, suggesting that the expiration date of 1 year should be reduced to 6 months to avoid the temperature changes with the seasons.

Through this study, a method of validation of the rotational viscometer was developed to help in the future implementation of the equipment and viscosity as a parameter in quality control. It also enabled to elaborate a method of stability tests, which can be adapted to other variables and/or storage conditions, providing studies of other products.

Keywords: Rheology, Viscosity, Liquid Soap, Liquid Detergent, Stability

ÍNDICE

1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS	1
1.1. ENQUADRAMENTO TEMÁTICO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA	7
2.1. REOLOGIA.....	7
2.2. VISCOSIDADE.....	8
2.2.1. Copo Ford	12
2.2.2. Viscosímetro rotativo	13
2.3. SOLUÇÕES.....	16
2.4. SABONETES E DETERGENTES LÍQUIDOS	18
2.4.1. Tensioativos	19
2.4.2. Conservantes	22
2.4.3. Desinfetantes	23
2.4.4. Espessantes	24
2.4.5. Outros Componentes.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS E EQUIPAMENTOS	27
3.2. CARATERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	29
3.2.1. Parâmetros do Controlo da Qualidade	29
3.2.2. Microscopia Ótica	31
3.2.3. Efeito de Tyndall.....	31
3.3. COMPORTAMENTO REOLÓGICO	32
3.3.1. Efeito da Velocidade de Rotação.....	32
3.3.2. Influência da Quantidade de Espessante e Efeito da Temperatura.....	33
3.4. ENSAIOS DA ESTABILIDADE.....	36
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	39
4.1. SELEÇÃO E CARATERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	39
4.1.1. Diagrama de Ishikawa.....	39

4.1.2.	Diagrama de Pareto	39
4.1.3.	Efeito de Tyndall.....	43
4.2.	COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	45
4.2.1.	Determinação das Temperaturas	45
4.2.2.	Validação do Viscosímetro Brookfield	47
4.2.3.	Efeito da Velocidade de Rotação.....	53
4.2.4.	Influência da Quantidade de Espessante e Efeito da Temperatura.....	64
4.3.	ENSAIOS DA ESTABILIDADE.....	75
4.3.1.	Produto CG02/21	75
4.3.2.	Produto CG06/21	86
5.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	ANEXO I – ANEXO CONFIDENCIAL	109
	ANEXO II – FIGURAS DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	115
	ANEXO III – REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA	117
	ANEXO IV – RESULTADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE MICROSCOPIA ÓTICA E NO PRIMEIRO ENSAIO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO	127
	ANEXO V – RESULTADOS DO DIAGRAMA DE PARETO, DO EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO, DO EFEITO DA TEMPERATURA E DOS ENSAIOS DA ESTABILIDADE	135
	ANEXO VI – MÉTODO DA VALIDAÇÃO DO VISCOSÍMETRO BROOKFIELD	155
	ANEXO VII – RESULTADOS DO CÁLCULO DO PH A 1% (P/P) DAS AMOSTRAS DO LT2 DO PRODUTO CG06/21	159

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - COMPORTAMENTO DAS CAMADAS HIPOTÉTICAS DE UM LÍQUIDO QUANDO SUJEITAS A UMA FORÇA DE CORTE.....	7
FIGURA 2.2 - DEFORMAÇÃO RESULTANTE DA APLICAÇÃO DE UMA FORÇA DE CORTE CONSTANTE.	8
FIGURA 2.3 - COMPORTAMENTO DE UM FLUÍDO NEWTONIANO A TEMPERATURA CONSTANTE.....	9
FIGURA 2.4 - COMPORTAMENTO DE UM FLUÍDO NÃO NEWTONIANO A TEMPERATURA CONSTANTE.....	9
FIGURA 2.5 - DIFERENTES MODELOS REOLÓGICOS E A AMPLITUDE DA TAXA DE CORTE A QUE ESTES SE APLICAM.....	10
FIGURA 2.6 - COPO FORD Nº4 COM DIÂMETRO DE 4,12 MM E CRONÓMETRO.....	12
FIGURA 2.7 - VISCOSÍMETRO ROTATIVO <i>BROOKFIELD</i> COM <i>GUARD LEG</i> E SENSOR DE TEMPERATURA.	14
FIGURA 2.8 - HASTES CILÍNDRICAS SP61 E SP64 E HASTES EM FORMA DE DISCO SP62 E SP63.	15
FIGURA 2.9 - EFEITO DE TYNDALL NAS DIFERENTES SOLUÇÕES.	18
FIGURA 2.10 - TENSIOATIVO.	19
FIGURA 2.11 - FORÇAS COESIVAS PARTILHADAS PELAS MOLÉCULAS DO LÍQUIDO.....	20
FIGURA 2.12 - MICELA.	20
FIGURA 2.13 - TENSIOATIVO ANIÓNICO.	21
FIGURA 2.14 - TENSIOATIVO CATIONICO.....	21
FIGURA 2.15 - TENSIOATIVO NÃO-IÓNICO.....	22
FIGURA 2.16 - TENSIOATIVO ANFOTÉRICO.....	22
FIGURA 3.1 - BALDE DE 5 L POSICIONADO DEBAIXO DO AGITADOR <i>HEIDOLPH RZR 1</i> , PRONTO PARA A PRODUÇÃO DO CG02/21.....	34
FIGURA 3.2 - BALDE DE 10 L POSICIONADO DEBAIXO DO AGITADOR <i>HEIDOLPH RZR 1</i> , PRONTO PARA A PRODUÇÃO DO CG06/21.....	35
FIGURA 4.1 - DIAGRAMA DE ISHIKAWA.	40
FIGURA 4.2 - DIAGRAMA DE PARETO RELATIVO ÀS OCORRÊNCIAS DE NÃO CONFORMIDADE.....	41
FIGURA 4.3 - DIAGRAMA DE PARETO RELATIVO ÀS PRODUÇÕES.	42
FIGURA 4.4 - EFEITO DE TYNDALL NAS SOLUÇÕES-PADRÃO.....	44
FIGURA 4.5 - EFEITO DE TYNDALL NOS PRODUTOS.....	44
FIGURA 4.6 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA GLICERINA, COM A HASTE SP61 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,2°C.	48
FIGURA 4.7 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA GLICERINA, COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,8°C.	48

FIGURA 4.8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA GLICERINA, COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,3°C.	49
FIGURA 4.9 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA GLICERINA, COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,4°C.	49
FIGURA 4.10 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIACRILATO DE SÓDIO, COM A HASTE SP61 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,5°C.	51
FIGURA 4.11 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIACRILATO DE SÓDIO, COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,9°C.	51
FIGURA 4.12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIACRILATO DE SÓDIO, COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,3°C.	52
FIGURA 4.13 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIACRILATO DE SÓDIO, COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,6°C.	52
FIGURA 4.14 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP61 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 19,6°C (2º ENSAIO).	54
FIGURA 4.15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,8°C (2º ENSAIO).	54
FIGURA 4.16 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,7°C (2º ENSAIO).	55
FIGURA 4.17 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,2°C (2º ENSAIO).	55
FIGURA 4.18 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP61 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 19,8°C (2º ENSAIO).	57
FIGURA 4.19 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,3°C (2º ENSAIO).	57
FIGURA 4.20 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,7°C (2º ENSAIO).	58
FIGURA 4.21 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,0°C (2º ENSAIO).	58
FIGURA 4.22 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21 COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 19,8°C (3º ENSAIO).	60
FIGURA 4.23 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21 COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,3°C (3º ENSAIO).	60
FIGURA 4.24 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21 COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 20,6°C (3º ENSAIO).	61
FIGURA 4.25 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21 COM 0,86% DE ESPESSANTE, COM A HASTE SP61 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,3°C (3º ENSAIO).	62
FIGURA 4.26 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21 COM 0,86% DE ESPESSANTE, COM A HASTE SP62 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,3°C (3º ENSAIO).	62

FIGURA 4.27 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21 COM 0,86% DE ESPESSANTE, COM A HASTE SP63 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,2°C (3º ENSAIO).	63
FIGURA 4.28 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21 COM 0,86% DE ESPESSANTE, COM A HASTE SP64 E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,1°C (3º ENSAIO).	63
FIGURA 4.29 - EFEITO DA QUANTIDADE DE ESPESSANTE NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG02/21, MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,2°C COM A HASTE SP62 E A 10 RPM.	65
FIGURA 4.30 - EFEITO DA QUANTIDADE DE ESPESSANTE NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG02/21, MEDIDA NO COPO FORD A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 22,3°C.	66
FIGURA 4.31 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG02/21.....	66
FIGURA 4.32 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG02/21.....	67
FIGURA 4.33 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LINEARIZAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG02/21.....	68
FIGURA 4.34 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ESPESSANTE (0,40% A 0,70%) NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21, NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i>	69
FIGURA 4.35 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ESPESSANTE (0,75% A 1,00%) NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21, NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i>	70
FIGURA 4.36 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,40% A 0,70%), COM O VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i>	71
FIGURA 4.37 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,75% A 1,00%), COM O VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i>	71
FIGURA 4.38 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LINEARIZAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,75% A 0,80%), COM O VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i>	72
FIGURA 4.39 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,40% A 0,70%), COM O COPO FORD.....	73
FIGURA 4.40 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,75% A 1,0%), COM O COPO FORD.....	74
FIGURA 4.41 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LINEARIZAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21 (PERCENTAGENS DE ESPESSANTE DE 0,75% A 0,80%), COM O COPO FORD.....	74
FIGURA 4.42 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.....	76
FIGURA 4.43 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT2 DO PRODUTO CG02/21.....	76

FIGURA 4.44 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT3 DO PRODUTO CG02/21.....	77
FIGURA 4.45 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.....	77
FIGURA 4.46 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT2 DO PRODUTO CG02/21.....	78
FIGURA 4.47 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT3 DO PRODUTO CG02/21.....	78
FIGURA 4.48 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.....	79
FIGURA 4.49 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DAS AMOSTRAS DA CONDIÇÃO QUENTE DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.....	79
FIGURA 4.50 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT2 DO PRODUTO CG02/21.....	80
FIGURA 4.51 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT3 DO PRODUTO CG02/21.....	81
FIGURA 4.52 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT1 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	82
FIGURA 4.53 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT2 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	82
FIGURA 4.54 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT3 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	83
FIGURA 4.55 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT1 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	84
FIGURA 4.56 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT2 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	85
FIGURA 4.57 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT3 DO PRODUTO CG02/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	85
FIGURA 4.58 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT1 DO PRODUTO CG06/21.....	86
FIGURA 4.59 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT3 DO PRODUTO CG06/21.....	87
FIGURA 4.60 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT1 DO PRODUTO CG06/21.....	87
FIGURA 4.61 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT3 DO PRODUTO CG06/21.....	88
FIGURA 4.62 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT1 DO PRODUTO CG06/21.....	88
FIGURA 4.63 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT3 DO PRODUTO CG06/21.....	89

FIGURA 4.64 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT1 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.	90
FIGURA 4.65 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT3 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.	90
FIGURA 4.66 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT1 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	91
FIGURA 4.67 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT3 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	92
FIGURA 4.68 - DIFERENÇA ENTRE AS AMOSTRAS DA CONDIÇÃO QUENTE DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, NA SEMANA 2.....	92
FIGURA 4.69 - AMOSTRAS DA CONDIÇÃO QUENTE DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, NA SEMANA 12, NO MOMENTO EM QUE SÃO RETIRADAS DA ESTUFA.....	93
FIGURA 4.70 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH DO LT2 DO PRODUTO CG06/21.....	94
FIGURA 4.71 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO PH A 1% (P/P) DO LT2 DO PRODUTO CG06/21.....	94
FIGURA 4.72 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS DO LT2 DO PRODUTO CG06/21.....	95
FIGURA 4.73 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.	96
FIGURA 4.74 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, CORRIGIDA PARA 20°C.....	96
FIGURA II. 1 - (A) BALANÇA ELETRÓNICA <i>KERN EMS KB 3600-2N</i> ; (B) BALANÇA ELETRÓNICA <i>KERN EMS 300-3</i> ; (C) PLACA DE AGITAÇÃO COM AQUECIMENTO <i>J.P.SELECTA "AGIMATIC-N"</i>	115
FIGURA II. 2 - (A) MEDIDOR DE PH <i>HANNA INSTRUMENTS HI 2550</i> ; (B) REFRACTÓMETRO <i>KERN ORA 32BB</i>	115
FIGURA II. 3 - (A) VISCOSÍMETRO ROTATIVO <i>BROOKFIELD LV DV-II+</i> ; (B) CRONÓMETRO <i>OREGON SCIENTIFIC</i> ; (C) COPO FORD Nº4.....	115
FIGURA II. 4 - (A) TERMÓMETRO DIGITAL <i>HANNA HI 145-00</i> ; (B) AGITADOR <i>HEIDOLPH RZR 1</i> ; (C) ESTAÇÃO METEOROLÓGICA <i>HAMA "ACTION"</i>	116
FIGURA II. 5 - (A) TERMO HIGRÓMETRO <i>HAMA TH50</i> ; (B) FRIGORÍFICO <i>KUNFT KSD2531</i> ; (C) ESTUFA <i>NAHITA INCUBATOR 636 PLUS</i>	116
FIGURA IV. 1 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP61 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,9°C (1º ENSAIO).	129
FIGURA IV. 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP62 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,4°C (1º ENSAIO).	129
FIGURA IV. 3 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP63 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,0°C (1º ENSAIO).	130

FIGURA IV. 4 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG02/21, COM A HASTE SP64 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,7°C (1º ENSAIO).	130
FIGURA IV. 5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP61 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,7°C (1º ENSAIO).	131
FIGURA IV. 6 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP62 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 18,7°C (1º ENSAIO).	132
FIGURA IV. 7 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP63 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 21,4°C (1º ENSAIO).	132
FIGURA IV. 8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CG06/21, COM A HASTE SP64 (SEM <i>GUARD LEG</i>) E A UMA TEMPERATURA MÉDIA DE 19,1°C (1º ENSAIO).	133
FIGURA V. 1 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.....	147
FIGURA V. 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT2 DO PRODUTO CG02/21.....	148
FIGURA V. 3 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT3 DO PRODUTO CG02/21.....	148
FIGURA V. 4 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT1 DO PRODUTO CG02/21.	149
FIGURA V. 5 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT2 DO PRODUTO CG02/21.	149
FIGURA V. 6 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT3 DO PRODUTO CG02/21.	150
FIGURA V. 7 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT1 DO PRODUTO CG06/21.....	150
FIGURA V. 8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT2 DO PRODUTO CG06/21.....	151
FIGURA V. 9 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO COPO FORD DO LT3 DO PRODUTO CG06/21.....	151
FIGURA V. 10 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT1 DO PRODUTO CG06/21.	152
FIGURA V. 11 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT2 DO PRODUTO CG06/21.	152
FIGURA V. 12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE MEDIDA NO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DO LT3 DO PRODUTO CG06/21.	153
FIGURA VI. 1 - INDICAÇÃO "BROOKFIELD DVII+ LV VISCOMETER"	155
FIGURA VI. 2 - INDICAÇÃO "BROOKFIEL DVII+ VERSION: 4.1"	155
FIGURA VI. 3 - INDICAÇÃO PARA REMOVER HASTE.....	156

FIGURA VI. 4 - INDICAÇÃO DO AUTOZEROING.....	156
FIGURA VI. 5 - INDICAÇÃO PARA COLOCAR A HASTE.....	156
FIGURA VI. 6 - MOSTRADOR DO VISCOSÍMETRO.....	156
FIGURA VI. 7 - MOSTRADOR DO VISCOSÍMETRO COM VISCOSIDADE SELECIONADA.	157

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - TIPOS DE SOLUÇÕES VERDADEIRAS.....	16
TABELA 2.2 - TIPOS DE COLOIDAIIS.....	17
TABELA 3.1 - ORDEM PELA QUAL AS MATÉRIAS-PRIMAS FORAM ADICIONADAS DURANTE A PRODUÇÃO DO CG02/21..	34
TABELA 3.2 - ORDEM PELA QUAL AS MATÉRIAS-PRIMAS FORAM ADICIONADAS DURANTE A PRODUÇÃO DE CG06/21 ..	36
TABELA 4.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO CG02/21.....	43
TABELA 4.2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PRODUTO CG06/21.....	43
TABELA 4.3 - TEMPERATURAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA DE CADA ESTAÇÃO SAZONAL, EM LISBOA.....	45
TABELA 4.4 - VALORES MÉDIOS DAS TEMPERATURAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA DE CADA ESTAÇÃO DO ANO, O EXTREMO MÍNIMO DA TEMPERATURA MÍNIMA E O EXTREMO MÁXIMO DA TEMPERATURA MÁXIMA, EM PORTUGAL CONTINENTAL.	46
TABELA 4.5 - CONSTANTES A E N E IDENTIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG02/21, PARA CADA HASTE (2º ENSAIO).	56
TABELA 4.6 - CONSTANTES A E N E IDENTIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21, PARA CADA HASTE (2º ENSAIO).	59
TABELA 4.7 - CONSTANTES A E N E IDENTIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG02/21, PARA CADA HASTE (3º ENSAIO).	61
TABELA 4.8 - CONSTANTES A E N E IDENTIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21, PARA CADA HASTE (3º ENSAIO).	64
TABELA 4.9 - CONSTANTES A E B DE CADA EQUIPAMENTO, PARA O PRODUTO CG02/21.	68
TABELA 4.10 - CONSTANTES A E N E R ² , OBTIDOS PARA O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21 COM 0,75%, 0,80%, 0,86% E 1,0% DE ESPESANTE.	70
TABELA 4.11 - CONSTANTES A E B DO PRODUTO CG06/21 PARA O VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> COM A HASTE SP63 A 60 RPM.	72
TABELA 4.12 - CONSTANTES A E B DO PRODUTO CG06/21 PARA O COPO FORD.	75
TABELA 5.1 - EQUAÇÕES DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG02/21... 100	
TABELA 5.2 - EQUAÇÕES DO EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO PRODUTO CG06/21... 101	
TABELA I. 1 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	109
TABELA I. 2 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	110
TABELA I. 3 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	110
TABELA I. 4 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	110

TABELA I. 5 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	111
TABELA I. 6 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	111
TABELA I. 7 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	112
TABELA I. 8 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	112
TABELA I. 9 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	113
TABELA I. 10 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	113
TABELA I. 11 – ANEXO CONFIDENCIAL.....	114
TABELA III. 1 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NO FRIGORÍFICO (7 JUNHO A 25 JUNHO).....	117
TABELA III. 2 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NO FRIGORÍFICO (28 JUNHO A 26 JULHO).....	118
TABELA III. 3 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NO FRIGORÍFICO (27 JULHO A 24 AGOSTO).....	119
TABELA III. 4 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NO FRIGORÍFICO (25 AGOSTO A 22 SETEMBRO).....	120
TABELA III. 5 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NO FRIGORÍFICO (23 SETEMBRO A 1 OUTUBRO).....	121
TABELA III. 6 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NA SALA DE AMOSTRAS (7 JUNHO A 22 JUNHO).....	121
TABELA III. 7 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NA SALA DE AMOSTRAS (23 JUNHO A 21 JULHO).....	122
TABELA III. 8 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NA SALA DE AMOSTRAS (22 JULHO A 19 AGOSTO).....	123
TABELA III. 9 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NA SALA DE AMOSTRAS (20 AGOSTO A 17 SETEMBRO).....	124
TABELA III. 10 - REGISTO DA TEMPERATURA E HUMIDADE RELATIVA NA SALA DE AMOSTRAS (20 SETEMBRO A 1 OUTUBRO).....	125
TABELA IV. 1 - MEDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> ANTES DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.....	127
TABELA IV. 2 - MÉDIA, DESVIO-PADRÃO E NÚMERO DE MEDIÇÕES EFETUADAS ANTES DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.....	128
TABELA IV. 3 - VARIÂNCIA, LIMITE E COEFICIENTE DA VARIAÇÃO DA REPETIBILIDADE ANTES DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.....	128
TABELA IV. 4 - CONSTANTES A E N E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG02/21, PARA CADA HASTE (1º ENSAIO).....	131

TABELA IV. 5 - CONSTANTES A E N E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PRODUTO CG06/21, PARA CADA HASTE (1º ENSAIO).....	133
TABELA V. 1 - DADOS PARA ELABORAÇÃO DO DIAGRAMA DE PARETO RELATIVO ÀS NÃO CONFORMIDADES.	135
TABELA V. 2 - DADOS PARA ELABORAÇÃO DO DIAGRAMA DE PARETO RELATIVO ÀS PRODUÇÕES..	135
TABELA V. 3 - TEMPERATURAS DIÁRIAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA, NO INVERNO, EM LISBOA.	136
TABELA V. 4 - TEMPERATURAS DIÁRIAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA, NA PRIMAVERA, EM LISBOA..	137
TABELA V. 5 - TEMPERATURAS DIÁRIAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA, NO VERÃO, EM LISBOA	138
TABELA V. 6 - TEMPERATURAS DIÁRIAS MÍNIMA, MÉDIA E MÁXIMA, NO OUTONO, EM LISBOA.	139
TABELA V. 7 - MEDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DEPOIS DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.....	140
TABELA V. 8 - MÉDIA, DESVIO-PADRÃO E NÚMERO DE MEDIÇÕES EFETUADAS DEPOIS DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.....	140
TABELA V. 9 - VARIÂNCIA, LIMITE E COEFICIENTE DA VARIAÇÃO DA REPETIBILIDADE DEPOIS DA PRIMEIRA REPARAÇÃO.	140
TABELA V. 10 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG02/21 COM A HASTE SP61 (3º ENSAIO).....	141
TABELA V. 11 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG02/21 COM A HASTE SP62 (3º ENSAIO).....	141
TABELA V. 12 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG02/21 COM A HASTE SP63 (3º ENSAIO).....	142
TABELA V. 13 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG02/21 COM A HASTE SP64 (3º ENSAIO).....	142
TABELA V. 14 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG06/21 COM A HASTE SP61 (3º ENSAIO).....	143
TABELA V. 15 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG06/21 COM A HASTE SP62 (3º ENSAIO).....	143
TABELA V. 16 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG06/21 COM A HASTE SP63 (3º ENSAIO).....	144
TABELA V. 17 - VALORES DE VISCOSIDADE, TEMPERATURA E BINÁRIO OBTIDOS PARA O PRODUTO CG06/21 COM A HASTE SP64 (3º ENSAIO).....	144
TABELA V. 18 - MEDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO VISCOSÍMETRO <i>BROOKFIELD</i> DEPOIS DA SEGUNDA REPARAÇÃO.....	145
TABELA V. 19 - MÉDIA, DESVIO-PADRÃO E NÚMERO DE MEDIÇÕES EFETUADAS DEPOIS DA SEGUNDA REPARAÇÃO.....	145
TABELA V. 20 - VARIÂNCIA, LIMITE E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DA REPETIBILIDADE DEPOIS DA SEGUNDA REPARAÇÃO.	145

TABELA V. 21 - MEDIÇÕES PARA A DETERMINAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO COPO FORD.....	146
TABELA V. 22 - MÉDIA, DESVIO-PADRÃO E NÚMERO DE MEDIÇÕES EFETUADAS.....	146
TABELA V. 23 - VARIÂNCIA, LIMITE E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DA REPETIBILIDADE NO COPO FORD.....	146
TABELA VII. 1 - RESULTADOS DO CÁLCULO DO PH A 1% (P/P) DA CONDIÇÃO FRIO DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, AO LONGO DE 12 SEMANAS.	159
TABELA VII. 2 - RESULTADOS DO CÁLCULO DO PH A 1% (P/P) DA CONDIÇÃO TAMB DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, AO LONGO DE 12 SEMANAS.	159
TABELA VII. 3 - RESULTADOS DO CÁLCULO DO PH A 1% (P/P) DA CONDIÇÃO QUENTE DO LT2 DO PRODUTO CG06/21, AO LONGO DE 12 SEMANAS.	160

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

APCER - Associação Portuguesa de Certificação

CG02/21 - sabonete líquido para as mãos

CG06/21 - detergente para lavagem manual da loiça

DQ - Departamento de Química

fa - frequência absoluta

Fa - frequência absoluta acumulada

FCT - Faculdade de Ciências e Tecnologia

fr - frequência relativa

Fr - frequência relativa acumulada

H - humidade relativa

I&D - Investigação e Desenvolvimento

IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera

LIE - Limite Inferior de Especificação

LSE - Limite Superior de Especificação

LT - lotes de produto

MRI - Material de Referência Interno

PET - Polietileno tereftalato

PME - Pequenas e Médias Empresas

p/p - percentagem em peso

R - coeficiente de correlação

R² - coeficiente de determinação

SARS-CoV2 - Síndrome respiratória aguda grave – coronavírus 2

SI - Sistema Internacional

SP61 / SP62 / SP63 / SP64 – *spindle* / hastes do Viscosímetro Rotativo *Brookfield LV DV-II+*

T_m - temperatura média

T_{máx} - temperatura máxima

T_{mín} - temperatura mínima

TS - teor de sólidos

SIMBOLOGIA

A_{ps} – área da placa superior, m²

a – constante da Lei da Potência adaptada às variáveis práticas, mPa.s.min ^{$n-1$}

A – constante da lei de Arrhenius, cP

B – constante da lei de Arrhenius, °C

CV_r – coeficiente da variação da repetibilidade, %

C – constante do fabricante do Copo Ford, cSt.s⁻¹

D – constante do fabricante do Copo Ford, cSt

$\rho_{relativa}$ – densidade relativa

F – força, N

$[H^+]_{1\%}$ - concentração de iões hidrogénio nas amostras diluídas a 1%, mol.L⁻¹

$[H^+]$ - concentração de iões hidrogénio nas amostras puras, mol.L⁻¹

k – coeficiente de consistência, mPa.s ^{n}

K – constante de Cross, s

m – expoente de Cross

n – índice de fluxo

n – número de medições

N - velocidade de rotação, rpm

$pH_{1\%}$ - potencial hidrogeniónico das amostras diluídas a 1%

pH – potencial hidrogeniónico das amostras puras

r – limite da repetibilidade, cP

S_w – desvio-padrão, cP

S_r – desvio-padrão da repetibilidade, cP

SRC – Shear Rate Constant, min.s⁻¹

S_w^2 – variância, cP

S_r^2 – variância da repetibilidade, cP

γ – taxa de corte, s⁻¹

T – temperatura, °C

Δt – tempo de escoamento, s

τ_0 – tensão de cedência, Pa

τ – tensão de corte, Pa

η - viscosidade, cP

ν – viscosidade cinemática, cSt

η_∞ - viscosidade de corte infinito, cP

η_0 – viscosidade de corte zero, cP

$\eta_{máx}$ - viscosidade máxima, cP

$\bar{\eta}$ – viscosidade média, cP

1. Enquadramento e Objetivos

1.1. Enquadramento Temático

A Quimiserve é uma empresa familiar portuguesa fundada em 1978, iniciando a sua atividade de forma modesta a nível local. Mais tarde, aumentou a sua área de comercialização, alargando-a ao território nacional, tanto continental como ilhas. Nos dias de hoje, a atividade da empresa desenvolve-se adicionalmente em mercados internacionais, com enfoque nos continentes europeu e africano.

A empresa dedica-se ao desenvolvimento, fabrico e comercialização de produtos químicos na área da detergência e desinfeção para uso profissional. O setor de atividade é principalmente focado nas indústrias alimentar e agroalimentar, incluindo também a comercialização de substâncias químicas, aditivos alimentares e colas de aplicação industrial a frio e a quente. Presta também serviços de apoio na área da consultoria, formação e manutenção. Atualmente, a empresa tem um Sistema de Gestão da Qualidade e um Sistema de Gestão Ambiental certificados pela APCER e é distinguida com os títulos nacionais de PME Líder e de PME Excelência [1].

A limpeza e higienização, tanto pessoal como de espaços, tornou-se uma necessidade básica para o ser humano, sendo associada ao bem-estar e à saúde [2]. Por esse motivo, é possível encontrar produtos de higiene, limpeza e cosméticos em todas as casas e instituições.

Em 2019, a indústria dos produtos de limpeza doméstica foi estimada globalmente no valor de 30 mil milhões de dólares americanos, equivalente a quase 24,9 mil milhões de euros. Este mercado tem vindo a crescer significativamente nos últimos anos e está projetado para chegar a um valor de 40 mil milhões de US dólares (\approx 33,2 mil milhões de euros), em 2025.

Categorizando, os produtos de limpeza de superfícies e de loiça alcançaram um valor de mercado global superior a 9 mil milhões de US dólares (\approx 7,5 mil milhões de euros) e pensa-se que irá atingir um valor perto dos 13 mil milhões de US dólares (\approx 10,8 mil milhões de euros) em 2025 [3].

As indústrias alimentar e agroalimentar dependem de boas práticas de higiene das instalações, superfícies, equipamentos e utensílios ao longo de todo o ciclo de produção, de modo a evitar contaminações e garantir a segurança dos consumidores [4]. Portanto, criar e implementar um programa de higienização nestes setores de atividade é muito importante. Este programa engloba a limpeza e a desinfeção, sendo estas duas ações distintas, mas complementares. A limpeza é a separação de todo o tipo de sujidade das superfícies e posterior enxaguamento para remoção da “solução” produto mais sujidade. Para além disso, durante o enxaguamento, existe uma diminuição da quantidade de

microrganismos embora não seja esse o objetivo da limpeza. Contudo, não torna os microrganismos inativos, apenas os desloca para outro local. Por isso, existe a necessidade de realizar a desinfecção. A desinfecção tem como objetivo destruir ou inativar irreversivelmente microrganismos patogênicos (exceto esporos) [5-7].

A eficiência do programa de higienização depende essencialmente da escolha dos produtos utilizados para esse fim. Assim, cabe às empresas que fabricam estes produtos garantir a eficácia, a segurança e a estabilidade dos mesmos, mas também assegurar que são economicamente acessíveis e de fácil utilização.

Atualmente, a grande oferta e procura de produtos de limpeza e desinfecção é muito notória devido à pandemia causada pelo coronavírus, SARS-CoV2. Estes produtos têm tido um papel muito importante no combate ao vírus, uma vez que reduzem o risco de contaminação e propagação. O aumento do uso deste tipo de produtos traduz num crescimento de 5,3% do mercado global [8,9].

Desde muito cedo, o ser humano tem o hábito da limpeza. O sabão é seguramente o produto mais antigo a ser produzido especificamente como tensoativo. Isto é, diminui a tensão superficial da água e, assim, confere a capacidade de limpeza¹. Este apresenta-se em vários formatos, tanto sólido como líquido, permitindo ter uma vasta gama de aplicações, tornando-se assim numa substância muito versátil. O primeiro registo de produção de sabão, no estado sólido, é de 2800 a.C. na antiga Babilónia, onde era feito a partir de gordura fervida e cinzas.

Ao longo dos séculos, as práticas de higiene evoluíram e, inevitavelmente, também a qualidade de vida dos humanos. Para satisfazer as necessidades dos consumidores, esta área sofreu vários avanços tecnológicos com o objetivo de criar processos de fabrico mais produtivos, encontrar melhores matérias-primas e aumentar a eficácia dos produtos [10].

Durante a Primeira e Segunda Guerra Mundial houve escassez de óleos e gordura animal e vegetal que eram utilizados para fazer sabão. Os cientistas tiveram de arranjar outras matérias-primas. Estas eram “sintetizadas” para produzir substâncias químicas com propriedades similares. Assim, os detergentes sintéticos foram desenvolvidos e introduzidos no mercado, tendo vindo a substituir muitos produtos à base do sabão, sendo considerados uma nova preferência dos consumidores [11]. Os detergentes também são tensoativos, logo têm grande capacidade de limpeza e apresentam algumas vantagens em relação ao sabão, tais como, maior eficiência em água dura, uma vez que os sais de cálcio e magnésio são solúveis, e ocorre formação de soluções neutras em vez de alcalinas, pois os detergentes são sais de ácidos fortes, ao contrário do sabão [2]. Podem ser manufacturados tanto no estado sólido como no

¹ Capítulo 2.4.1

estado líquido, tendo a primeira precedido a segunda, exceto nos amaciadores de roupa e nos champôs, que apenas são fabricados no estado líquido. Os produtos de limpeza sólidos ou em pó mais comuns são os detergentes para roupa e máquinas da loiça [12].

Desde a introdução no mercado no final dos anos 40, os detergentes e sabonetes líquidos têm ganho popularidade, uma vez que apresentam vantagens em relação aos detergentes em pó, nomeadamente dissolverem-se mais rápido, particularmente em água fria, são mais fáceis de dosear e não libertam partículas para o ar. No entanto, como desvantagem, o formato líquido envolve uma diluição dos componentes ativos, ou seja, para o mesmo volume, o detergente em pó tem maior quantidade de compostos ativos. Por exemplo, um detergente para a máquina de lavar a loiça, a versão sólida é mais eficaz, porque o detergente é mais concentrado e não necessita de ser manuseado. Os detergentes para lavagem manual, uma vez que é necessário manusear o produto, a variante líquida apresenta um grau de performance superior. Neste caso, o desenvolvimento destes produtos líquidos procura sempre igualar a *performance* dos sólidos [12].

Um produto de limpeza pode ser enriquecido ao acrescentar aditivos à sua formulação, concedendo outras finalidades ao mesmo. Um aditivo possível é um desinfetante. Os desinfetantes são agentes químicos que destroem ou inibem o crescimento de microrganismos presentes em objetos inanimados. A adição deste componente concede ao produto a finalidade de desinfetante [13].

Outro aditivo que valoriza o produto é o espessante, que atribui uma viscosidade ao mesmo. Esta característica é muitas vezes associada à estética e à eficácia dos produtos. Esta última influencia muito a opinião dos consumidores, pois quando o produto é muito líquido, a perceção comum é de que este está muito diluído e por isso não tem a mesma eficácia. Não existe evidência que a adição de espessante influencie a eficiência do produto, porém estabiliza-o, principalmente se for uma emulsão ou uma suspensão, evitando a separação de fases. Para além disso, também o torna mais económico. Por exemplo, se uma saboneteira estiver cheia com um sabonete viscoso, a quantidade que sai será inferior do que se o sabonete for totalmente líquido. Logo, gasta-se menos produto e este dura mais.

O estudo da viscosidade deste tipo de produtos permite obter uma variedade de informação, tais como prever o comportamento em diferentes condições e aplicações, conhecer a sua estabilidade e os efeitos de processabilidade, de envelhecimento e de mudança de formulação. Deste modo, a viscosidade é um parâmetro muito comum no Controlo de Qualidade, pois representa uma medida da consistência e qualidade do produto. Adicionalmente, pode ser relevante quando se pretende delinear um sistema de bombas e tubagens, pois se o líquido tiver uma viscosidade elevada sabe-se que é necessária mais potência do que se tiver baixa viscosidade. Portanto, o conhecimento da reologia dos produtos de limpeza e desinfecção é uma mais-valia para as indústrias deste setor de atividade bem como para os consumidores destes produtos [14].

Posto isto, este trabalho focou-se em dois produtos viscosos, cada um representativo de uma gama diferente. Em termos de Cosméticos, um dos produtos é um sabonete líquido desinfetante para as mãos, posteriormente referido como CG02/21. No que respeita aos Detergentes, o outro produto é um detergente líquido para lavagem manual da loiça, que será mencionado como CG06/21.

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é estudar o comportamento reológico em produtos de limpeza e desinfecção, nomeadamente um detergente líquido para lavagem manual da loiça e um sabonete líquido desinfetante para as mãos. Este estudo abrangeu diversas tarefas com vista a melhorar algumas práticas da empresa, tanto durante a produção como em armazém, de modo a:

1. caraterizar o comportamento reológico destes produtos;
2. compreender a influência de fatores na viscosidade;
3. estudar a sua estabilidade.

Com o primeiro propósito em mente, procura-se compreender o comportamento da viscosidade dos dois produtos em função da taxa de corte e caraterizá-lo de acordo com o tipo de fluído. Para tal, pretende-se estudar o efeito da velocidade de rotação na viscosidade.

De maneira a alcançar o segundo objetivo, tem-se em vista estudar a influência de dois fatores determinantes: a temperatura e a percentagem de espessante na formulação; uma vez que influenciam direta e significativamente a viscosidade de um fluído. Para várias quantidades de espessante, pretende-se medir a viscosidade a diferentes temperaturas e analisar o seu comportamento, de modo a obter uma relação entre a viscosidade e a temperatura, para cada percentagem de espessante.

Relativamente ao terceiro objetivo, propõem-se perceber o efeito da temperatura na estabilidade dos produtos, nomeadamente na viscosidade. Com esta finalidade, realizar-se-ão testes de estabilidade. Amostras serão colocadas em três condições distintas: a temperatura baixa no frigorífico, com temperatura média de 7,7°C; a temperatura ambiente, em média a 21,5°C; e a temperatura alta de 45°C, na estufa. Como resultado, espera-se criar um método interino para testes de estabilidade acelerados, podendo vir a ser adaptado no futuro para estudar outros parâmetros físico-químicos.

Por fim, tem-se em vista realizar este estudo com dois equipamentos de medição da viscosidade. Assim, poder-se-á comparar o tempo de operação e a precisão de cada equipamento.

1.3. Organização da Tese

A presente dissertação é constituída por cinco capítulos. O Capítulo 1 apresenta o enquadramento temático e os objetivos deste estudo.

O Capítulo 2 contém o conhecimento teórico e algum estado da arte sobre o tema em estudo. Alguns conceitos essenciais são abordados neste capítulo, nomeadamente a reologia, a viscosidade e a composição de sabonetes e detergentes líquidos.

No Capítulo 3 caracterizam-se os materiais e equipamentos utilizados e descrevem-se todos os métodos experimentais realizados neste trabalho. Este está dividido da seguinte forma:

- Caracterização dos Produtos, no qual é analisado o tipo de solução dos produtos-alvo;
- Comportamento Reológico, no qual se estuda o efeito da velocidade de rotação, a influência da quantidade de espessante e o efeito da temperatura;
- Ensaio de Estabilidade, em que se analisa a estabilidade dos produtos em diferentes condições de temperatura de armazenamento.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante todo o trabalho experimental, descrito no Capítulo 3.

Por último, o Capítulo 5 consiste numa sùmula dos resultados do Capítulo 4 e nas conclusões finais, apontando-se algumas propostas de trabalho futuro.

2. Introdução Teórica

2.1. Reologia

O conceito de reologia é o estudo do escoamento e da deformação de matéria, quando submetida a uma determinada tensão de corte [15]. A reologia tem duas principais propriedades: a elasticidade, ligada ao comportamento dos sólidos; e a viscosidade, associada aos fluídos [16].

A premissa da teoria da elasticidade clássica foi definida pela primeira vez por Robert Hooke em *True Theory of Elasticity*, em 1678, afirmando que se duplicar a tensão, duplica-se a extensão. Por outro lado, em 1687, Isaac Newton foi o primeiro a documentar um estudo relacionado com o comportamento reológico dos fluídos no livro da sua autoria, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, onde se encontra a seguinte citação: “A resistência que surge da falta de escorregamento das partes do líquido, sendo as restantes coisas iguais, é proporcional à velocidade com que as partes do líquido são separadas umas das outras” (Figura 2.1). A falta de deslizamento referida por Newton é considerada atualmente como viscosidade. O termo Reologia foi proposto pelo Professor Eugene Cook Bingham da Lafayette College e a sua definição foi aceite quando a American Society of Rheology foi fundada em 1929. Desde então, tem se vindo a observar avanços significativos nas áreas da bioreologia, da reologia de polímeros e da reologia de suspensões. Foram também criadas sociedades nacionais de reologia em vários países. Contudo, ainda existem muitas questões por estudar, uma vez que reologia é uma ciência difícil e complexa [17]. Os sistemas de surfactantes são um exemplo de complexidade e de comportamento reológico incomum [16].

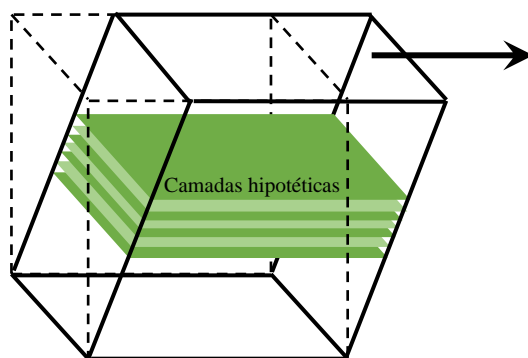


Figura 2.1 - Comportamento das camadas hipotéticas de um líquido quando sujeitas a uma força de corte. (Adaptado de [15])

2.2. Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade reológica e consiste na resistência de um fluido à deformação originada por uma determinada tensão. Na Figura 2.2 observam-se duas placas paralelas separadas por uma distância h , contendo uma substância entre elas. A placa inferior é fixa enquanto uma força F é aplicada na placa superior, com área A_{ps} , movendo-a a uma velocidade U (não nula) constante. O fluido em contacto com a placa superior tem a mesma velocidade U que a superfície. Quando em contacto com a placa inferior, a velocidade da substância é nula. O segmento do fluido ab move-se para ab' .

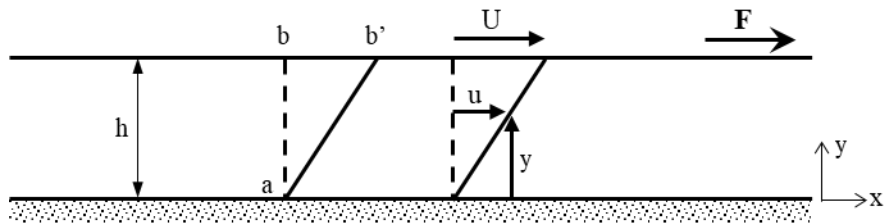


Figura 2.2 - Deformação resultante da aplicação de uma força de corte constante. F – força aplicada na placa superior; U – velocidade constante (não nula) da placa superior; u – velocidade da camada de fluido; h – distância entre as duas placas paralelas. (Adaptado de [18])

A força F gera uma resistência ao movimento devido a forças de adesão entre a placa e o fluido e a forças de coesão entre as camadas de fluido, originando um gradiente de velocidade $\frac{du}{dy}$, designada por taxa de corte, γ (s^{-1}). A velocidade u varia linearmente de zero na placa inferior até U na placa superior. A tensão de corte exercida no fluido, τ (Pa), define-se pelo quociente entre a força aplicada, F , e a área da placa, A_{ps} , e está representada na seguinte Equação 2.1 [17,18]:

$$\tau = \frac{F}{A_{ps}} \quad (2.1)$$

Conforme ilustra a Equação 2.2, a relação linear entre a tensão de corte e taxa de corte é descrita pela lei de Newton, sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade do fluido, η (Pa.s).

$$\tau = \eta\gamma \quad (2.2)$$

Dependendo do comportamento do fluido quando submetido a uma tensão de corte, este pode ser classificado como Newtoniano ou não Newtoniano.

Os fluidos Newtonianos são caracterizados pela lei de Newton, isto é, apresentam uma relação linear entre a tensão de corte e a taxa de corte. A viscosidade destes fluidos apenas depende da temperatura. Assim, a uma determinada temperatura, o valor de viscosidade é constante independentemente da taxa de corte, tal como se observa na Figura 2.3 [17].

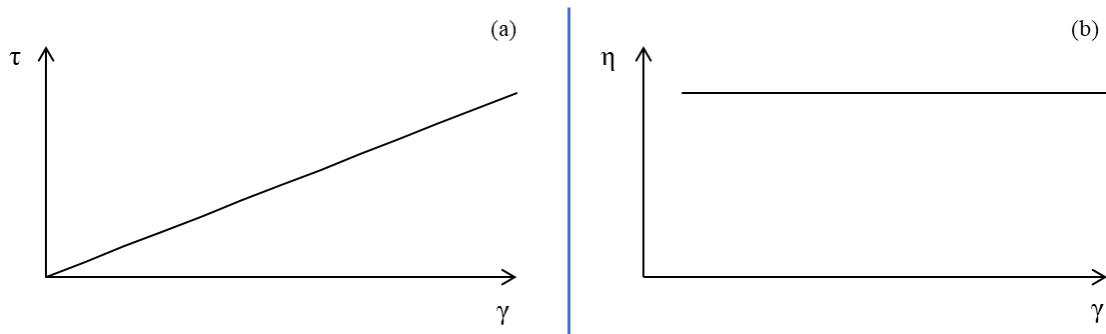


Figura 2.3 - Comportamento de um fluido Newtoniano a temperatura constante: (a) Relação linear entre a tensão e a taxa de corte; (b) Viscosidade constante, independentemente da taxa de corte.

Nos fluidos não Newtonianos observa-se uma relação não-linear entre as duas grandezas. Neste caso, a viscosidade pode ser afetada por vários fatores, tais como, taxa de corte e temperatura. Existem três tipos de fluidos não Newtonianos, caracterizados pela curva τ vs γ (Figura 2.4): os pseudoplásticos, os dilatantes e o plástico de Bingham. O fluido pseudoplástico é aquele cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. No fluido dilatante, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte. Por último, o plástico de Bingham apenas se deforma a partir de um determinado valor crítico designado de tensão de cedência, τ_0 , apresentando de seguida um comportamento Newtoniano [17].

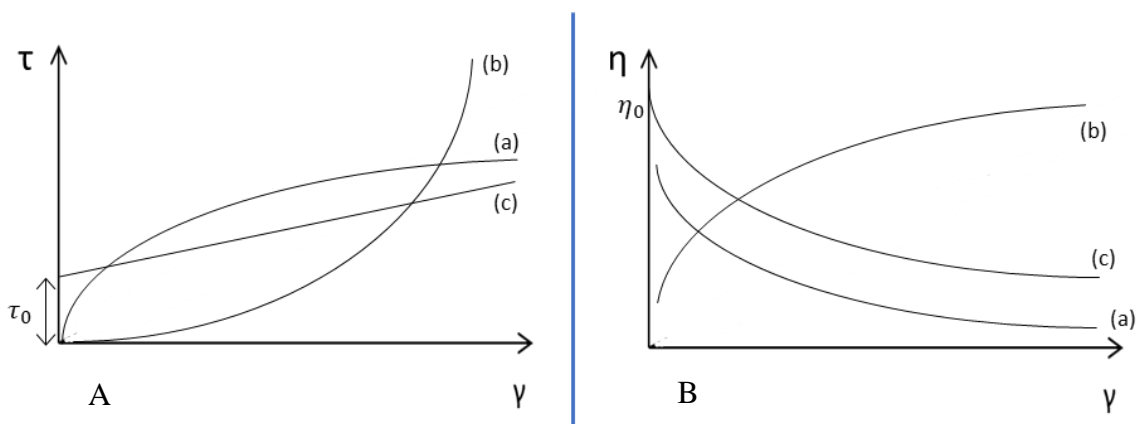


Figura 2.4 - Comportamento de um fluido não Newtoniano a temperatura constante: A – tensão de corte em função da taxa de corte; B – viscosidade em função da taxa de corte; (a) Fluido pseudoplástico; (b) Fluido dilatante; (c) Plástico de Bingham.

Um exemplo de fluido Newtoniano é a glicerina. Num estudo realizado por Mowlavi et al., 2016 [19], soluções aquosas de glicerina a várias concentrações, variando desde 50,0 a 99,8%, foram utilizadas como modelos de fluidos Newtonianos na experiência *in vitro*. A reologia destas soluções foi caracterizada a taxas de corte entre 10^{-1} e 500 s^{-1} , a 22°C . Os resultados de cada solução foram representados tal como na Figura 2.3.b, obtendo várias linhas horizontais, uma por cada concentração. As viscosidades obtidas foram de 6 a 1185 mPa.s.

Outro estudo, este realizado por Romih et al., 2020 [20], utilizou poliacrilato de sódio como base para um sensor de gás fenol. Na caracterização reológica deste fluido observou-se uma descida exponencial na viscosidade de 250000 mPa.s (a 1 rpm) para 20000 mPa.s (a 100 rpm), semelhante à curva (a) da Figura 2.4, observando um comportamento não Newtoniano pseudoplástico. Este comportamento foi comparado com o da glicerina.

Os vários comportamentos reológicos podem ser caracterizados por diferentes modelos. Estes modelos consistem em equações que relacionam a tensão de corte ou a viscosidade com a taxa de corte, usando um número mínimo de constantes. Tal como ilustra a Figura 2.5, dependendo da taxa de corte, os modelos podem ser mais ou menos adequados ao fluido em estudo.

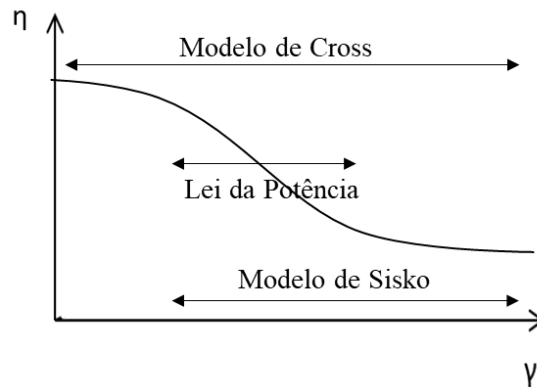


Figura 2.5 - Diferentes modelos reológicos e a amplitude da taxa de corte a que estes se aplicam. (Adaptado de [15])

O **Modelo de Cross** descreve a curva completa, desde baixas taxas de corte até às mais elevadas. Este modelo é definido pela seguinte equação:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\gamma)^m} \quad (2.3)$$

Em que K é a constante de Cross, em segundos, e m é o expoente de Cross. Se m tender para zero, o modelo descreve um comportamento Newtoniano. Se m se aproximar de 1 descreve um comportamento não Newtoniano pseudoplástico [15].

Em muitos casos, $\eta_0 \gg \eta_{\infty}$, $K\gamma \gg 1$ e η_{∞} é muito pequeno. Assim, obtém-se a **Lei da Potência** ou o Modelo de Ostwald – de Waele:

$$\tau = k\gamma^n \Leftrightarrow \eta = k\gamma^{n-1} \quad (2.4)$$

Em que k é o coeficiente de consistência, em Pa.sⁿ, e n é o índice de fluxo. Se se tratar de um fluido com comportamento viscoso ideal, n é igual a 1. Se o índice de fluxo for menor do que a unidade, o comportamento é não Newtoniano pseudoplástico. Quando o fluido é dilatante, o n é superior a 1.

O modelo da Lei da Potência é adequado quando aplicado a taxas de corte entre 1 e 10³ s⁻¹, sendo que a partir deste valor a curva começa a ficar plana, tendendo para η_∞ [15,16]. Se for esse o caso, o **Modelo de Sisko** é a melhor escolha [15]:

$$\tau = k\gamma^n + \eta_\infty\gamma \Leftrightarrow \eta = k\gamma^{n-1} + \eta_\infty \quad (2.5)$$

Por fim, o **Modelo de Bingham**, tal como o nome indica, descreve o comportamento do plástico de Bingham [15]:

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma \quad (2.6)$$

Funk e Dinger, 1994 [21] relataram ocorrências de comportamento pseudoplástico a baixas taxas de corte e comportamento dilatante a maiores taxas de corte em suspensões. Assim, foi observado uma mistura de comportamentos reológicos, sendo complicado o ajuste dos resultados a um só modelo e, conseqüentemente, não existe uma equação reológica que caracterize este tipo de suspensões.

Geralmente, a viscosidade de um líquido decresce com o aumento da temperatura devido ao aumento do movimento Browniano das moléculas constituintes. O comportamento do fluido pode ser caracterizado aproximadamente pela lei de Arrhenius [15,17]:

$$\eta = Ae^{B/T} \quad (2.7)$$

Em que A e B são constantes do fluido e T é a temperatura absoluta, em °C.

Para além disso, a viscosidade do fluido também influencia o efeito da temperatura. Isto é, com a subida de 1°C na temperatura, um fluido com maior viscosidade terá uma maior mudança no seu valor [17].

Ike, 2019 [22] analisou as propriedades físico-químicas do óleo de palma e do óleo de soja e caracterizou a dependência da viscosidade com a temperatura através da lei de Arrhenius. Para tal, efetuou medições de viscosidade no intervalo de temperaturas de 20 a 90°C. Para ambos os óleos, observou uma clara diminuição da viscosidade à medida que a temperatura aumentava. Para obter as constantes, representou a linearização da viscosidade em função do inverso da temperatura. Também referiu que para se saber o perfil de viscosidade em aplicações com temperaturas extremas, seria necessário estudar o comportamento desta, uma vez que os resultados obtidos foram caracterizados para o intervalo de 20 a 90°C.

A reometria é a tecnologia de medição utilizada para determinar informação reológica. Mais focado na medição da viscosidade, existem diversos equipamentos para esse fim, chamados de viscosímetros e podem ser divididos em dois grupos, de acordo com o tipo de medição.

Um grupo constitui-se pelos instrumentos que realizam medições diretas da tensão e da taxa de corte do fluido. Este grupo engloba os viscosímetros rotativos de placas paralelas, de cone-e-placa, de cilindros concêntricos e de sistemas de medição relativa. Os viscosímetros rotativos *Brookfield* são um exemplo deste último tipo de equipamento. Estes tipos de viscosímetros trabalham com diferentes valores de taxa de corte, por isso podem ser aplicados para diversos ensaios tanto de fluidos Newtonianos como de fluidos com comportamento não-linear [23,24].

O outro grupo deduz a razão entre a tensão e a taxa de corte por meios indiretos. O viscosímetro capilar, o viscosímetro de Stokes e o Copo Ford são alguns exemplos de equipamentos deste grupo. Este tipo de equipamento é bastante adequado para trabalho de terreno, pois são robustos e de fácil transporte e limpeza [23].

2.2.1. Copo Ford

Com o Copo Ford determina-se a viscosidade do fluido a partir do tempo gasto para esvaziar o reservatório, conforme ilustra a Figura 2.6. É um método simples, rápido e requer apenas um pequeno volume de amostra de fluido. Portanto, é muito utilizado industrialmente. Porém, é mais adequado a medições de viscosidade à temperatura ambiente (25°C).



Figura 2.6 - Copo Ford nº4 com diâmetro de 4,12 mm e cronómetro.

O princípio de funcionamento baseia-se no fluxo de Poiseuille, isto é, um escoamento em regime laminar, hidrodinamicamente desenvolvido e obtido através de um gradiente de pressão. Uma vez que o gradiente é a gravidade e a densidade é considerada um fator relevante, a viscosidade obtida é uma viscosidade cinemática (ν) e a unidade desta é Stokes. Baseado na física que afirma que o volume de escoamento de um fluido através de um tubo é diretamente proporcional ao tempo de escoamento, à variação de pressão ao longo do tubo, ao raio do tubo à quarta e inversamente proporcional ao comprimento do tubo e à viscosidade do fluido [23].

Ela é, então, a base da equação proposta pelo fabricante do Copo Ford:

$$\nu = C \times \Delta t + D \quad (2.8)$$

As constantes C e D são definidas experimentalmente pelo fabricante e “corrigem” todas as aproximações da análise. A última equação é a curva de conversão entre o tempo de esvaziamento total do copo e a viscosidade cinemática do fluido. As constantes variam com diferentes orifícios.

Neste tipo de equipamento, a temperatura também é um fator influenciador das medições de viscosidade. Existem erros associados à medição da temperatura do fluido, pois esta pode mudar durante a medição devido à diferença de temperatura entre a superfície do copo e a amostra [23].

2.2.2. Viscosímetro rotativo

O viscosímetro *Brookfield* mede a força necessária para rodar uma haste (*spindle*) submersa no líquido sujeito a análise. A essa força dá-se o nome de binário. O binário é medido em porcentagem, tendo como referência a viscosidade máxima que a haste consegue medir à velocidade de rotação escolhida. O viscosímetro também exibe a viscosidade em centiPoise (cP), sendo que esta corresponde ao produto do binário com a viscosidade máxima da combinação haste/velocidade de rotação escolhida [14]. Portanto, pode-se relacionar estas três variáveis através da seguinte equação:

$$\text{binário} = \frac{\eta}{\eta_{\text{máx}}} \quad (2.9)$$

Na Figura 2.7, pode-se observar que o viscosímetro pode ter alguns acessórios que auxiliam a medição da viscosidade. Um deles é a *guard leg*. Esta tem a função de proteger a haste de se danificar durante o processo experimental. A *guard leg* deve ser sempre usada, porém podem existir circunstâncias que o seu uso não é desejável. Se esta situação ocorrer deve-se referir que os resultados foram obtidos sem *guard leg*.

Outro acessório é o sensor de temperatura. O registo da temperatura na medição da viscosidade é muito importante, uma vez que é conhecido que a temperatura é um fator influenciador da viscosidade. O sensor é acoplado ao viscosímetro e este exibe a temperatura em °C no mostrador [14].

Um acessório de grande relevância é o equipamento para controlar a temperatura, nomeadamente um banho termostático. O controlo de temperatura garante o máximo de precisão e de reprodutibilidade em vários procedimentos de medição da viscosidade [14].



Figura 2.7 - Viscosímetro rotativo *Brookfield* com *guard leg* e sensor de temperatura.

Existem diversas hastes com diferentes geometrias. Este modelo de viscosímetro apresenta quatro hastes, duas cilíndricas e duas em forma de disco. Cada uma é identificada por um código, conforme ilustra a Figura 2.8.

As hastes cilíndricas (SP61 e SP64) permitem calcular a tensão e a taxa de corte bem como a viscosidade num recipiente cilíndrico, sem o uso da *guard leg*. As hastes em forma de disco (SP62 e SP63) determinam valores de viscosidade precisos e reprodutíveis para a maioria dos fluídos. É recomendável usar amostras de, pelo menos, 500 mL para garantir que a superfície do líquido atinge a marca da haste [14].

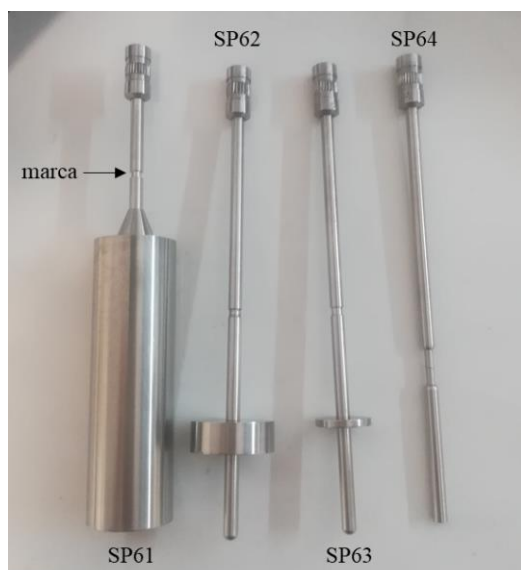


Figura 2.8 - Hastes cilíndricas SP61 e SP64 e hastes em forma de disco SP62 e SP63.

Para realizar a medição de viscosidade para uma análise específica, como por exemplo, para o Controlo de Qualidade, deve-se selecionar antecipadamente a combinação haste/velocidade de rotação mais adequada ao líquido. Se a viscosidade deste fluido não é conhecida, o melhor método para escolher a combinação é através do binário. O objetivo é obter valores entre 10% e 100%, pois o erro relativo diminui à medida que o valor do binário se aproxima de 100%. Se o binário for abaixo de 10% deve-se selecionar uma velocidade mais alta ou uma haste com maior dimensão. Se o binário for acima de 100%, no mostrador aparece EEEE, o que significa que a viscosidade é superior à viscosidade máxima que essa combinação consegue medir. Neste caso, deve-se diminuir a velocidade de rotação ou escolher uma haste mais pequena [14].

Os viscosímetros rotativos *Brookfield* são muito utilizados em laboratórios de investigação e desenvolvimento, sobretudo para medições de viscosidade de fluídos de base aquosa. São de baixo custo e fáceis de usar. Porém, apenas medem valores de viscosidade relativa ou que dependem do instrumento, uma vez que a viscosidade é medida com uma haste específica e sem informação da taxa de corte [24]. Existem outros modelos e outros tipos de haste que permitem obter um valor de taxa de corte, através da Equação 2.10, multiplicando a velocidade de rotação por uma constante (SRC – *Shear Rate Constant*) específica para a haste utilizada [14].

$$\gamma = \text{SRC} \times N \quad (2.10)$$

Um equipamento alternativo ao viscosímetro rotativo e possivelmente mais adequado ao estudo reológico é o reómetro. Este equipamento mede o comportamento de fluxo do fluido em resposta a uma força aplicada, nomeadamente uma taxa de corte ou tensão de corte. Um reómetro utiliza um rolamento

de ar de baixa fricção, cuja mecânica permite obter uma gama de binário muito superior ao que é facultado pelo viscosímetro. Assim, o desempenho do reómetro é mais apropriado a uma caracterização mais vasta do escoamento, da deformação e da viscosidade de um material, tanto Newtoniano como não Newtoniano. Normalmente, um viscosímetro pode medir num intervalo de taxas de corte de 0,1 a 10^3 s^{-1} enquanto um reómetro pode funcionar a taxas de corte entre 10^{-6} e 10^5 s^{-1} [25-27].

2.3. Soluções

Uma **solução verdadeira** é uma mistura homogénea de duas ou mais substâncias e constituída por um solvente e um ou mais solutos. Neste caso, os solutos têm dimensão inferior a 1 nm e dissolvem-se totalmente no solvente. Dependendo da natureza dos componentes (gás, líquido e sólido), pode-se destacar seis tipos de soluções verdadeiras, apresentadas na Tabela 2.1 [28].

Tabela 2.1 - Tipos de soluções verdadeiras. (Adaptado de [28])

Componente 1	Componente 2	Solução verdadeira resultante
Gás	Gás	Gás
Gás	Líquido	Líquido
Gás	Sólido	Sólido
Líquido	Líquido	Líquido
Sólido	Líquido	Líquido
Sólido	Sólido	Sólido

Uma **suspensão** é uma mistura heterogénea de duas ou mais substâncias. Também é constituída por um solvente e um soluto (ou mais). No entanto, as partículas do soluto ficam suspensas no início e depois depositam-se gradualmente no fundo. O tamanho destas partículas é superior a 1000 nm [28].

Entre estes dois extremos encontra-se um estado intermédio, denominado coloidal. Um **coloidal** consiste na dispersão de partículas de uma substância (a fase dispersa) num meio de outra substância (meio dispersante). As partículas variam de dimensão desde 1 nm até 1000 nm, sendo maiores do que as moléculas de soluto numa solução verdadeira, mas menores do que as partículas numa suspensão. Tanto a fase dispersa como o meio dispersante podem ser gases, líquidos ou sólidos, por isso existem oito combinações possíveis, como se pode observar na Tabela 2.2 [28].

Tabela 2.2 - Tipos de coloidais. (Adaptado de [28])

Meio dispersante	Fase dispersa	Coloidal
Gás	Líquido	Aerossol
Gás	Sólido	Aerossol
Líquido	Gás	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsão
Líquido	Sólido	Sol
Sólido	Gás	Espuma
Sólido	Líquido	Gel
Sólido	Sólido	Sol sólido

Os coloidais apresentam um aspeto homogéneo a olho nu. Por esta razão, podem ser confundidos com soluções verdadeiras. No entanto, microscopicamente é possível distinguir as diferentes fases na solução. Deste modo, a microscopia ótica é um método que permite identificar um coloidal.

De facto, a microscopia ótica é um dos métodos mais utilizados para caracterizar as microestruturas das emulsões, pois é fácil de operar, relativamente barato e disponível na maioria das instalações de investigação científica. Através desta técnica, também é possível obter a morfologia e tamanho das gotas da emulsão. Contudo, existem limitações quando se trata de microscopia ótica na ciência das emulsões: dificuldade em distinguir as composições da emulsão devido ao nível de resolução; apenas se observam gotas esféricas e conseqüentemente pode-se perder muita informação relevante; também não se consegue identificar os estados físicos da fase dispersa e, para além disso, o contraste entre os diferentes componentes da emulsão é fraco, uma vez que estes podem ter índices de refração semelhantes. Por esta razão, combinam-se outras técnicas à microscopia ótica como a adição de corantes que absorvem a luz visível e que são dissolvidos na fase oleosa ou na fase aquosa da emulsão. Assim, possibilita a distinção de um dos componente em relação aos outros. É necessário ter em consideração que alguns corantes podem interagir com os constituintes da emulsão e alterar a sua microestrutura [29].

Com o objetivo de perceber a estabilidade de emulsões em condições gastrointestinais, Corstens et al., 2016 [30] realizaram uma caracterização física das emulsões que prepararam, na qual utilizaram microscopia ótica para definir a morfologia destas. Não houve diluição das amostras e observaram com uma ampliação de 100x.

Phan et al., 2014 [31] estudaram as propriedades emulsificantes dos materiais da membrana do glóbulo da gordura do leite, isolados de diferentes produtos lácteos. Mais uma vez, foi através de microscopia ótica que observaram as morfologias das diferentes emulsões, bem como a estabilidade das mesmas. Neste caso, utilizaram o método de Phan et al., 2013 [32], cujas amostras foram diluídas dez vezes em água desionizada e observadas com ampliação de 50x.

Outra forma de diferenciar um coloidal de uma solução verdadeira é através do Efeito de Tyndall. Quando um feixe de luz passa através de uma solução verdadeira, não se observa qualquer dispersão da luz, pois as moléculas do soluto são demasiado pequenas para interagir com a luz visível. Porém, quando se trata de um coloidal, observa-se a dispersão da luz visível devido à fase dispersa. Relativamente a uma suspensão, a luz é totalmente dispersa através das partículas suspensas. Na Figura 2.9 pode observar este fenómeno nas diferentes soluções [28].

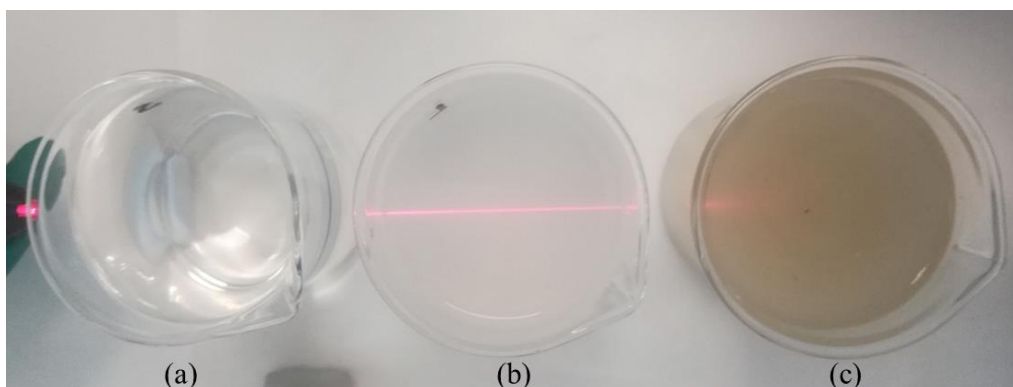


Figura 2.9 - Efeito de Tyndall nas diferentes soluções: (a) Solução verdadeira, não se observa a dispersão da luz; (b) Coloidal, observa-se dispersão da luz; (c) Suspensão, observa-se a dispersão total da luz.

2.4. Sabonetes e Detergentes Líquidos

Os sabonetes e detergentes líquidos fazem parte de uma variedade de produtos de limpeza e desinfecção, com aplicação tanto doméstica como industrial, que procuram ter uma alta eficiência, ser sustentável com mínimo dano ao meio ambiente e a preços acessíveis para maior acesso por parte dos consumidores. Assim, desenvolver formulações para este tipo de produtos é desafiante [2].

A formulação de sabonetes e detergentes líquidos consiste geralmente num solvente, num sistema de compostos ativos (tensoativos) e em componentes complementares, tais como conservantes, desinfetantes, espessantes, entre outros.

A escolha do solvente para este tipo de produtos depende da natureza dos componentes ativos na formulação, da aplicação pretendida e dos custos associados. O solvente mais corrente na generalidade dos produtos de limpeza industrial e doméstica é a água. Normalmente, sabonetes e detergentes de base aquosa são menos tóxicos, mais sustentáveis, mais compatíveis com diferentes superfícies e mais baratos. Contudo, os componentes mais habituais nas formulações têm solubilidade em água limitada pelo que, por vezes, seja necessário adicionar co-solvente e/ou hidrótopo (componente orgânico que aumenta a solubilidade de compostos hidrofóbicos em água). Exemplos de co-solventes são etanol,

glicerol e propilenoglicol, também conhecido por propilenoglicol. Como hidrótropos comuns tem-se xileno sulfonato de sódio, tolueno sulfonato de sódio e cumeno sulfonato de sódio [33,34].

2.4.1. Tensioativos

Os tensioativos, também designados por surfactantes, estão presentes em quase todos os produtos de limpeza e de higiene. De facto, são responsáveis pela característica mais importante destes produtos, a capacidade de remoção de sujidades [2]. Portanto, é essencial escolher o sistema de tensioativos mais adequado ao produto e à sua finalidade. O principal fator a considerar é a eficiência destes sistemas. Também é relevante avaliar o impacto ambiental e os custos associados, visto que produtos como detergentes de lavandaria, de lavar a loiça e produtos de limpeza de superfícies são consumidos globalmente em grande volume [35].

Os tensioativos são moléculas anfipáticas que consistem numa parte hidrofílica e outra hidrofóbica, tal como ilustra a Figura 2.10. A parte hidrofílica é a extremidade polar e iónica da molécula. A parte hidrofóbica (apolar) é constituída geralmente por uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarbonetos, contendo entre 12 e 18 carbonos [2]. Estas moléculas concentram-se nas interfaces de duas fases imiscíveis, separando-as e reduzindo a sua tensão superficial [35].

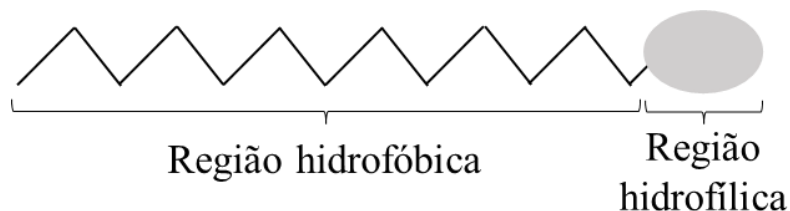


Figura 2.10 - Tensioativo.

A tensão superficial é a “propriedade da superfície do líquido que permite que este resista a uma força externa, devido à natureza coesiva das suas moléculas” [36]. A tensão superficial é definida pela razão entre a força na superfície e o comprimento em que esta atua. Normalmente medida em dynes por centímetro (dyn/cm), as unidades SI são Newton por metro (N/m) [37].

Como se pode observar pela Figura 2.11, as forças coesivas são partilhadas entre todas as moléculas do líquido, porém as moléculas que se encontram imediatamente na superfície do líquido não têm moléculas vizinhas em cima. Portanto, as forças coesivas destas com as outras moléculas vizinhas são mais fortes do que o normal. Como resultado, torna mais complicado mover um objeto através da superfície do líquido, aparentando que existe uma película plástica na superfície. Esta propriedade é a responsável pela forma da gota de água numa placa de vidro, pela forma esférica das bolhas, por

pequenos objetos, como uma agulha, consigam flutuar e por determinados insetos consigam andar sobre a superfície da água [36,37].

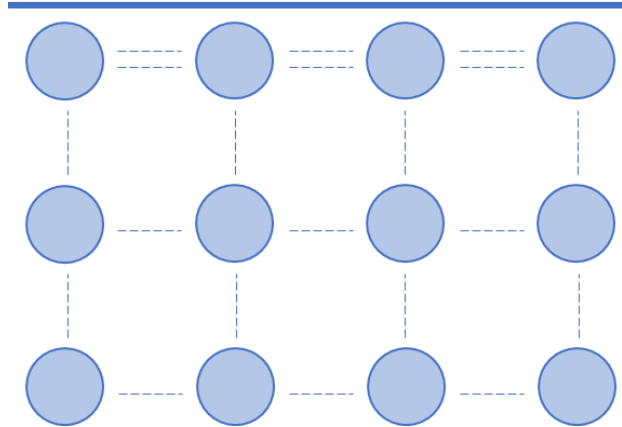


Figura 2.11 - Forças coesivas partilhadas pelas moléculas do líquido. (Adaptado de [36])

A capacidade de limpeza resulta na redução da tensão superficial da água, permitindo a formação de micelas e, como resultado, facilita a remoção da sujeira. Uma micela, representada na Figura 2.12 é uma estrutura normalmente esférica, onde a extremidade apolar do tensoativo fica orientada para o interior, enquanto a extremidade polar fica para fora, criando uma superfície iônica. Os produtos com tensoativos originam sistemas dinâmicos, onde as micelas estão em constante formação e destruição e mantêm-se sempre dispersas devido à repulsão entre as respectivas cargas superficiais. Estas características são importantes, pois asseguram que as partículas da sujeira ficam no interior das micelas, mantendo-as em suspensão e evitando que se depositem de novo na superfície [2].

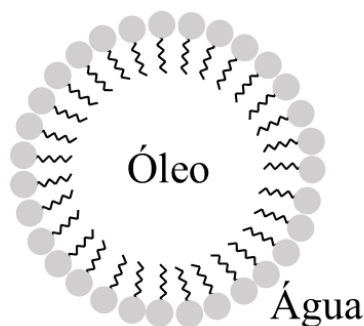


Figura 2.12 - Micela.

Os tensoativos têm atributos relevantes, nomeadamente, molhabilidade, emulsionante, agente de espuma e de detergentia [2]. De acordo com a natureza da extremidade hidrofílica, os surfactantes podem-se classificar como aniônicos, catiónicos, não-iónicos ou anfotéricos [35].

Os tensoativos **aniônicos** (Figura 2.13) são os mais usados industrialmente e são constituídos pela cadeia hidrofóbica ligada à extremidade hidrofílica de carga negativa, quando em solução aquosa. Os grupos hidrofílicos mais comuns são carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos [35]. Os tensoativos aniônicos têm um elevado poder de detergência e de espuma, comparando com os outros tipos de surfactantes. Deste modo, estão muito presentes nas formulações de sabonetes e detergentes [2].

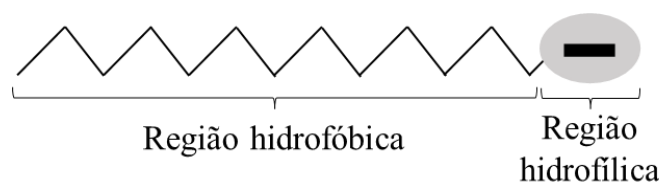


Figura 2.13 - Tensoativo aniônico.

Os tensoativos **catiônicos** (Figura 2.14) são constituídos pela cadeia hidrofóbica ligada à extremidade hidrofílica de carga positiva, quando em solução aquosa. Os mais comuns são sais quaternários de amônio, utilizados em produtos de cuidado têxtil. Os tensoativos catiônicos têm menor aplicação em detergentes manuais e cosméticos devido à incompatibilidade com tensoativos aniônicos, irritação da pele e dos olhos e à reduzida capacidade de detergência. Por esse motivo, são muito utilizados em condicionadores de cabelo, pois como são aplicados após a lavagem, a formulação destes produtos não necessita de tensoativos aniônicos [2].

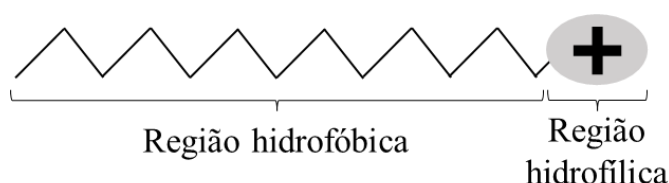


Figura 2.14 - Tensoativo catiônico.

Os tensoativos **não-iônicos** (Figura 2.15) são constituídos pela parte hidrofóbica e pela parte hidrofílica, sem carga iônica. Os mais comuns são as alcanolamidas de ácidos gordos e os tensoativos etoxilatos. Estes tensoativos são compatíveis com outros tipos de tensoativos, resultando em associações bastante benéficas. Têm também baixa irritabilidade para a pele e alta capacidade de redução da tensão superficial, porém possuem baixo poder de detergência e de espuma. Estas características permitem que estes tensoativos sejam utilizados principalmente como agentes emulsionantes [2,35].

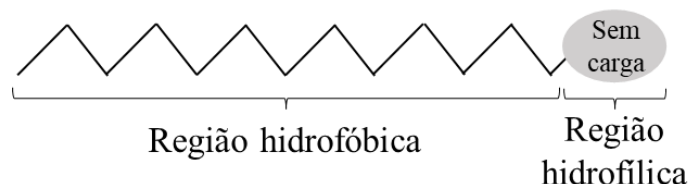


Figura 2.15 - Tensoativo não-iônico.

Os tensoativos **anfotéricos** (Figura 2.16) caracterizam-se por apresentarem, simultaneamente, grupos hidrofílicos aniônicos e catiónicos, ligados à cadeia hidrofóbica. Normalmente, são utilizados juntamente com outros tensoativos para estimular as propriedades de detergência e de formação de espuma. As características destes tensoativos dependem do pH do meio e do comprimento da cadeia que os constitui. Em soluções ácidas, a parte positiva pronuncia-se mais e a molécula adquire o comportamento de um tensoativo catiónico. Em soluções alcalinas, é o grupo negativo que se pronuncia, conferindo à molécula um comportamento de um tensoativo aniônico. Assim, a atividade superficial ótima destes tensoativos é em meio neutro, o que os torna bastante compatíveis com a pele, por isso são muito utilizados em produtos de higiene pessoal, tais como gel de banho e champô [2,35].



Figura 2.16 - Tensoativo anfotérico.

2.4.2. Conservantes

Os conservantes são utilizados na formulação de produtos de limpeza para manter a estabilidade e garantir a eficácia, evitando contaminações de origem física, química e sobretudo microbiológica.

As contaminações microbiológicas são as mais difíceis de prevenir, bem como as mais graves, visto que são complicadas de detetar no seu estado inicial e são prejudiciais à saúde humana. Estas são causadas por microrganismos, como bactérias e fungos, e estes necessitam de um meio com condições de nutrição, reprodução e mobilidade adequadas para se desenvolverem. Os produtos de limpeza e cosméticos são meios propícios para o crescimento e multiplicação de microrganismos, para além de serem produtos com tempo de vida útil prolongado. Por essas razões, é muito importante a utilização de conservantes neste tipo de produtos.

As contaminações microbiológicas originam modificações no aspeto, nas propriedades e na eficácia do produto. Alguns exemplos são:

- Emulsões podem separar-se em fases, sofrendo alterações na viscosidade, e criar uma camada de colónias;
- Produtos lípidos podem tornar-se turvos;
- Pode ocorrer fermentação e, conseqüentemente, formação de gases, resultando na deformação dos recipientes;
- O odor do produto pode alterar-se, bem como a cor.

A preservação dos produtos pode ser obtida por métodos físicos e/ou químicos. A adição de conservantes químicos na formulação assegura a preservação dos produtos desde a sua produção até ao consumidor final. Os conservantes devem ser estáveis e compatíveis com as outras matérias-primas, não alterando a sua cor, odor e textura, não tóxicos, não irritantes e ter um bom coeficiente de partição água/óleo para ser eficaz nas duas fases. É muito importante ter em atenção a quantidade recomendada pelo fornecedor e permitida pela legislação.

Existem vários conservantes que se apresentam como boas opções relativamente a custo-benefício, nomeadamente formaldeído, parabenos e fenoxietanol [2].

2.4.3. Desinfetantes

Os desinfetantes podem ser utilizados isoladamente ou acrescentados a outros produtos. Os desinfetantes são substâncias biocidas capazes de eliminar microrganismos patogénicos, exceto esporos, e podem atuar de duas formas diferentes: por inibição do crescimento ou por ação letal, sendo que esta última é a finalidade pretendida. Portanto, ao adicionar a outros produtos concede-lhes esta característica, sendo importante ter sempre em consideração o grau de desinfecção desejado, a compatibilidade com as outras matérias-primas, o efeito na estabilidade do produto e a segurança para o consumidor, isto é, não devem ser tóxicos para os humanos ou animais.

A resistência dos microrganismos aos desinfetantes depende de vários fatores. A eficácia do desinfetante é proporcional à sua concentração e ao tempo de contacto. Assim, pode-se ter altas concentrações com pouco tempo de contacto ou baixas concentrações com elevado tempo de contacto.

Os principais agentes ativos dos desinfetantes são o cloreto de benzalcónio, o formaldeído, o peróxido de hidrogénio, o ácido peracético e o cloro, mais comum em compostos como o hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e dióxido de cloro [2,13].

2.4.4. Espessantes

A viscosidade é uma propriedade importante de controlar quando se trata destes produtos. Para além de ser uma característica procurada pelos consumidores, sendo um fator de *marketing*, tem também impacto na estabilidade e funcionalidade do produto.

Os espessantes são usados como modificadores reológicos, de modo a obter a reologia pretendida para se adaptar a uma certa aplicação, bem como para prevenir a separação de fases em emulsões e suspensões, estabilizando o produto. Os espessantes podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos.

Por sua vez, os **espessantes orgânicos** dividem-se em espessantes de fase aquosa e espessantes de fase oleosa.

Os **espessantes orgânicos de fase aquosa**, tal como o nome indica, são solúveis em água e insolúveis em óleo. Alguns exemplos destes espessantes utilizados são polímeros e éteres poliglicólicos de ácidos gordos.

Um polímero é uma macromolécula formada por monómeros, ligados entre si por ligações covalentes. Este tipo de espessante aumenta a viscosidade da fase contínua em emulsões óleo em água, que consequentemente ajuda a estabilizar a mistura, principalmente na faixa de temperaturas de 40°C a 55°C, apenas necessitando de pequenas quantidades como 0,05% a 0,15%. Os espessantes poliméricos podem ser naturais ou sintéticos.

Como polímeros sintéticos, tem-se carbómeros, parafinas e isoparafinas, entre outros. Os carbómeros são polímeros carboxivinílicos derivados do ácido acrílico e apresentam-se no estado sólido, em pó. Como têm grupos carboxílicos, estes são de natureza aniónica, pelo que devem ser dispersos, hidratados e, por fim, neutralizados para adquirirem a função de espessante. Os carbómeros formam soluções aquosas muito transparentes. Para além disso, os polímeros sintéticos conferem ao produto uma sensação agradável de deslizamento na pele.

Como polímeros naturais, são conhecidos a goma guar, a goma xantana e os hidratos de carbono. As gomas guar e xantana são também em forma de pó, por isso devem ser hidratadas antes de as aplicar, e são muito utilizadas em champôs, condicionadores e cremes. A goma xantana é um polímero aniónico e é estável em gamas amplas de pH e em maiores temperaturas. Os hidratos de carbono mais utilizados são polissacarídeos derivados da celulose. Muitas vezes utilizados também como hidratantes, entram na formulação de cremes, champôs e sabonetes líquidos. Exemplos deste tipo de espessantes são carboximetilcelulose de sódio, hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose. A carboximetilcelulose de sódio é de natureza aniónica e consequentemente incompatível com surfactantes catiónicos. Porém, não necessita de ser neutralizada, pois apresenta-se na forma sódica.

Esta confere soluções translúcidas a turvas e é muito utilizada em pasta de dentes. A hidroxietilcelulose, hidroxipropilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose são de natureza não iônica, logo compatíveis com tensioativos catiônicos, e apresentam-se no estado sólido, por isso devem ser hidratadas antes de usar. Estas são solúveis em água fria ou álcool. Contudo, são insolúveis em água quente acima de 70°C e em solventes orgânicos. Meios fortemente alcalinos ou com eletrólitos reduzem a capacidade de espessar o produto. Como vantagem, proporcionam géis transparentes.

Os polímeros naturais estão sujeitos a sofrer hidrólise enzimática com o envelhecimento, resultando na perda de viscosidade por parte do produto. Como modo de prevenção, as soluções com este tipo de espessante necessitam de um bom sistema de conservantes.

Os **espessantes orgânicos de fase oleosa** são insolúveis em água, mas solúveis em óleo, sendo assim denominados de agentes de consistência. Alguns exemplos são álcoois gordos, ésteres gordos e ceras naturais e sintéticas.

Os álcoois gordos com cadeia carbônica C₁₆ – C₂₂ são os mais eficazes como espessantes e estabilizadores para cosméticos, nomeadamente para cremes e condicionadores. Alguns exemplos são o álcool cetílico (n-hexadecanol), o álcool cetosteárfílico e o álcool estearílico. Apesar das excelentes propriedades espessantes e estabilizadoras, quando são usados como único agente de consistência podem causar irritações cutâneas a pessoas com pele sensível, a viscosidade do produto aumenta significativamente ao longo do tempo e, quando utilizados em grande quantidade, o produto apresenta um aspeto ceroso e sem brilho.

Um éster gordo deriva de uma reação de esterificação, isto é, uma reação entre um álcool e um ácido gordo, produzindo também água. O ácido gordo mais utilizado para a síntese destes ésteres é o ácido esteárico, pois apresenta elevado poder espessante. Esta propriedade também depende do tipo de álcool e, posteriormente, do teor de mono e di éster presente na solução. Dos ésteres obtidos a partir da reação de ácidos gordos com glicóis destacam-se o monoestearato de etilenoglicol, o diestearato de etilenoglicol e o monoestearato de dietilenoglicol. Estes são responsáveis pela opacidade nos cremes e pelo brilho pérola em champôs. No entanto, não toleram um meio com pH abaixo de 4, uma vez que são hidrolisados. Dos ésteres obtidos através da reação de ácidos gordos com gliceróis sobressaem os triglicéridos.

Os **espessantes inorgânicos** são normalmente os eletrólitos e os aluminossilicatos e são responsáveis pelo espessamento da fase aquosa.

Os eletrólitos mais comuns são o cloreto de sódio, cloreto de amónio e fosfato de amónio e são muito eficazes com tensioativos aniônicos, porém não acontece o mesmo com tensioativos não iônicos. As principais aplicações são em champôs, sabonetes líquidos e detergentes.

As argilas naturais de silicatos de alumínio e magnésio devem ser dispersas e hidratadas em água antes de serem utilizadas e não devem ser aquecidas acima de 50°C. Concedem opacidade às soluções, sendo assim utilizadas em cremes, em concentrações de 1% a 2% nas formulações [2,33,35].

2.4.5. Outros Componentes

Para além dos vários componentes apresentados acima, existem outras adições às formulações dos sabonetes e detergentes que acrescentam valor aos mesmos.

Uma das maiores preocupações quando se lida com formulações de produtos de limpeza é a dureza da água, devido aos iões de cálcio, magnésio, ferro e manganês. Os tensoativos detetam estes iões metálicos como sujidade, levando os surfactantes a atuar nos iões em vez de na superfície suja, o que resulta na diminuição da eficácia de limpeza dos detergentes. Como solução, os **quelantes** são substâncias que se combinam com os iões metálicos, alteram a carga eletrónica destes para negativa, tornando impossível a sua precipitação com os tensoativos. Apesar deste processo ser muito eficaz, acrescenta custos à formulação e nem sempre é necessário. Assim, como alternativa, utilizam-se os **builders** para elevar a *performance* do sistema de tensoativos.

Os *builders* ajudam a “suavizar” a água, desativando os iões de cálcio e magnésio, numa de duas formas: através do sequestro dos iões, mantendo-os em solução, ou por precipitação, removendo-os como matéria insolúvel. Adicionalmente, proporcionam um nível de alcalinidade desejável e mantém-no, atuando como tampão. Por fim, ajudam a emulsionar óleo e sujidade oleosa, separando-os em gotículas mais pequenas [33-35].

Na formulação dos sabonetes e detergentes, podem ser incluídos outros aditivos que não contribuem para a eficácia do produto, mas têm um grande impacto nos consumidores. Ligados à estética do produto, o **aroma** e o **pigmento** são adicionados para atribuir uma fragrância e cor, valorizando o produto aos olhos do consumidor.

3. Materiais e Métodos

No presente capítulo caracterizam-se os materiais e equipamentos utilizados para todos os ensaios realizados e descrevem-se os vários métodos experimentais adotados.

O trabalho experimental foi realizado nas instalações da Quimiserive – Produtos e Serviços Lda., com exceção da microscopia ótica, realizada nas instalações do Departamento de Química (DQ), na NOVA School of Science and Technology | FCT NOVA.

Em primeiro lugar e de acordo com os objetivos referidos no Capítulo 1.2, foi necessário identificar os fatores de risco associados à não conformidade da viscosidade dos produtos. Neste caso, realizou-se um *brainstorming* de modo a recolher as várias causas possíveis e estas foram organizadas e representadas através de um Diagrama de Ishikawa (ver Capítulo 4.1.1).

De seguida, os produtos alvo de estudo foram selecionados, utilizando o Princípio de Pareto e tendo em conta o número de ocorrências de não conformidade da viscosidade. Estes valores foram contabilizados entre 1 de janeiro de 2019 e 31 de janeiro de 2021. Para concluir quais seriam os produtos estudados e para melhor observação representou-se graficamente os resultados num Diagrama de Pareto (ver Capítulo 4.1.2).

Por fim, para determinar as temperaturas para o estudo da influência da temperatura na viscosidade e para os testes de estabilidade efetuou-se a caracterização das temperaturas (mínima e máxima anuais), no ano de 2020, em Lisboa (produção) e em Portugal Continental (armazenamento), respetivamente (ver Capítulo 4.2.1).

Os ensaios experimentais estão apresentados neste capítulo de acordo com o seu objetivo, nomeadamente caracterizar os produtos-alvo, estudar a influência da quantidade de espessante e da temperatura nestes produtos e, por fim, analisar a sua estabilidade. Os métodos utilizados são equivalentes para ambos os produtos, o CG02/21 e o CG06/21, exceto quando referido o contrário.

3.1. Matérias-primas e Equipamentos

Cada produto-alvo é composto por oito matérias-primas, das quais seis são comuns aos dois. Perfazendo no total, dez matérias-primas utilizadas.

No Anexo I, encontram-se as propriedades físico-químicas de cada matéria-prima usada na formulação dos produtos.

Seguidamente, encontra-se a lista dos equipamentos utilizados em todos os métodos experimentais, cujas figuras estão no Anexo II:

- Balança eletrónica de leitura digital *Kern EMS KB 3600-2N* de precisão 0,01 g e pesagem máxima 3600 g
- Balança eletrónica de leitura digital *Kern EMS 300-3* de precisão 0,001 g e pesagem máxima 300 g
- Medidor de pH, condutividade e temperatura *HANNA Instruments HI 2550* com alcance de 16,0; 200,0 mS/cm e 120,0°C e resolução de 0,1; 0,01 mS/cm e 0,1°C, respetivamente
- Refratómetro *Kern ORA 32BB* de alcance 32 %Brix e resolução 0,2 %Brix
- Placa de agitação com aquecimento *J.P.Selecta "Agimatic-N"*
- Viscosímetro Copo Ford nº 4 ($\phi = 4,12$ mm) com tripé
- Cronómetro de leitura digital *OREGON SCIENTIFIC* de precisão 0,01s e alcance 10h
- Viscosímetro rotativo *Brookfield LV DV-II+* com sensor de temperatura (RTD – *Resistance Temperature Detector*) *DVP-94Y* com 4 hastes distintas e alcances de:
 - Velocidade de rotação: 0 - 100 rpm
 - Binário: 0 - 100%
 - Viscosidade: 15,0 – 2 000 000 cP, com precisão $\pm 1,0\%$ e repetibilidade $\pm 0,2\%$
 - Temperatura: -100 a 300°C, com precisão $\pm 1^\circ\text{C}$ para intervalo de -100 a 149°C ou $\pm 2^\circ\text{C}$ de 150 a 300°C
- Estufa *NAHITA Incubator 636 Plus* de capacidade 30 L e gama de temperaturas de 5 a 80°C, com resolução 0,1°C e de flutuação $\pm 0,5^\circ\text{C}$
- Frigorífico *KUNFT KSD2531* com capacidade de 97 L de arca frigorífica, com temperatura de 0 a 8°C, mais 14 L de arca congeladora, com temperatura $\leq -18^\circ\text{C}$
- Termómetro de leitura digital *HANNA HI 145-00*, com alcance de -50,0 a 220°C e resolução 0,1°C (-50,0 a 199,9°C) ou 1°C (200 a 220°C)
- Termo Higrómetro *HAMA TH50*, de alcance 0 - 50°C (temperatura) e 20 - 95% (humidade)
- Termómetro (Estação meteorológica) *HAMA "Action"*, de alcance 0 - 50°C (temperatura) e 20 - 95% (humidade)
- Agitador mecânico de laboratório *HEIDOLPH RZR 1*, com agitador tipo pá
- Microscópio *Zeiss Axio Imager 2*
- Laser infravermelhos

3.2. Caracterização dos produtos

Neste subcapítulo apresentam-se os métodos utilizados para caracterizar os produtos estudados, relativamente aos parâmetros de controlo e ao tipo de solução.

Os parâmetros medidos no Controlo de Qualidade para estes produtos foram o pH a 1% em peso, o pH puro, o teor de sólidos e a viscosidade, sendo importante registar sempre a temperatura.

A identificação dos produtos quanto ao tipo de solução foi determinada através da Microscopia Ótica e do critério do Efeito de Tyndall.

3.2.1. Parâmetros do Controlo da Qualidade

De seguida apresenta-se a descrição dos procedimentos para a medição dos parâmetros de controlo:

pH do produto a 1% (p/p)

1. Na balança digital *Kern EMS KB 3600-2N*, pesou-se 1 g de amostra para um copo de 100 mL
2. Juntou-se água ao copo até perfazer os 100 g
3. Com uma colher, agitou-se a solução até obter uma boa homogeneidade
4. Lavou-se o eléctrodo e o sensor de temperatura com água
5. Mergulhou-se o eléctrodo e o sensor de temperatura na solução do copo
6. Depois do pH estabilizar e anotou-se o valor, aproximando às décimas

pH do produto puro

1. Lavou-se o eléctrodo e o sensor de temperatura com água
2. Mergulhou-se o eléctrodo e o sensor de temperatura na amostra pura
3. Depois do pH estabilizar e registou-se o valor, aproximando às décimas

Nota: Após medições, o eléctrodo e o sensor de temperatura lavam-se com água e secam-se. De seguida, mergulha-se o eléctrodo numa solução salina.

Teor de Sólidos

1. Colocou-se uma gota da amostra no prisma do refratómetro *Kern ORA 32BB*
2. Pela ocular, observou-se na escala graduada a linha que separa duas sombras
3. Registou-se o valor onde se encontra essa linha
4. Lavou-se e secou-se bem o prisma do refratómetro

Viscosidade

No Copo Ford:

1. Colocou-se o copo no suporte
2. Tapou-se o orifício do copo com o dedo
3. Encheu-se o copo com amostra, despejando o fluído devagar para evitar formação de bolhas de ar
4. Em simultâneo, retirou-se o dedo do orifício e iniciou-se a contagem do tempo com o cronómetro *OREGON SCIENTIFIC*. Um fio de líquido caiu pelo orifício do copo
5. Mediu-se a temperatura da amostra com o termómetro *HANNA HI 145-00*
6. Quando o fio de líquido se interrompeu, parou-se o cronómetro
7. Apontou-se o valor da temperatura e o tempo registado

Cálculo para converter o tempo registado em viscosidade dinâmica:

Segundo o manual do Copo Ford, como o copo utilizado é o Copo nº4 a equação para obter a viscosidade cinemática (ν), em centiStokes, foi a seguinte:

$$\nu = 3,846\Delta t - 17,300 \quad (3.1)$$

De seguida, a viscosidade dinâmica (η), em centiPoise, determinou-se da seguinte forma [23]:

$$\eta = \nu \times \rho_{\text{relativa}} \quad (3.2)$$

No viscosímetro rotativo *Brookfield LV DV-II+*:

1. Montou-se o *guard leg* e ligou-se o sensor de temperatura *DVP-94Y* ao viscosímetro
2. Ligou-se o equipamento no interruptor localizado na parte posterior do lado esquerdo.
3. Colocou-se a haste pretendida no viscosímetro
4. Selecionou-se:
 - i. O código respetivo à haste colocada
 - ii. A velocidade de rotação da haste
 - iii. A medição pretendida (neste caso, a viscosidade)
5. Mergulhou-se a haste e o sensor numa amostra de 500 mL
6. Ligou-se o motor de rotação
7. Após 30 segundos, registou-se o valor da viscosidade e da temperatura
8. Desligou-se o motor de rotação e deixou-se o fluído repousar durante 30 segundos.

3.2.2. Microscopia Ótica

O seguinte método consiste na observação microscópica dos produtos-alvo e foi realizado com o intuito de classificar o seu tipo de solução.

Para observar os produtos a diferentes concentrações, prepararam-se duas diluições para cada um:

- Solução a 0,1%
- Solução a 50%

Assim, consideraram-se três amostras para cada produto-alvo. O método experimental decorreu da seguinte forma:

1. Preparação da solução a 0,1% para ambos os produtos
 - i. Pesou-se 0,1 g de amostra para um balão volumétrico de 100 mL
 - ii. Juntou-se água destilada até perfazer os 100 mL (deitou-se a água com cuidado para evitar formação de espuma) e agitou-se
2. Preparação da solução a 50% para ambos os produtos
 - i. Retirou-se 1 mL de produto com auxílio da micropipeta para um copo pequeno
 - ii. Juntou-se 1 mL de água destilada e agitou-se
3. Preparação das lâminas
 - i. Deitou-se uma gota de produto/diluição na lâmina
 - ii. Colocou-se uma lamela e retirou-se o excesso
4. Observou-se ao microscópio *Zeiss Axio Imager 2* com o programa *Zen* da *Zeiss*, utilizando uma ocular de 1x e uma objetiva de 100x (colocou-se uma gota de óleo em cima da lamela antes de aproximar a objetiva)

3.2.3. Efeito de Tyndall

A próxima experiência foi realizada também com o objetivo de caracterizar os produtos-alvo quanto ao seu tipo de solução, utilizando o Efeito de Tyndall como critério, isto é, a ocorrência da dispersão da luz.

Para comparação, foram feitas soluções-padrão para representar uma solução verdadeira, um coloidal e uma suspensão, respetivamente:

- água com sal (cloreto de sódio) a 20 g/L,
- água com leite a 6 g/L,
- água com argila a 20 g/L.

O procedimento experimental foi o seguinte:

1. Preparação da solução verdadeira
 - i. Pesou-se 5 g de cloreto de sódio na balança digital *Kern EMS KB 3600-2N*
 - ii. Juntou-se o cloreto de sódio pesado a 250 mL de água num gobelé
 - iii. Misturou-se bem até o sal estar bem dissolvido
2. Preparação da solução coloidal
 - i. Num copo com 250 mL de água, com uma pipeta, deitaram-se 30 gotas ($\approx 1,50$ g) de leite
 - ii. Agitou-se a mistura até ficar homogénea
3. Preparação da solução suspensão
 - i. Na balança digital *Kern EMS KB 3600-2N*, pesou-se 5 g de argila
 - ii. Juntou-se a argila pesada a 250 mL de água num gobelé
 - iii. Agitou-se de forma a que as partículas de argila estivessem em suspensão e não depositadas no fundo do copo
4. Apontou-se o laser infravermelhos para as soluções-padrão e para os produtos, através do recipiente, e observou-se se ocorreu dispersão da luz

3.3. Comportamento reológico

Esta secção do capítulo apresenta os métodos para a realização do estudo do comportamento reológico dos produtos-alvo, CG02/21 e CG06/21. Este estudo consistiu na observação do efeito da velocidade de rotação, da influência da quantidade de espessante e do efeito da temperatura na viscosidade e reologia de ambos os produtos.

3.3.1. Efeito da Velocidade de Rotação

Descreve-se em seguida o método utilizado para estudar o efeito da velocidade de rotação na viscosidade e identificar o respetivo modelo reológico de cada produto. Para tal, mediu-se a viscosidade, variando a velocidade de rotação do viscosímetro *Brookfield LV DV-II+*, passando por todas as diferentes velocidades, por ordem crescente. Este processo foi repetido para cada haste.

Através destas medições, foi possível seleccionar a combinação haste/velocidade de rotação mais adequada para cada produto através dos valores do binário, baseado na explicação do Capítulo 2.2.2.

A temperatura das amostras foi um fator importante a considerar, uma vez que esta influencia diretamente a viscosidade dos fluídos. Apesar da falta de um banho termostático para garantir a

temperatura constante das amostras durante o procedimento experimental, tentou-se que a variação da temperatura fosse a menor possível de forma a obter resultados de viscosidade comparáveis.

O procedimento experimental seguiu os passos da medição de viscosidade no viscosímetro *Brookfield* descritos anteriormente (Capítulo 3.2.1). Como já referido, o procedimento foi realizado para as diferentes velocidades pela seguinte ordem: 0,3 / 0,5 / 0,6 / 1 / 1,5 / 2 / 2,5 / 3 / 4 / 5 / 6 / 10 / 12 / 20 / 30 / 50 / 60 / 100 ; e com cada uma das quatro hastes do equipamento.

3.3.2. Influência da Quantidade de Espessante e Efeito da Temperatura

Segue-se a descrição da preparação e realização do estudo da influência de mais dois fatores na viscosidade: a percentagem de espessante na formulação dos produtos e a temperatura destes.

Neste estudo, a utilização de um banho termostático teria sido ideal para garantir a temperatura constante e homogênea das amostras, bem como o aquecimento/arrefecimento correto das mesmas. Devido à falta desse equipamento, o aquecimento foi realizado na placa de agitação com aquecimento *J.P.Selecta “Agimatic-N”* e para arrefecer colocaram-se as amostras no frigorífico. Para além disso, considerou-se uma tolerância de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ nas medições de temperatura.

Os produtos foram produzidos em laboratório de acordo com uma ordem de produção, seguindo a formulação-base e a ordem pela qual as matérias-primas são adicionadas. A formulação, os lotes e as quantidades pesadas de cada matéria-prima foram registadas e encontram-se no Anexo I.

Do produto **CG02/21** foram produzidos 3,5 kg para garantir 6 amostras de 507,5 g (500 ml). Uma das amostras foi utilizada para estudar a viscosidade variando a temperatura. Utilizou-se também esta mesma amostra para verificar a calibração do viscosímetro *Brookfield* após reparação, estudando o comportamento reológico do produto a 20°C . Esta amostra continha 1,1% de espessante.

As restantes amostras foram usadas para obter a curva *Viscosidade vs % Espessante* a uma temperatura constante de 22°C .

O produto foi produzido num balde de 5 L e utilizou-se o agitador *HEIDOLPH RZR 1*, como indica a Figura 3.1. Todas as matérias-primas foram pesadas na balança digital *Kern EMS KB 3600-2N*, exceto o pigmento que foi pesado na balança digital *Kern EMS 300-3*, e foram adicionadas pela ordem apresentada na Tabela 3.1, com o agitador ligado.



Figura 3.1 - Balde de 5 L posicionado debaixo do agitador *HEIDOLPH RZR 1*, pronto para a produção do CG02/21.

Tabela 3.1 - Ordem pela qual as matérias-primas foram adicionadas durante a produção do CG02/21.

Ordem	Matérias-primas
1	Água
2	Conservante
2	Pigmento
3	Espessante
4	Tensioativo não iónico
5	Ácido 2
6	Tensioativo aniónico
7	Desinfetante

Note-se que o ácido 2 tem como função acertar o pH, por isso a produção realizou-se até ao ponto 4, retirou-se uma amostra e mediu-se o pH. O pH inicial registado foi de 9,89, estando acima do limite superior de especificação. Assim, foi adicionado ácido 2 à mistura, agitou-se, confirmando a dissolução total do sólido e, de seguida, retirou-se outra amostra. O valor de pH foi de 7,19. Como este já se encontrava dentro do intervalo de especificação, deu-se continuidade à produção. No final, mediu-se de novo o pH e também o teor de sólidos. Ambos se encontravam dentro dos intervalos de especificação correspondentes.

Como já referido, retirou-se uma amostra de 500 mL para um copo Becker para se efetuar o estudo do efeito da temperatura na viscosidade. Para temperaturas diferentes, mediu-se a viscosidade com os dois equipamentos, o Copo Ford e o viscosímetro rotativo *Brookfield*. As temperaturas estudadas foram 15°C, 20°C, 25°C e 30°C.

De forma a verificar o comportamento reológico do produto, no viscosímetro rotativo, a viscosidade foi medida a várias velocidades, especificamente a 0,3; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 30; 60 e 100 rpm, utilizando a haste selecionada através do método do Capítulo 3.3.1, SP62. Adicionalmente, a 20°C, efetuou-se também a medição da viscosidade nas restantes hastes, às mesmas velocidades.

Outro objetivo deste estudo era obter uma curva da viscosidade em função da percentagem do espessante. Para esse fim, ao produto fabricado foi-se adicionando mais espessante (incremento entre 0,05% e 0,4%) e medindo a viscosidade no Copo Ford e no viscosímetro rotativo *Brookfield*, utilizando a combinação haste/velocidade de rotação selecionada, SP62 a 10 rpm, novamente através do método do Capítulo 3.3.1.

O produto **CG06/21** foi produzido no total de 8 kg, do qual foram utilizadas oito amostras de 513,5 g (500 ml).

O produto foi produzido num balde de 10 L e utilizou-se o agitador *HEIDOLPH RZR 1*, como indica a Figura 3.2. Todas as matérias-primas foram pesadas na balança digital *Kern EMS KB 3600-2N*, exceto o ácido 2 e o espessante que foram pesados na balança digital *Kern EMS 300-3*, e foram adicionadas pela ordem apresentada na Tabela 3.2, com o agitador ligado. O espessante foi apenas adicionado posteriormente às amostras de 500 mL.



Figura 3.2 - Balde de 10 L posicionado debaixo do agitador *HEIDOLPH RZR 1*, pronto para a produção do CG06/21.

Tabela 3.2 - Ordem pela qual as matérias-primas foram adicionadas durante a produção de CG06/21.

Ordem	Matérias-primas
1	Água
2	Conservante
3	Base
4	Ácido 1
5	Tensioativo não iónico
6	Ácido 2
7	Tensioativo aniónico
8	Espessante

O ácido 2 tem como finalidade acertar o pH, por isso a produção realizou-se até ao ponto 5. O pH inicial registado foi de 8,69, estando acima do limite superior de especificação. Assim, foi adicionado ácido 2 à mistura. O novo valor de pH foi de 7,01. Como este já se encontrava dentro do intervalo de especificação, deu-se continuidade à produção. No final, mediu-se de novo o pH e também o teor de sólidos. Ambos se encontravam dentro dos intervalos de especificação correspondentes.

Para este produto, procurou-se estudar a influência da quantidade de espessante e o efeito da temperatura simultaneamente. Para tal, prepararam-se 8 amostras com as seguintes percentagens de espessante (%): 0,40; 0,45; 0,60; 0,70; 0,75; 0,80; 0,86 e 1,0. E mediu-se a viscosidade para cada uma das amostras a diferentes temperaturas (°C): 15, 20, 22, 25, 28, 30, 35. Tal como nos outros estudos, utilizou-se os dois viscosímetros para as medições da viscosidade. Dito isto, também se verificou o comportamento reológico do produto CG06/21 com as mesmas velocidades (0,3; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 30; 60 e 100 rpm) e com a haste SP63. Adicionalmente, a 22°C, efetuou-se também a medição da viscosidade nas restantes hastes, às mesmas velocidades, para a concentração 0,86%.

3.4. Ensaio da Estabilidade

Neste subcapítulo apresenta-se o método adotado para preparar e realizar os testes de estabilidade. Para cada produto foram analisados três lotes (LT1, LT2 e LT3). De cada lote, foram colhidas nove amostras. No total, analisaram-se cinquenta e quatro amostras. O principal parâmetro estudado foi a viscosidade. No entanto, de modo a controlar a qualidade das amostras, foram efetuadas medições a outros parâmetros, tais como o pH, o pH a 1% (p/p) e o teor de sólidos.

Com o objetivo de perceber o comportamento da viscosidade com a influência da temperatura de armazenamento, foram armazenadas amostras no frigorífico, a uma temperatura média de 7,7°C; na sala de amostras, correspondendo à temperatura ambiente (média de 21,5°C); e na estufa, com a

temperatura estabelecida de 45°C. Para cada produto e para cada lote, armazenaram-se três amostras (A, B e C) em cada condição. Este estudo teve a duração de 12 semanas (\approx 3 meses), realizando-se análises nos instantes 0, 1, 2, 3, 4, 8 e 12 semanas.

A temperatura e a humidade relativa do frigorífico e da sala de amostras foram registadas duas vezes ao dia (de manhã e à tarde), nos dias úteis, desde 7 de junho de 2021 a 1 de outubro de 2021. As tabelas com os valores registados encontram-se no Anexo III. Deste modo, foi possível determinar as temperaturas médias de armazenamento das duas condições. Como já referido, a temperatura estabelecida para a estufa foi definida através da caracterização da temperatura em Portugal Continental, no ano de 2020.

As amostras foram retiradas de lotes de produção, logo os produtos foram produzidos de acordo com as ordens de produção respetivas, presentes no Capítulo 3.3.2.

As amostras foram armazenadas em frascos de PET transparentes, com capacidade de 500 mL. Procurou-se que os frascos utilizados fossem a melhor representação dos recipientes em que os produtos são comercializados.

O procedimento das análises decorreu da seguinte forma:

1. Realizou-se a primeira análise das amostras ($t = 0$, instante zero) para fazer o controlo de qualidade e caracterizar física e quimicamente o produto. Assim, mediu-se:
 - i. O pH das amostras a 1% (p/p)
 - ii. O pH das amostras puras
 - iii. O teor de sólidos
 - iv. A viscosidade dinâmica no viscosímetro rotativo *Brookfield*
 - v. A viscosidade cinemática no Copo Ford
2. Armazenaram-se as amostras nas respetivas condições
3. Nos instantes seguintes, os parâmetros foram medidos novamente

Retiraram-se as amostras das suas condições de armazenamento (frigorífico, meio ambiente e estufa) antecipadamente. Pretendeu-se garantir que estas amostras eram todas analisadas à temperatura ambiente do laboratório.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1. Seleção e Caracterização dos Produtos

A primeira tarefa realizada de forma a planear o estudo do comportamento reológico de produtos de limpeza e desinfeção foi identificar os vários fatores de risco relativos à viscosidade e as possíveis causas das não conformidades relacionadas com este parâmetro. Por isso, adotou-se uma ferramenta básica da qualidade, nomeadamente o Diagrama de Ishikawa, para organizar e facilitar a identificação destas. De seguida, foi necessário selecionar, identificar e caracterizar os produtos que foram alvo deste estudo. Para tal, aplicou-se novamente uma ferramenta básica da qualidade, esta baseada no Princípio de Pareto, efetuou-se um procedimento experimental que utiliza o Efeito de Tyndall como critério e realizou-se também um método de observação por microscopia ótica. Contudo, a utilização do microscópio ótico foi inconclusiva, pelo que os resultados se apresentam no Anexo IV.

4.1.1. Diagrama de Ishikawa

O Diagrama de Ishikawa ou Diagrama de Causa-e-Efeito permite identificar, em conjunto, as causas principais e secundárias de um problema, relacionando-as graficamente com os efeitos que as mesmas produzem.

Assim, a partir de um *brainstorming*, realizado juntamente com a Engenheira Luísa, foram apuradas diversas causas que contribuem para a não conformidade da viscosidade dos produtos. Estas causas foram organizadas em categorias, permitindo visualizar, na Figura 4.1, de um modo geral todos os fatores que influenciam o comportamento reológico dos produtos.

4.1.2. Diagrama de Pareto

A partir da lista dos produtos viscosos produzidos pela empresa e do registo do Controlo de Qualidade, foram contabilizadas as ocorrências de não conformidade relativas à viscosidade e o número de produções destes produtos, no período entre 1 de janeiro de 2019 e 31 de janeiro de 2021. Os produtos viscosos em causa são de duas gamas diferentes, Cosméticos e Detergentes. A lista dos produtos com os códigos correspondentes apresenta-se no Anexo I.

As tabelas relativas aos Diagramas de Pareto encontram-se no Anexo V.

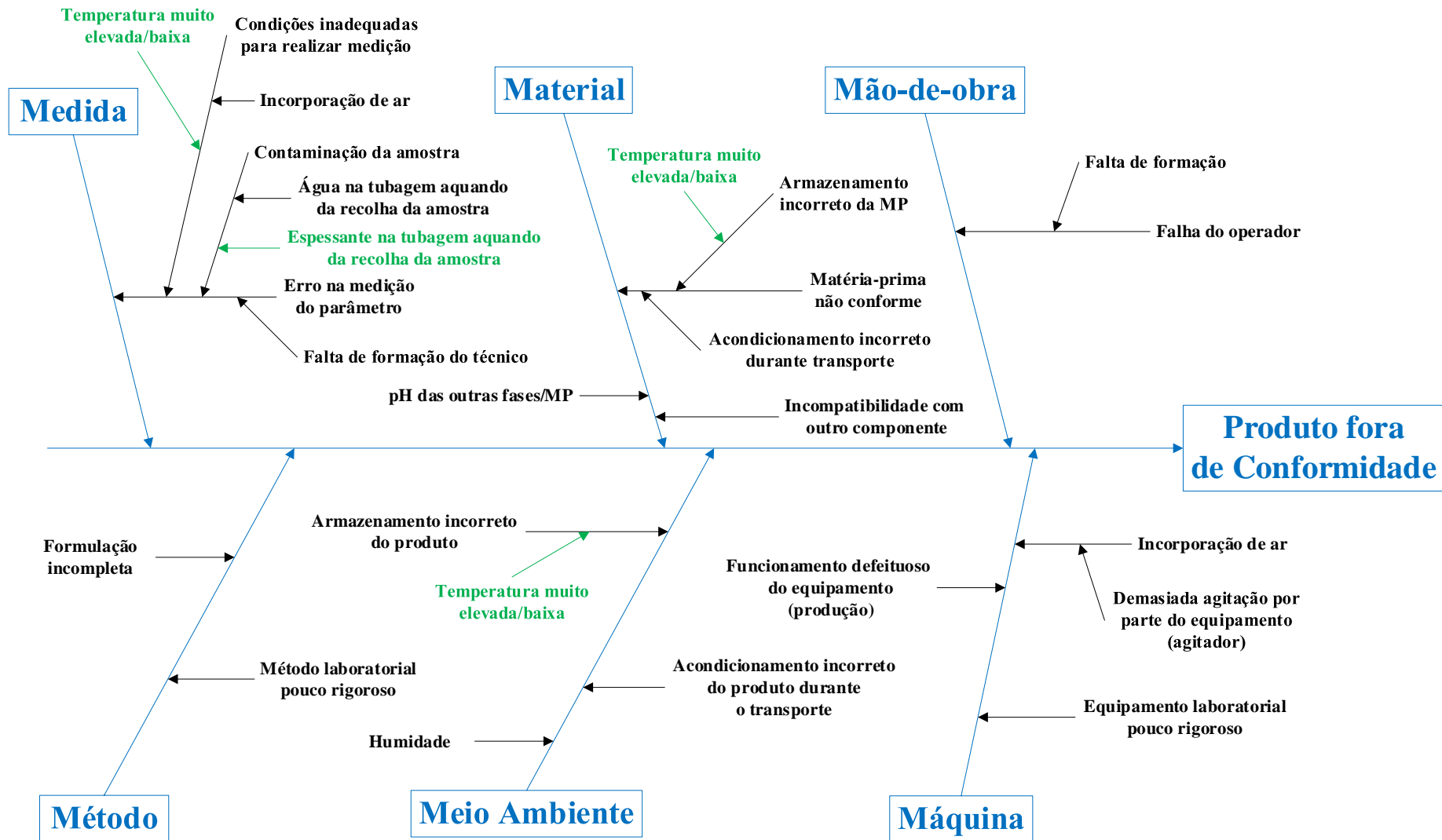


Figura 4.1 - Diagrama de Ishikawa.

Em primeiro lugar, a Figura 4.2 ilustra a contribuição relativa de cada produto para as **ocorrências de não conformidade**. Uma não conformidade na viscosidade equivale ao tempo medido no Copo Ford estar fora do intervalo de especificação estabelecido de 3 a 5 minutos, podendo estar abaixo do limite inferior ou acima do limite superior.

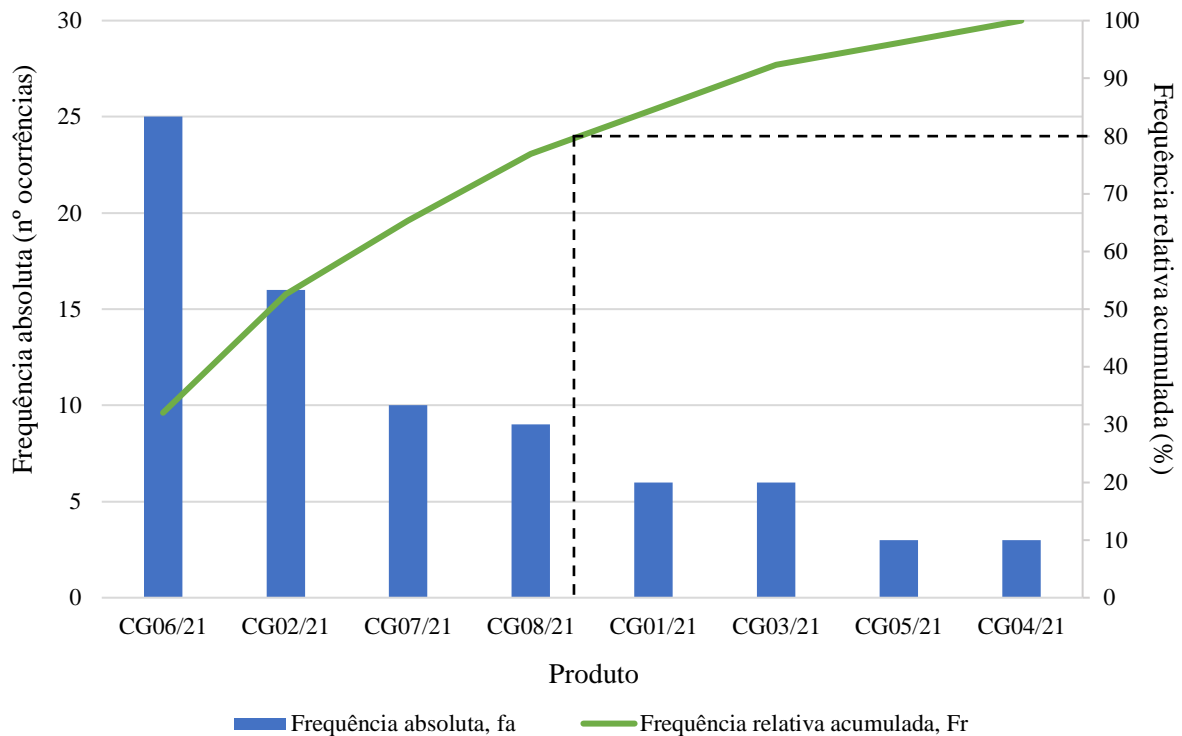


Figura 4.2 - Diagrama de Pareto relativo às ocorrências de não conformidade.

De acordo com o Princípio de Pareto, cerca de 20% das causas originam cerca de 80% dos problemas. Neste sentido, deve-se atuar sobre o número mínimo possível de causas com vista à resolução de grande parte do problema.

Neste caso, observa-se que cerca de 25% dos produtos origina apenas 53% das não conformidades. Com vista à resolução da grande parte do problema, cerca de 65%, os produtos selecionados seriam os três primeiros, porém estes representam 37,5% das causas. Atendendo que cada produto representa 12,5% do total das causas e a diferença entre a frequência relativa acumulada dos produtos CG02/21 e CG07/21 é de cerca de 12%, esta é pouco significativa, pelo que se torna irrelevante atuar sobre o terceiro produto.

Assim, os produtos selecionados com base nas ocorrências de não conformidade relativas à viscosidade foram o CG06/21 e o CG02/21.

De seguida, a Figura 4.3 mostra a contribuição relativa de cada produto viscoso para as produções destes.

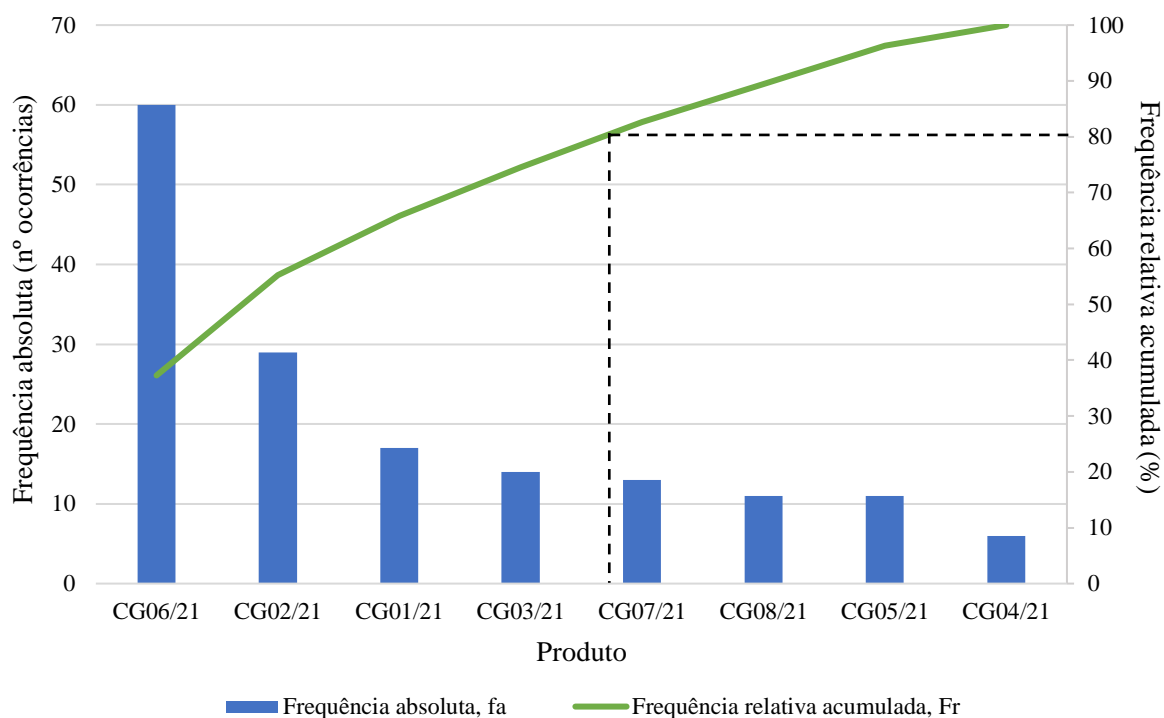


Figura 4.3 - Diagrama de Pareto relativo às produções.

Segundo este Diagrama de Pareto (Figura 4.3), constata-se uma situação análoga às ocorrências de não conformidade. Neste contexto, verifica-se que cerca de 25% dos produtos origina apenas 55% das produções e para resolver grande parte do problema, cerca de 66%, os produtos selecionados seriam os três primeiros, mas estes representam 37,5% das causas. Pela mesma razão exposta acima, com uma diferença de 11%, decidiu-se não atuar sobre o terceiro produto.

Logo, os produtos selecionados com base nas produções foram o CG06/21 e o CG02/21, coincidindo com a conclusão do diagrama relativo às não conformidades.

Em suma, os produtos-alvo para o estudo do comportamento reológico de produtos de limpeza e desinfecção foram o CG06/21 e o CG02/21, sendo que estes pertencem respetivamente à gama Detergentes e à gama Cosméticos. Dentro da mesma gama, os produtos têm formulações semelhantes entre si. Deste modo, pode-se afirmar que estes dois produtos traduzem a variabilidade dos outros.

4.1.3. Efeito de Tyndall

Após selecionar os produtos-alvo, procurou-se caracterizá-los de acordo com a sua função, aplicações e propriedades físico-químicas.

O produto **CG02/21** pertence à gama Cosméticos e é um sabonete líquido desinfetante. Tem aplicação em áreas que se pretende uma boa capacidade de lavagem e desinfecção das mãos, como por exemplo, na área alimentar. Normalmente, o produto é doseado em saboneteiras, permitindo uma aplicação mais fácil, mais económica e segura.

Na Tabela 4.1, encontram-se as propriedades físico-químicas que caracterizam o produto CG02/21.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas do produto CG02/21.

Parâmetro	CG02/21
Aspeto	Líquido límpido vermelho, ligeiramente viscoso
Odor	Inodoro
pH em puro	6,0 – 8,0
pH a 1% (p/p)	6,0 – 8,0
Teor de sólidos (%Brix)	7,0 – 9,0
Viscosidade (m:s)	3:0 – 5:0
Solubilidade	Total em água
Densidade a 20°C (g/cm ³)	1,015

O produto **CG06/21** pertence à gama Detergentes e é um detergente líquido para lavagem manual de loiça. As principais aplicações são na lavagem de máquinas, equipamentos e utensílios na Indústria Alimentar, bem como, de pavimentos. Geralmente, o produto pode aplicar-se por sistema de amolecimento ou água corrente.

Na Tabela 4.2, encontram-se as propriedades físico-químicas que caracterizam o produto CG06/21.

Tabela 4.2 - Propriedades físico-químicas do produto CG06/21.

Parâmetro	CG06/21
Aspeto	Líquido límpido amarelado viscoso
Odor	Inodoro
pH em puro	6,0 – 8,0
pH a 1% (p/p)	6,0 – 8,0
Teor de sólidos (%Brix)	14,0 – 16,0
Viscosidade (m:s)	3:0 – 5:0
Solubilidade	Total em água
Densidade a 20°C (g/cm ³)	1,027

De modo a caracterizar os produtos quanto ao tipo de solução, isto é, determinar se os produtos são soluções verdadeiras, coloidais ou suspensões, realizou-se um ensaio experimental com base no Efeito de Tyndall, descrito no Capítulo 3.2.3.

A partir da Figura 4.4 verifica-se se ocorre o Efeito de Tyndall nas soluções-padrão preparadas em laboratório.

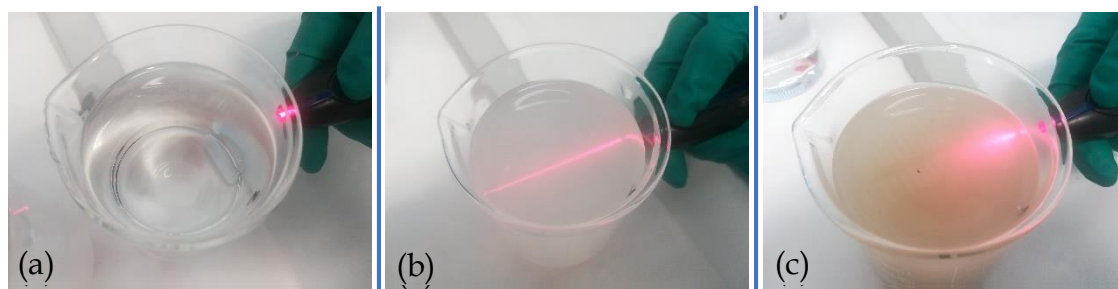


Figura 4.4 - Efeito de Tyndall nas soluções-padrão: (a) Água com cloreto de sódio a 20 g/L (solução verdadeira); (b) Água com leite a 6 g/L (coloidal); (c) Água com argila a 20 g/L (suspensão).

Como se pode observar, na solução verdadeira (Figura 4.4.a) não ocorre qualquer dispersão do feixe de luz, como esperado. Contrariamente, na solução coloidal (Figura 4.4.b) e na suspensão (Figura 4.4.c), a dispersão da luz é notória, também como estava previsto [28].

Após a verificação do procedimento nas soluções-padrão, efetuou-se o mesmo método para os produtos-alvo. Os resultados apresentam-se na Figura 4.5.

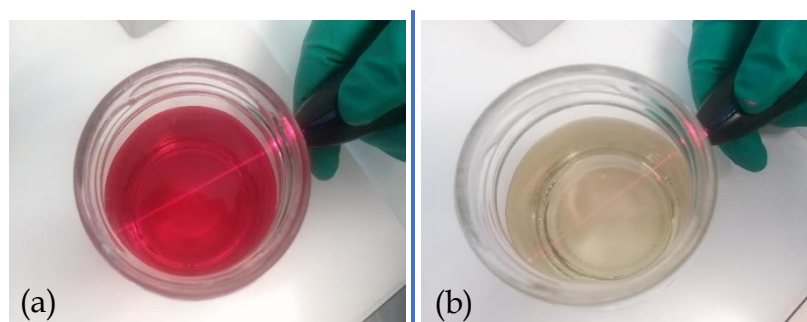


Figura 4.5 - Efeito de Tyndall nos produtos: (a) CG02/21; (b) CG06/21.

Através da observação da Figura 4.5 e comparando com as soluções-padrão na Figura 4.4, verifica-se que, em ambos os produtos, existe dispersão da luz, pelo que se pode afirmar que ocorre o Efeito de Tyndall e, por sua vez, concluir que os dois produtos são soluções coloidais.

4.2. Comportamento Reológico

Com os fatores de risco analisados e os produtos-alvo selecionados e caracterizados, segue-se o estudo do comportamento reológico. Este engloba o efeito da velocidade de rotação, a influência da quantidade de espessante e o efeito da temperatura.

4.2.1. Determinação das Temperaturas

Antes de dar início ao estudo do comportamento reológico, foi necessário determinar as temperaturas para realizar a análise do efeito da temperatura e os testes de estabilidade. Para tal, efetuou-se a caracterização das temperaturas, no ano de 2020, em Lisboa e em Portugal Continental.

Para o estudo do **efeito da temperatura na viscosidade** (Capítulo 4.2.4), utilizou-se a caracterização da temperatura em Lisboa, uma vez que este estudo está relacionado com o momento de produção dos produtos. Os dados foram recolhidos do serviço meteo|Técnico do Instituto Superior Técnico. Pretendeu-se analisar a temperatura do ano de 2020, porém apenas havia valores para os meses de janeiro, fevereiro, março, abril, novembro e dezembro. Os restantes meses são de 2019, exceto outubro que é de 2018. Assim, a partir das temperaturas diárias mínima, média e máxima, selecionaram-se os extremos das temperaturas utilizadas no estudo do efeito da temperatura.

Os valores das temperaturas diárias mínima, média e máxima encontram-se no Anexo V, sendo que a Tabela 4.3 apresenta as temperaturas mínima, média e máxima de cada estação sazonal.

Tabela 4.3 - Temperaturas mínima, média e máxima de cada estação sazonal, em Lisboa [38].

Inverno (dezembro, janeiro e fevereiro)			Primavera (março, abril e maio)		
T_{\min} (°C)	T_m (°C)	T_{\max} (°C)	T_{\min} (°C)	T_m (°C)	T_{\max} (°C)
4,2	12,3	22,7	6,0	15,4	32,9
Verão (junho, julho e agosto)			Outono (setembro, outubro e novembro)		
T_{\min} (°C)	T_m (°C)	T_{\max} (°C)	T_{\min} (°C)	T_m (°C)	T_{\max} (°C)
12,1	19,2	34,7	8,9	18,1	33,9

Para determinar o extremo superior da gama de temperaturas para o estudo do efeito da temperatura consideraram-se as temperaturas máximas. A temperatura mais elevada foi de 34,7°C no Verão, especificamente a 11 de julho de 2019, estando realçada a verde na Tabela 4.3. Portanto, estipulou-se que extremo superior seria de 35°C para ambos os produtos-alvo.

Com a mesma lógica, para selecionar o extremo inferior da gama consideraram-se as temperaturas mínimas. Assim, a temperatura mais baixa foi de 4,2°C no Inverno, a 13 de janeiro de 2020. No entanto,

sabendo que com a agitação durante o processo de produção dos dois produtos e que o CG06/21 sofre uma reação de neutralização exotérmica, é pouco provável que os produtos-alvo alcancem uma temperatura de 5°C. Por isso, optou-se por considerar as temperaturas médias e estabeleceu-se uma temperatura de 15°C para o extremo inferior da gama, com base na temperatura média da Primavera, destacada a verde na Tabela 4.3.

Relativamente aos **ensaios da estabilidade** (Capítulo 4.3), caracterizou-se a temperatura em Portugal Continental, visto que os produtos são comercializados nacionalmente, tanto para zonas mais quentes como para zonas mais frias do país. Como estes produtos têm aplicações domésticas e industriais, o armazenamento no cliente tanto pode ser numa casa com isolamento térmico como num armazém industrial sem controlo da temperatura. Para além disso, teve-se também em conta a temperatura de armazenamento na empresa e no transporte.

Os dados foram retirados dos boletins climáticos sazonais do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) para o ano de 2020. Note-se que, no Inverno, o mês de dezembro corresponde ao de 2019. Na Tabela 4.4 estão representados os valores médios das temperaturas mínima, média e máxima de cada estação do ano assim como o extremo mínimo da temperatura mínima e o extremo máximo da temperatura máxima. A partir destes, determinou-se a temperatura da estufa para a condição Quente nos testes de estabilidade.

Tabela 4.4 - Valores médios das temperaturas mínima, média e máxima de cada estação do ano, o extremo mínimo da temperatura mínima e o extremo máximo da temperatura máxima, em Portugal Continental [39].

	Inverno (dezembro 2019, janeiro e fevereiro)			Primavera (março, abril e maio)		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
Valor médio	6,3	11,0	15,7	9,6	15,1	20,6
Extremos	-5,6	-	26,9	-3,9	-	37,3
	Verão (junho, julho e agosto)			Outono (setembro, outubro e novembro)		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
Valor médio	15,1	22,4	29,8	11,3	16,8	22,3
Extremos	3,1	-	43,9	-1,6	-	41,6

Com vista a estabelecer uma temperatura para a condição Quente dos testes de estabilidade e que esta fosse representativa do clima mais crítico ao qual os produtos-alvo pudessem estar sujeitos, determinou-se que o extremo da temperatura máxima mais elevado (43,9°C, evidenciado a verde na Tabela 4.4) seria o indicado. Deste modo, colocou-se a estufa a uma temperatura de 45°C. Adicionalmente, a empresa também comercializa para o continente africano, o qual é caracterizado por um clima quente.

4.2.2. Validação do Viscosímetro *Brookfield*

O método de validação do viscosímetro *Brookfield* foi elaborado para verificar se o equipamento estava a funcionar corretamente, uma vez que este esteve bastante tempo sem uso e se pretende implementá-lo no Controlo de Qualidade e em outros testes na empresa. O método baseia-se no procedimento experimental descrito no Capítulo 3.3.1 para a realização do estudo do efeito da velocidade de rotação, o qual foi aplicado a duas substâncias viscosas utilizadas internamente na empresa e cujo comportamento reológico é conhecido, nomeadamente a glicerina e o poliacrilato de sódio. Portanto, estas matérias são designadas por Material de Referência Interno (MRI). A descrição detalhada do método encontra-se no Anexo VI.

Segundo Mowlavi et al., 2016 [19], a **glicerina** é caracterizada como um fluido Newtoniano, logo prevê-se que a viscosidade se mantenha constante independentemente da velocidade de rotação.

Os resultados obtidos da viscosidade e do binário estão representados graficamente nas figuras seguintes, tal como a linha de tendência com um ajuste linear aos valores da viscosidade. Uma vez que se pretende que esta linha se aproxime o mais possível de uma reta do tipo $\eta = \text{constante}$, procurou-se obter uma reta com um declive próximo de zero. Com este tipo de reta, o R^2 não seria aplicável.

Contudo, neste caso, as linhas de tendência obtidas não terão declive igual a zero. Portanto, nos ajustes com um declive entre -1 e 1, o R^2 terá um valor significativamente baixo. Entretanto, com um declive superior a 1, o coeficiente de determinação já é mais elevado. Os pontos marcados com x correspondem à viscosidade medida nas respetivas velocidades de rotação que não foram contabilizados para o ajuste da linha de tendência.

Na Figura 4.6 estão representados os resultados com a haste SP61. Com esta haste, apenas os últimos quatro pontos (a partir da velocidade de rotação de 2 rpm) se aproximam a um comportamento Newtoniano.

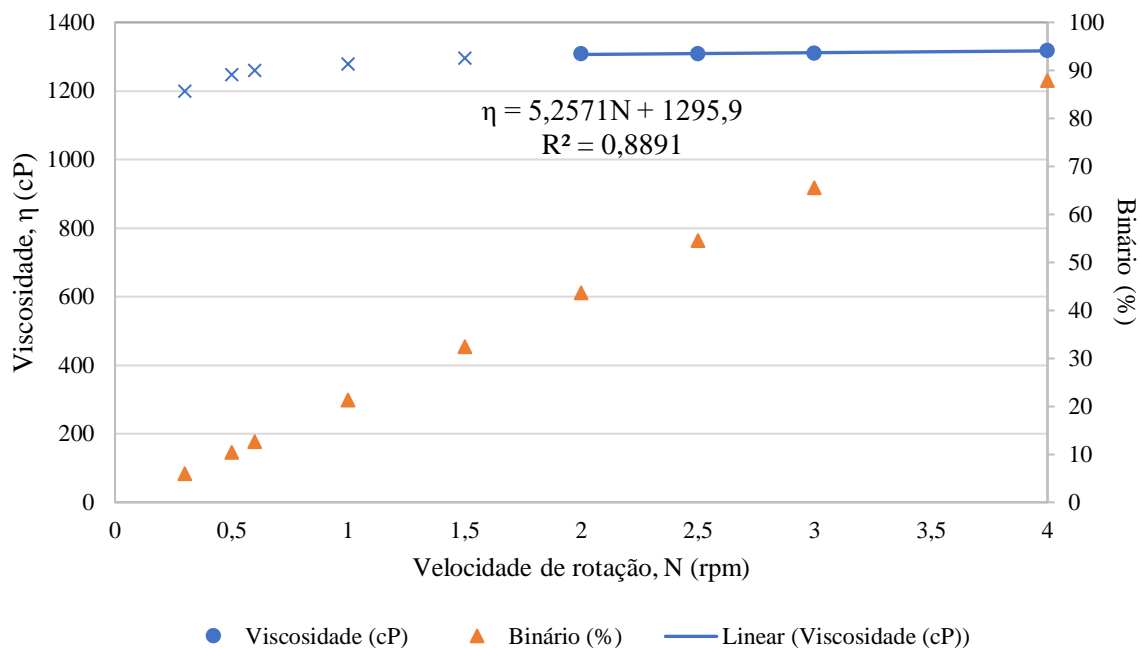


Figura 4.6 - Representação gráfica do comportamento reológico da glicerina, com a haste SP61 e a uma temperatura média de 20,2°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

Na Figura 4.7 apresentam-se os resultados com a haste SP62. Neste caso, o comportamento Newtoniano observa-se a partir da velocidade de 2,5 rpm.

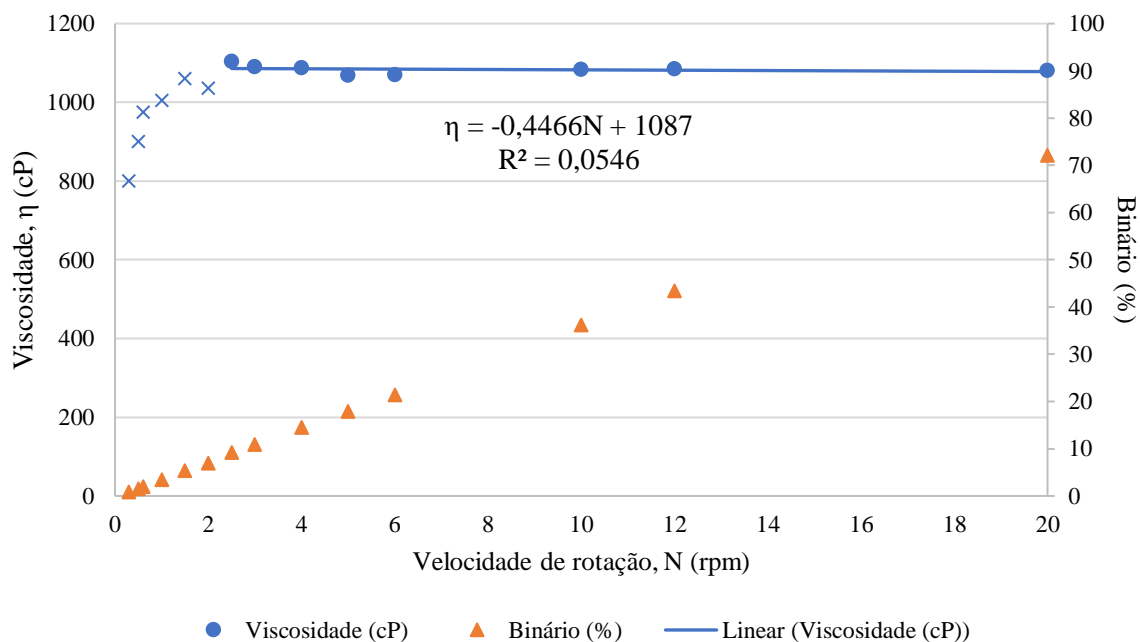


Figura 4.7 - Representação gráfica do comportamento reológico da glicerina, com a haste SP62 e a uma temperatura média de 21,8°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

Na Figura 4.8 estão representados os resultados com a haste SP63. Com esta haste, obtém-se um ajuste do comportamento reológico da glicerina próximo de um comportamento Newtoniano a partir da velocidade de rotação de 1,5 rpm.

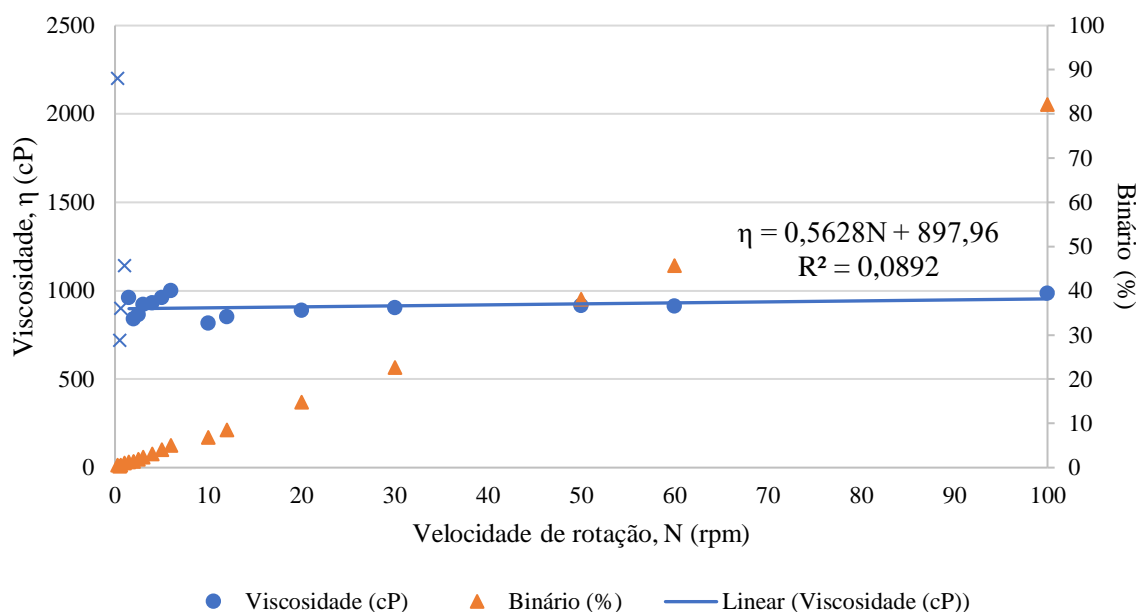


Figura 4.8 - Representação gráfica do comportamento reológico da glicerina, com a haste SP63 e a uma temperatura média de 22,3°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

Na Figura 4.9 estão apresentados os resultados com a haste SP64. Com esta haste, apenas se observa um comportamento característico de um fluido Newtoniano a partir da velocidade de 30 rpm.

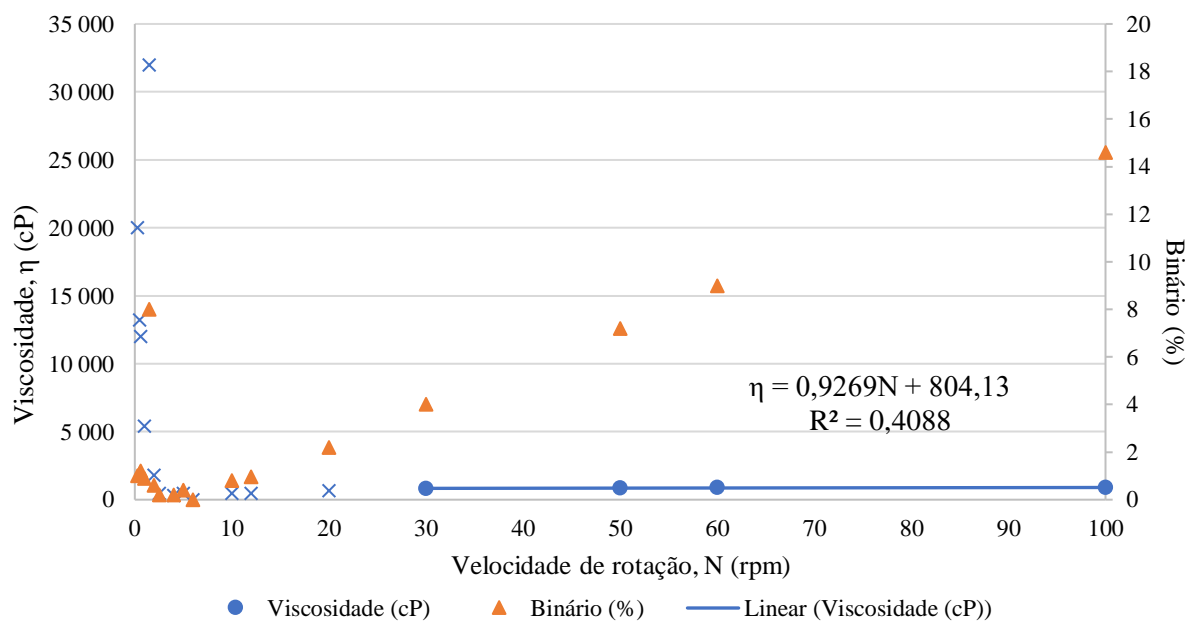


Figura 4.9 - Representação gráfica do comportamento reológico da glicerina, com a haste SP64 e a uma temperatura média de 22,4°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

É importante referir que o facto de o binário aumentar linearmente com incremento da velocidade de rotação demonstra um bom funcionamento do equipamento e pode ser um indicador para perceber se a haste utilizada é adequada ao fluído. Este comportamento por parte do binário pode ser observado nas três primeiras hastes, com exceção da haste SP64, quando medido nas velocidades mais baixas até 10 rpm. Assim, pode-se afirmar que a haste SP64 é a menos adequada para o estudo do comportamento reológico da glicerina.

Observando os resultados nas quatro hastes, conclui-se que, dependendo desta, as velocidades até 1,5 rpm não permitem obter o comportamento reológico Newtoniano esperado para a glicerina. Logo, o viscosímetro rotativo *Brookfield* pode não estar bem calibrado nas velocidades mais baixas.

De acordo com Romih et al., 2020 [20], o **poliacrilato de sódio** é um fluído não Newtoniano pseudoplástico. Portanto, espera-se observar a diminuição da viscosidade com o aumento da velocidade de rotação. Fundamentado por Barnes [15] e Mezger [16], o modelo reológico que melhor se ajusta a estes resultados é a Lei da Potência (Equação 2.4). Para adaptar às variáveis presentes, viscosidade (η) e velocidade de rotação (N), junta-se a Lei da Potência e a Equação 2.10:

$$\eta = k(\text{SRC} \times N)^{n-1} \Leftrightarrow \eta = (k\text{SRC}^{n-1})N^{n-1} \quad (4.1)$$

Se $k\text{SRC}^{n-1}$ for considerada uma constante a específica à combinação produto/haste, com as unidades mPa.s.min^{n-1} , o modelo reológico do poliacrilato de sódio é:

$$\eta = aN^{n-1} \quad (4.2)$$

Visto que o poliacrilato de sódio é pseudoplástico, o n será menor do que 1, logo o expoente $n - 1$ será negativo [15,16].

Os resultados obtidos da viscosidade e do binário foram representados graficamente e determinou-se a linha de tendência com um ajuste aos valores da viscosidade de acordo com a Equação 4.2.

A Figura 4.10 apresenta os resultados com a haste SP61.

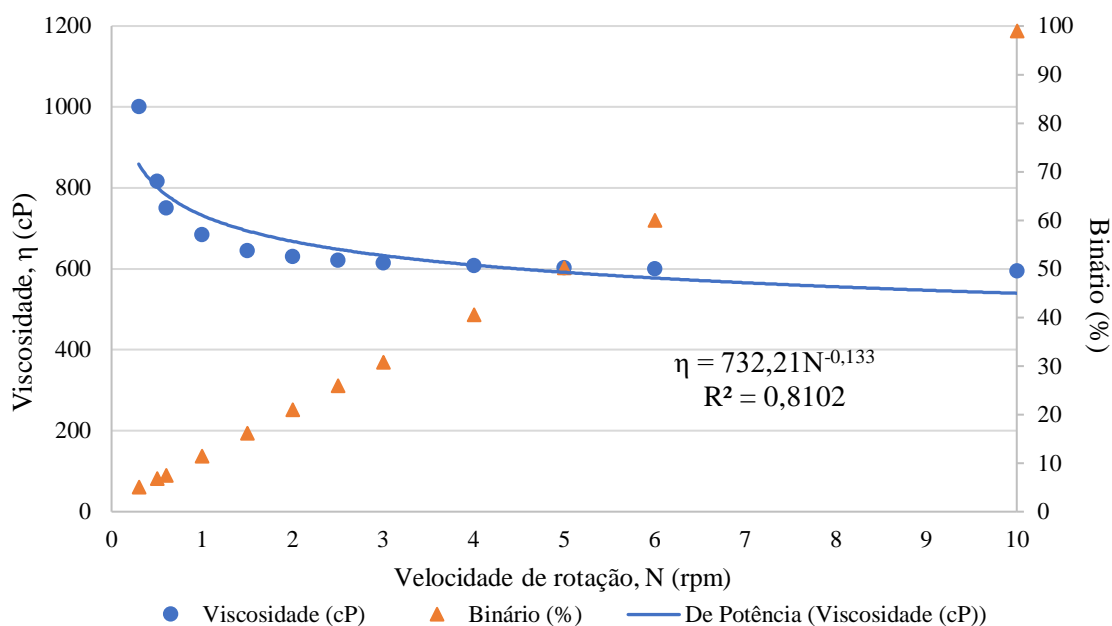


Figura 4.10 - Representação gráfica do comportamento reológico do poliacrilato de sódio, com a haste SP61 e a uma temperatura média de 21,5°C. O viscosímetro tem uma precisão de ±1,0% na medição da viscosidade.

Na Figura 4.11 representam-se os resultados com a haste SP62. Neste caso, observa-se um comportamento contraditório ao esperado, verificando-se um comportamento característico de um fluido não Newtoniano dilatante. Isto é, a viscosidade aumenta com o incremento da velocidade de rotação e o expoente $n - 1$ é positivo, resultando num n maior do que 1.

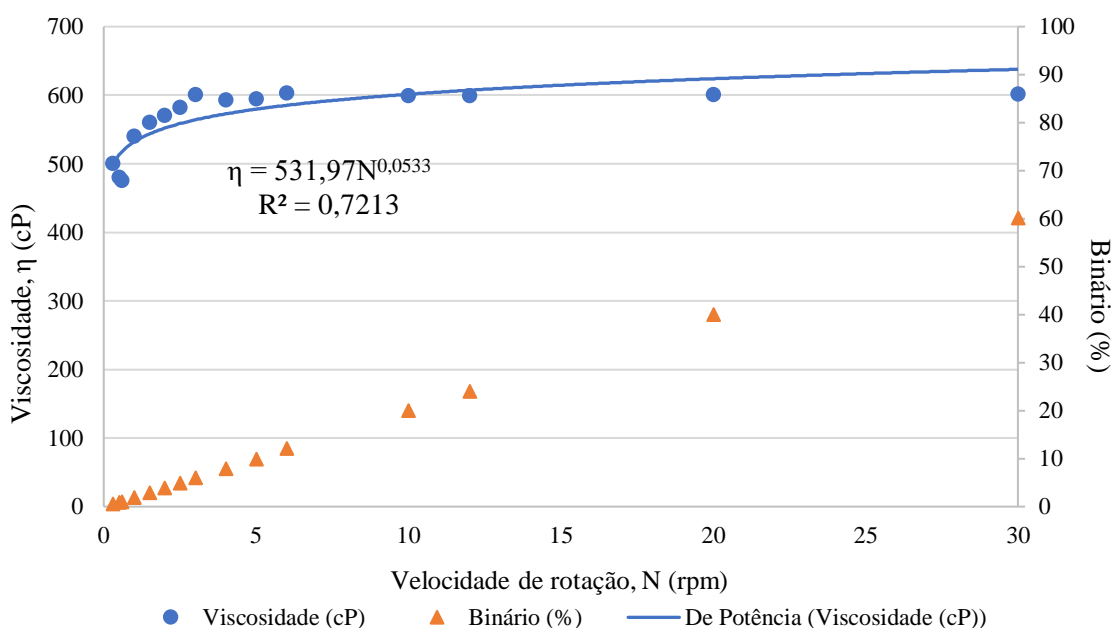


Figura 4.11 - Representação gráfica do comportamento reológico do poliacrilato de sódio, com a haste SP62 e a uma temperatura média de 21,9°C. O viscosímetro tem uma precisão de ±1,0% na medição da viscosidade.

Na Figura 4.12 apresentam-se os resultados com a haste SP63. Com esta haste, tal como se verificou com a haste SP61 e contrariamente à haste SP62, o comportamento reológico observado é de um fluido pseudoplástico.

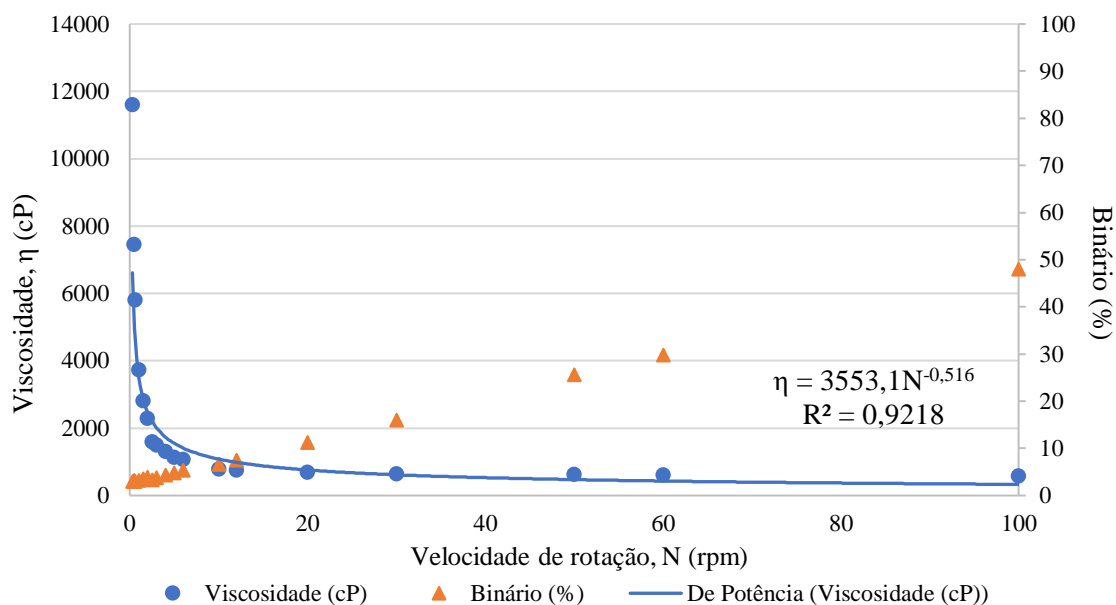


Figura 4.12 - Representação gráfica do comportamento reológico do poliacrilato de sódio, com a haste SP63 e a uma temperatura média de 22,3°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

A Figura 4.13 apresenta os resultados com a haste SP64. Neste caso, os pontos medidos até à velocidade de rotação de 6 rpm estão representados a cinzento, uma vez que não foram contabilizados para o ajuste da linha de tendência. Os restantes pontos seguem o comportamento pseudoplástico, tal como previsto.

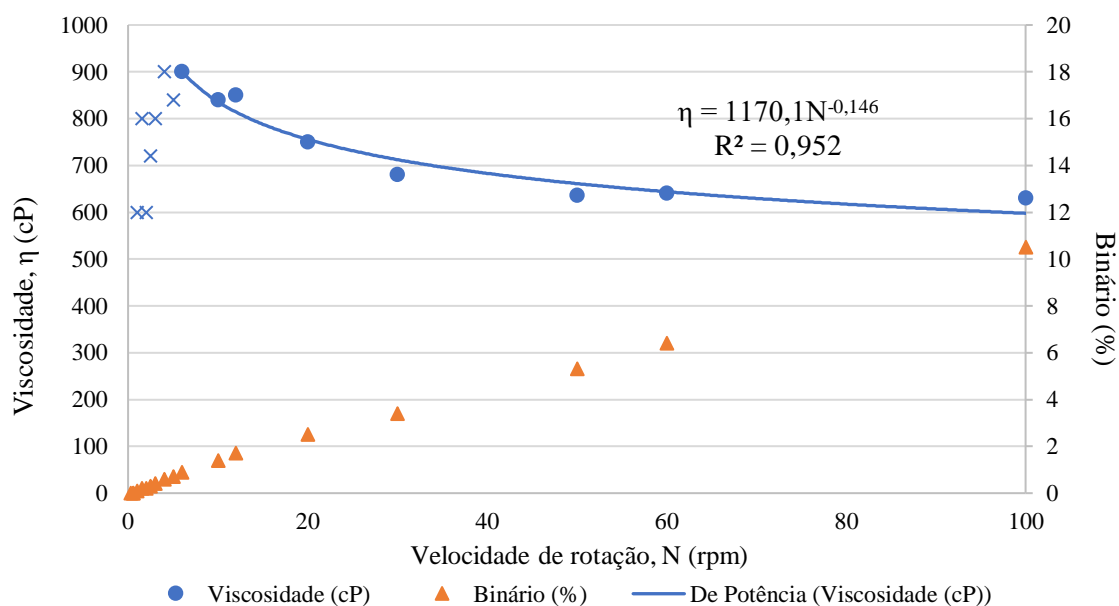


Figura 4.13 - Representação gráfica do comportamento reológico do poliacrilato de sódio, com a haste SP64 e a uma temperatura média de 22,6°C. O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

Notando nos resultados do binário, este demonstrou um comportamento linear com a velocidade de rotação independentemente da haste. Os valores obtidos são todos abaixo dos 61%, exceto na medição a 100 rpm com a haste SP61, sendo de 99%. Porém, destaca-se que o valor mais alto do binário na haste SP64 é de 10,5%. Sabendo que o erro relativo diminui à medida que o valor do binário se aproxima de 100%, pode-se concluir que a haste SP64 também não será a mais adequada para o estudo do comportamento reológico do poliacrilato de sódio.

Observando os resultados da viscosidade nas quatro hastes, verificou-se que com as hastes SP61 e SP63 foi possível obter o comportamento reológico não Newtoniano pseudoplástico. Ao passo que a haste SP62 promoveu um comportamento não Newtoniano dilatante, sendo incoerente com o comportamento previsto. Para além disso, com a haste SP64 voltou-se a observar que as medições com as velocidades de rotação mais baixas, até 5 rpm, não contribuem para o comportamento reológico esperado. Assim, esta observação vem sustentar a possibilidade do viscosímetro rotativo *Brookfield* não estar bem calibrado nas velocidades mais baixas.

4.2.3. Efeito da Velocidade de Rotação

De seguida, procurou-se analisar o efeito da velocidade de rotação na viscosidade dos produtos-alvo e, consequentemente, atribuir-lhes um modelo reológico. Por fim, também se pretendeu selecionar a combinação haste/velocidade de rotação mais adequada para a cada produto, que foi utilizada nos próximos procedimentos experimentais, nomeadamente no estudo da influência da quantidade de espessante, do efeito da temperatura e nos testes de estabilidade. Deste modo, procedeu-se ao método experimental presente no Capítulo 3.3.1 para ambos os produtos.

Este método foi realizado três vezes devido a duas avarias no viscosímetro *Brookfield*, resultando na necessidade de enviar o equipamento para reparação. Na primeira avaria, observou-se que o valor da viscosidade não estabilizava e por vezes o mesmo mantinha-se muito baixo e constante, independentemente da velocidade de rotação.

O primeiro ensaio efetuou-se antes da primeira avaria, concluindo-se que os produtos são fluídos não Newtonianos pseudoplásticos. Os resultados bem como as conclusões encontram-se no Anexo IV.

Depois da primeira reparação, o procedimento experimental foi repetido. Nesta altura, a repetibilidade calculada foi de 0,75% conforme o método descrito em [40]. O cálculo encontra-se no Anexo V.

É importante referir que as medições feitas com a haste SP61 foram realizadas sem a *guard leg*, visto que esta impedia a superfície do líquido de chegar à marca da haste.

Para o produto **CG02/21**, utilizou-se uma amostra de 500 mL com 1,1% de espessante. As Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 representam graficamente os valores de viscosidade e de binário obtidos com as respectivas hastes. Estão também representadas as linhas de tendência e a respetiva equação, tendo-se considerado o modelo reológico da Lei da Potência adaptado às variáveis, segundo a Equação 4.2, como melhor ajuste ao valores da viscosidade. Na Tabela 4.5 encontram-se as constantes a e n , bem como o comportamento reológico obtido, para cada uma das hastes.

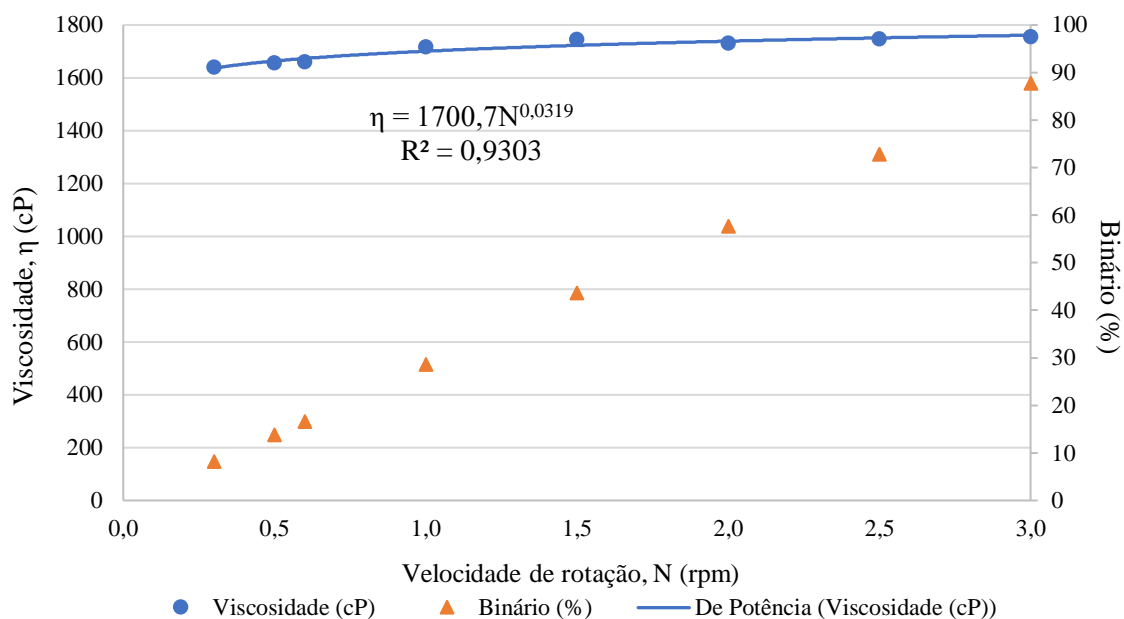


Figura 4.14 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP61 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 19,6°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

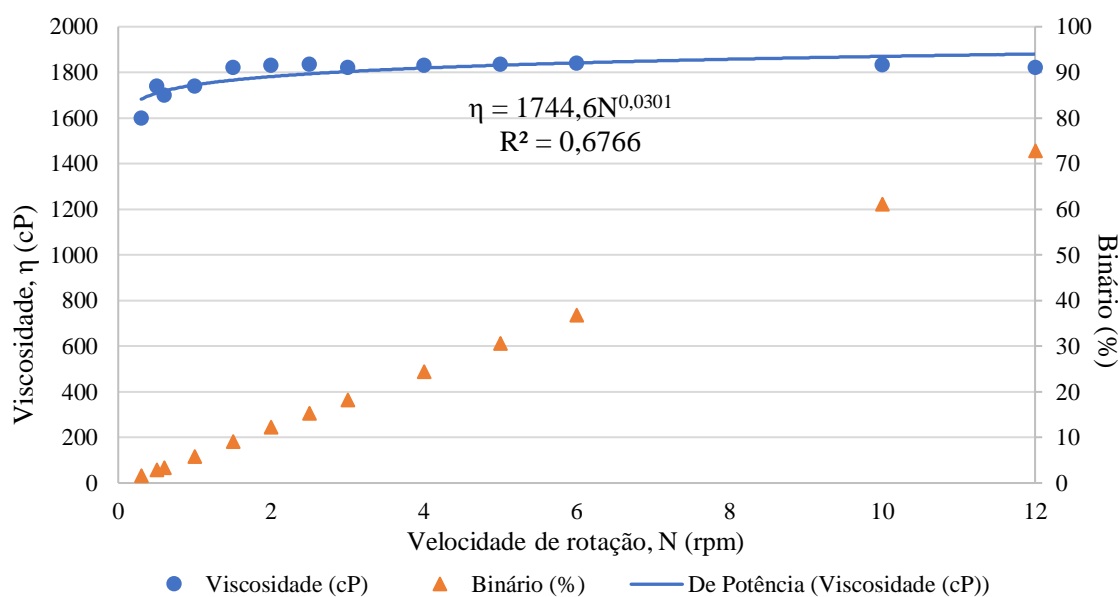


Figura 4.15 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP62 e a uma temperatura média de 20,8°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

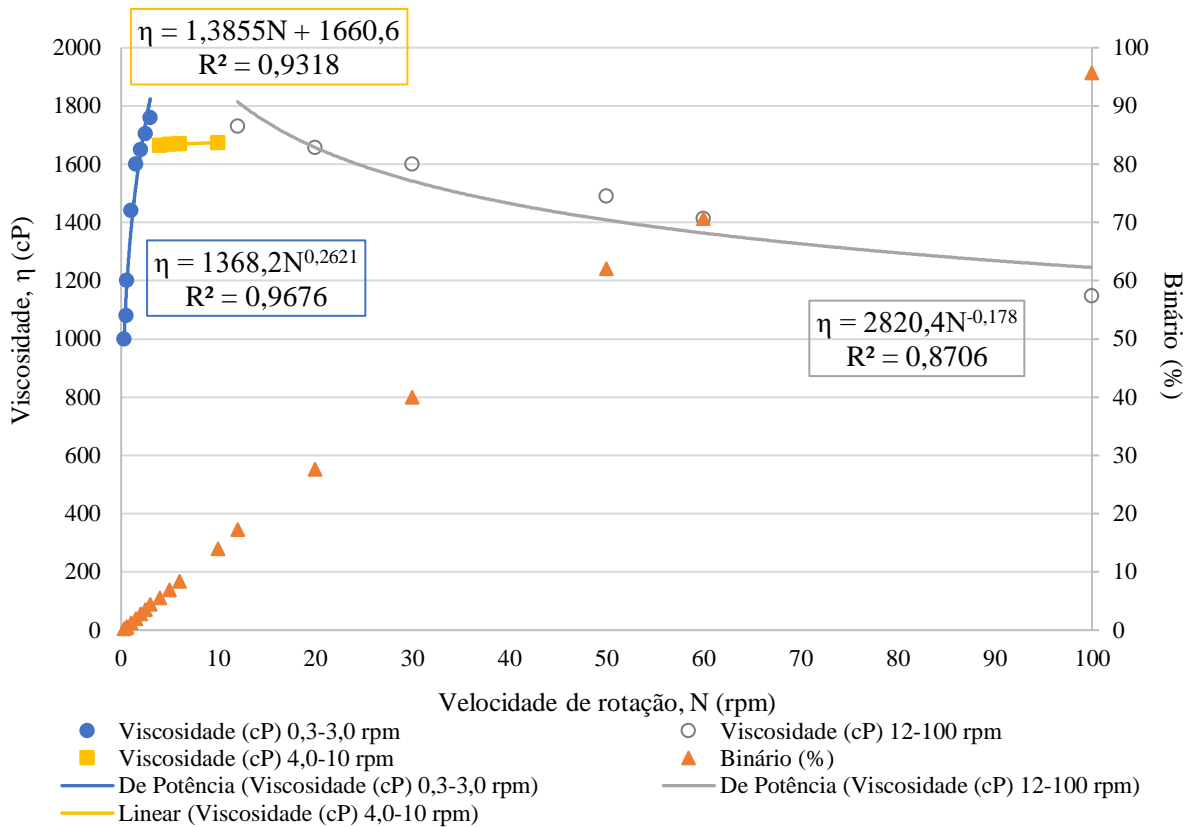


Figura 4.16 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP63 e a uma temperatura média de 21,7°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

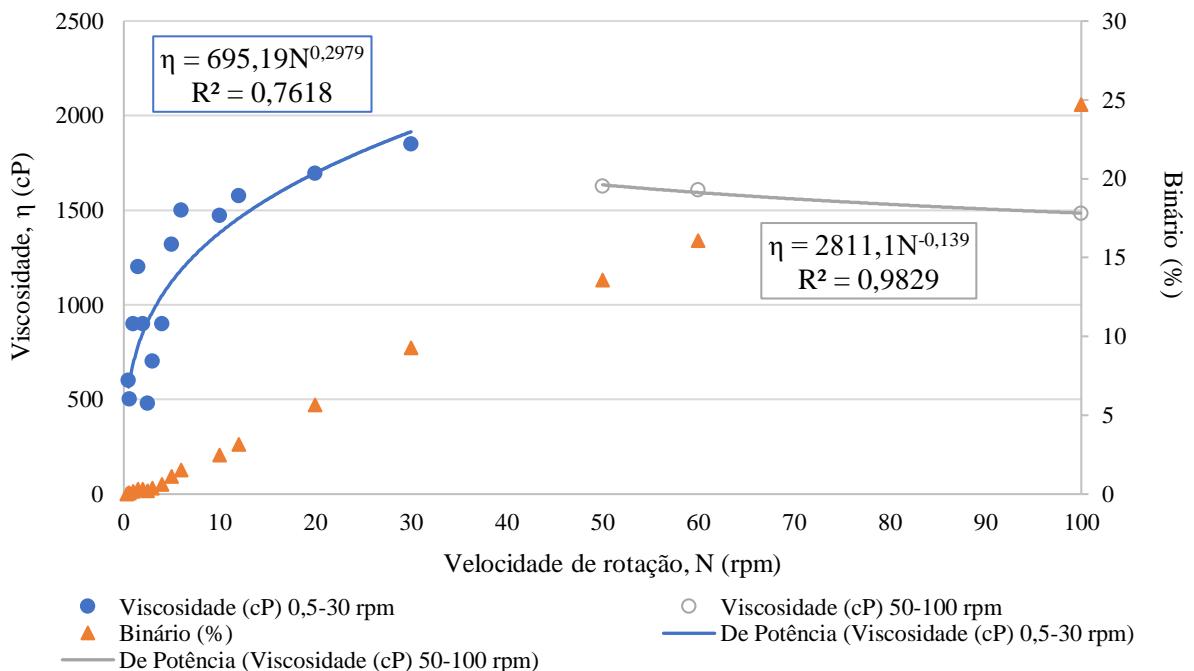


Figura 4.17 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP64 e a uma temperatura média de 22,2°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

Tabela 4.5 - Constantes a e n e identificação do comportamento reológico do produto CG02/21, para cada haste (2º ensaio).

Haste	Velocidades de rotação (rpm)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP61	0,3 – 3,0	1700,7	1,0319	não Newtoniano Dilatante
SP62	0,3 – 12	1744,6	1,0301	não Newtoniano Dilatante
SP63	0,3 – 3,0	1368,2	1,2621	não Newtoniano Dilatante
	4,0 – 10	-	-	Newtoniano
	12 – 100	2820,4	0,8220	não Newtoniano Pseudoplástico
SP64	0,5 – 30	695,19	1,2979	não Newtoniano Dilatante
	50 – 100	2811,1	0,8610	não Newtoniano Pseudoplástico

Tal como é esperado quando o viscosímetro está a funcionar corretamente, o binário aumentou linearmente com a velocidade de rotação. Este comportamento observou-se independentemente da haste, embora com a SP64 os valores obtidos são baixos, não ultrapassando dos 25%.

Um dos objetivos deste ensaio foi selecionar a combinação haste/velocidade de rotação mais adequada. O critério para a escolha da combinação é obter valores de binário entre 10% e 100% [14]. Assim, considerou-se que a combinação selecionada seria aquela que tivesse um binário próximo de 50%. Isto para evitar que se medisse valores perto de 10%, pois uma diminuição na viscosidade resultava em valores de binário muito baixos, ou perto de 100%, visto que se a viscosidade fosse maior, o equipamento poderia não ser capaz de obter um valor. Também foi tido em conta o comportamento reológico do produto com cada haste. Assim, as hastes SP63 e SP64 não foram consideradas devido aos diferentes comportamentos. Apesar de a haste SP61 apresentar bons valores de binário tal como um comportamento reológico estável, as hipóteses de velocidade seriam de 1,5 e 2 rpm. Como existe a possibilidade de o viscosímetro estar mal calibrado nas velocidades mais baixas, optou-se por não selecionar a haste SP61. Portanto, a combinação escolhida para o produto CG02/21 foi a haste SP62 e a velocidade de rotação de 10 rpm (binário de 61,1%).

Para o produto **CG06/21**, utilizou-se uma amostra de 500 mL com 0,80% de espessante. As Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 representam graficamente os valores de viscosidade e de binário obtidos com as respetivas hastes. Do mesmo modo que o produto CG02/21, considerou-se o modelo reológico segundo a Equação 4.2, como melhor ajuste ao valores da viscosidade.

Na Tabela 4.6 encontram-se as constantes a e n , bem como o comportamento reológico obtido, para cada uma das hastes.

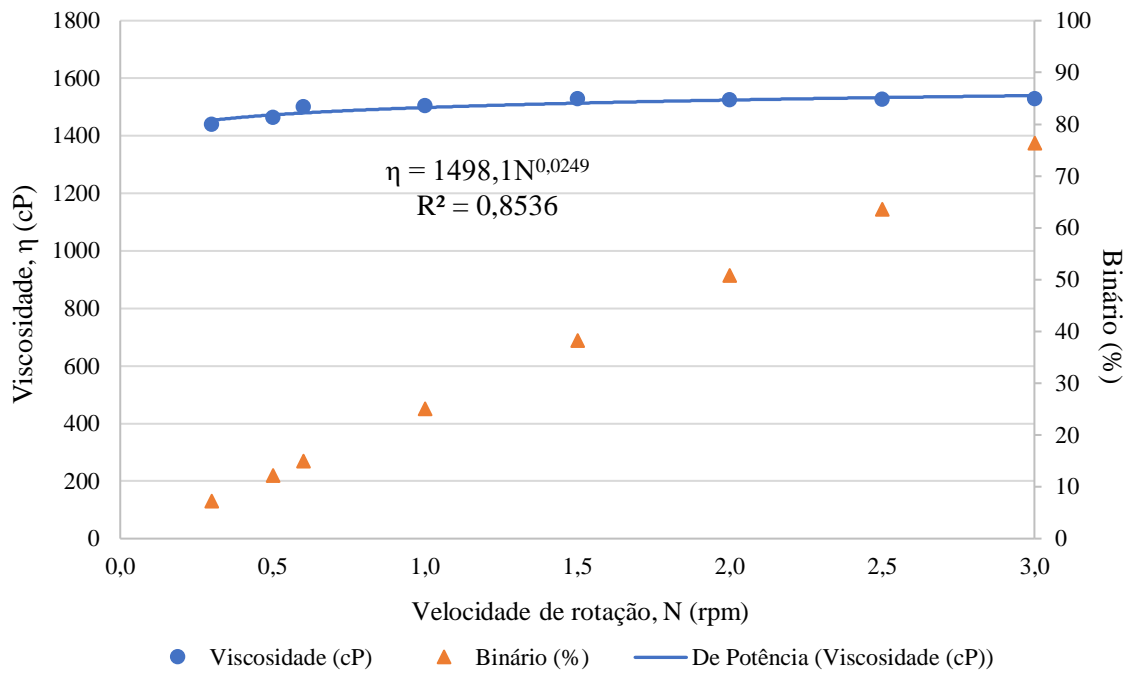


Figura 4.18 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP61 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 19,8°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

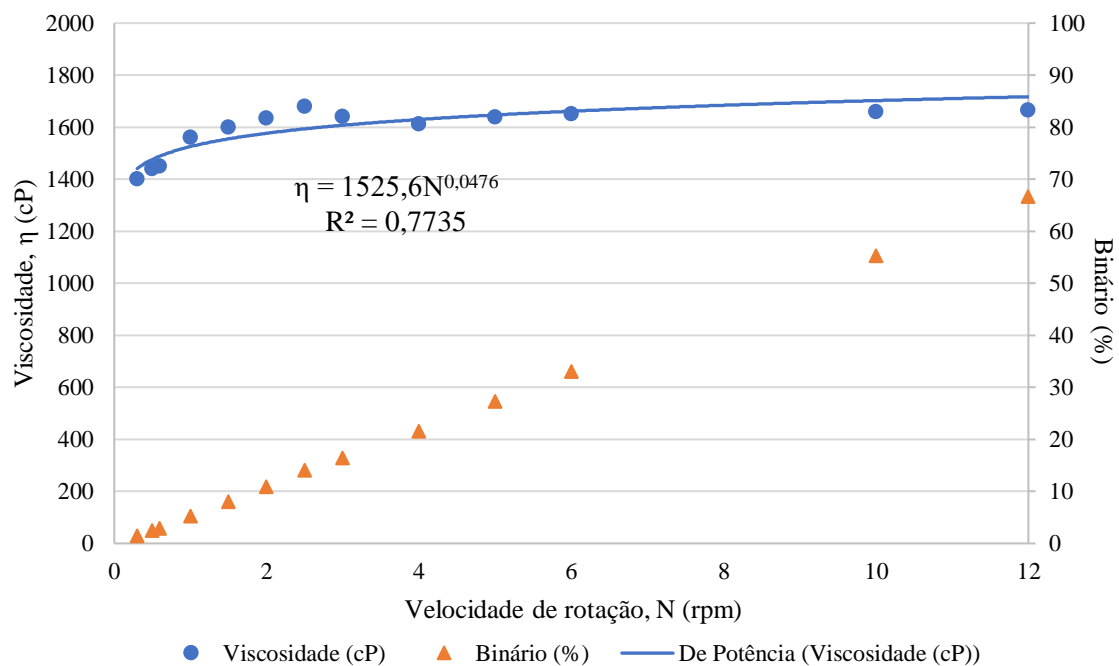


Figura 4.19 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP62 e a uma temperatura média de 20,3°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade.

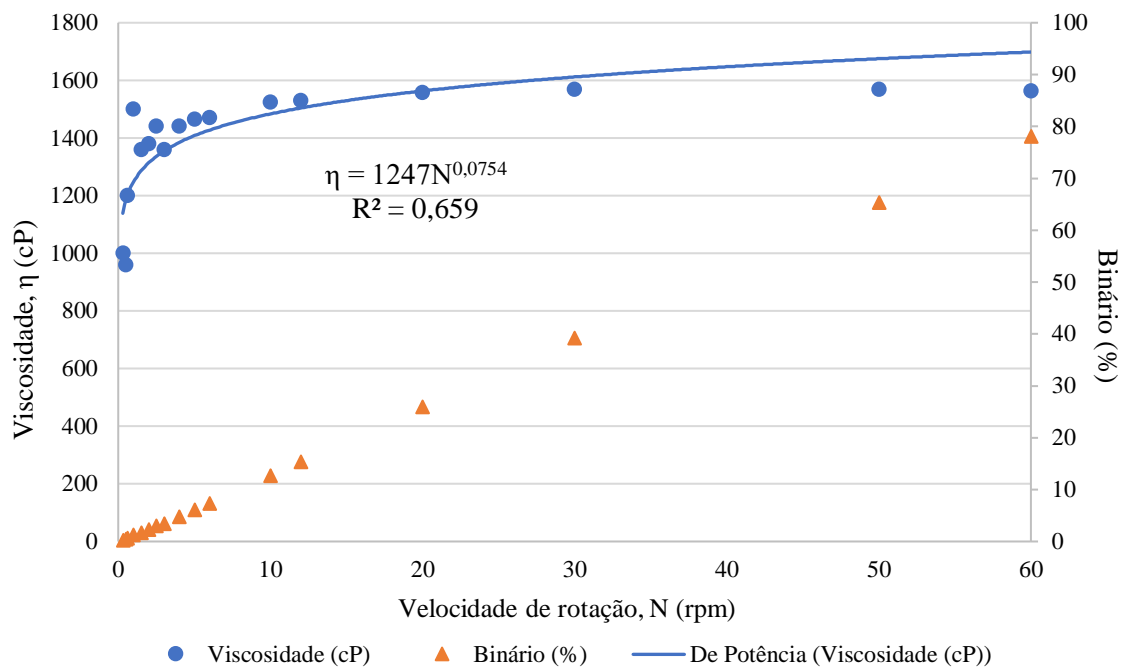


Figura 4.20 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP63 e a uma temperatura média de 20,7°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de ±1,0% na medição da viscosidade.

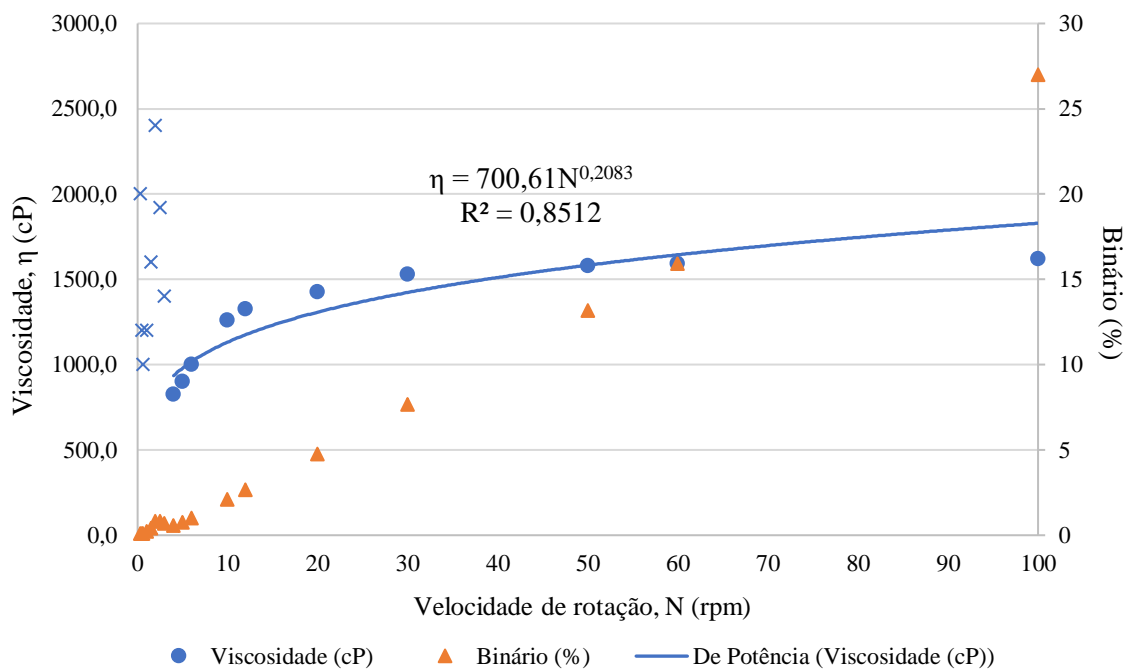


Figura 4.21 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP64 e a uma temperatura média de 21,0°C (2º ensaio). O viscosímetro tem uma precisão de ±1,0% na medição da viscosidade.

Tabela 4.6 - Constantes a e n e identificação do comportamento reológico do produto CG06/21, para cada haste (2º ensaio).

Haste	Velocidades de rotação (rpm)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP61	0,3 – 3,0	1498,1	1,0249	não Newtoniano Dilatante
SP62	0,3 – 12	1525,6	1,0476	não Newtoniano Dilatante
SP63	0,3 – 60	1247,0	1,0754	não Newtoniano Dilatante
SP64	4,0 – 100	700,61	1,2083	não Newtoniano Dilatante

Semelhante ao produto CG02/21, o binário aumentou linearmente com a velocidade de rotação. Este comportamento foi observado nas quatro hastes, com a haste SP64 a apresentar os valores mais baixos, não ultrapassando os 27%.

Relativamente à seleção da combinação haste/velocidade de rotação, foram considerados os mesmos critérios referidos anteriormente. Por isso, a haste SP61 foi excluída, bem como a haste SP64, pois os valores do binário são muito baixos. A combinação SP62/10 rpm (binário de 55,3%) seria uma boa escolha. No entanto, na altura em que foi feito este ensaio já se tinha realizado algumas análises nos testes de estabilidade com a combinação SP63/50 rpm, selecionada no primeiro ensaio deste estudo (Anexo IV). Portanto, de modo a não alterar a haste e a velocidade de rotação, optou-se por manter a mesma combinação, SP63/50 rpm, uma vez que o respetivo binário foi de 65,4%.

A conclusão deste segundo ensaio foi que o comportamento de ambos os produtos é predominantemente não Newtoniano dilatante. Contudo, é discordante com a do primeiro ensaio (Anexo IV), em que se observa um comportamento pseudoplástico. Uma vez que o viscosímetro estava a funcionar defeituosamente, necessitando de reparação a seguir ao primeiro ensaio, entendeu-se que os resultados deste não são fiáveis.

Como já referido, o viscosímetro sofreu duas avarias. A segunda reparação foi para substituir o ponteiro, pois uma haste ficou presa neste e na tentativa de desenroscá-la, o ponteiro partiu.

O terceiro ensaio foi realizado para verificar se, após a segunda reparação, o comportamento reológico dos produtos-alvo não se alterou. O procedimento ocorreu em simultâneo com o estudo da Influência da Quantidade de Espessante e Efeito da Temperatura, cujo método está descrito no Capítulo 3.3.2. A repetibilidade foi calculada de novo de acordo com o método descrito em [40] e deu 1,07%. O cálculo encontra-se no Anexo V.

Para o produto **CG02/21**, voltou-se a utilizar uma amostra de 500 mL com 1,1% de espessante. As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 representam graficamente os valores de viscosidade e de binário obtidos com as respectivas hastes. O modelo reológico considerado foi a Equação 4.2.

Na Tabela 4.7 encontram-se as constantes a e n , bem como o comportamento reológico obtido, para cada uma das hastes.

Com a haste SP61, foram medidos apenas dois pontos, pelo que os resultados não mostram relevância.

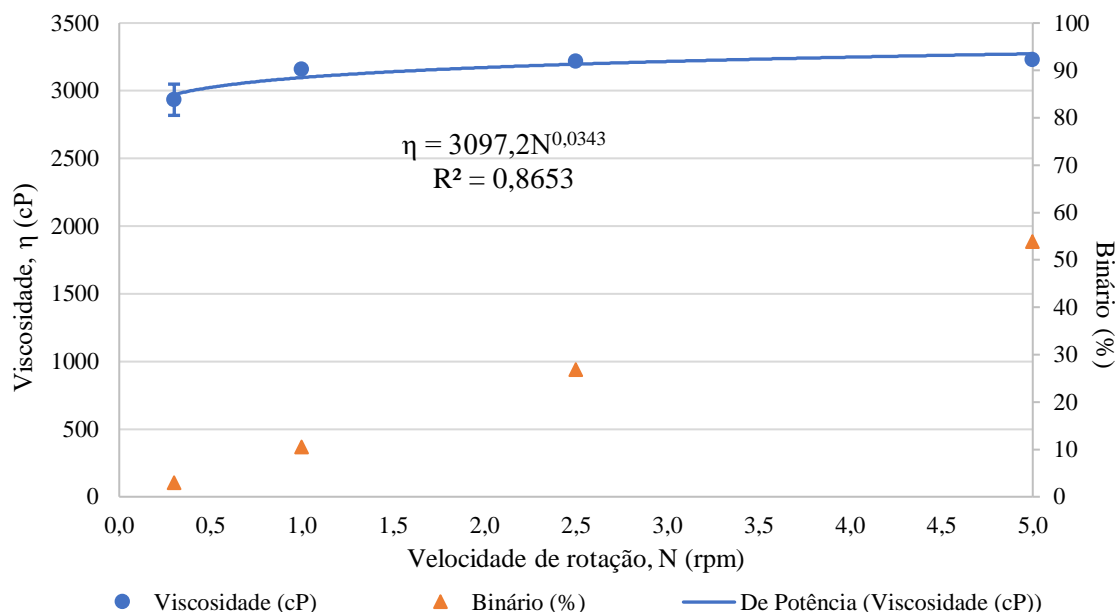


Figura 4.22 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21 com a haste SP62 e a uma temperatura média de 19,8°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

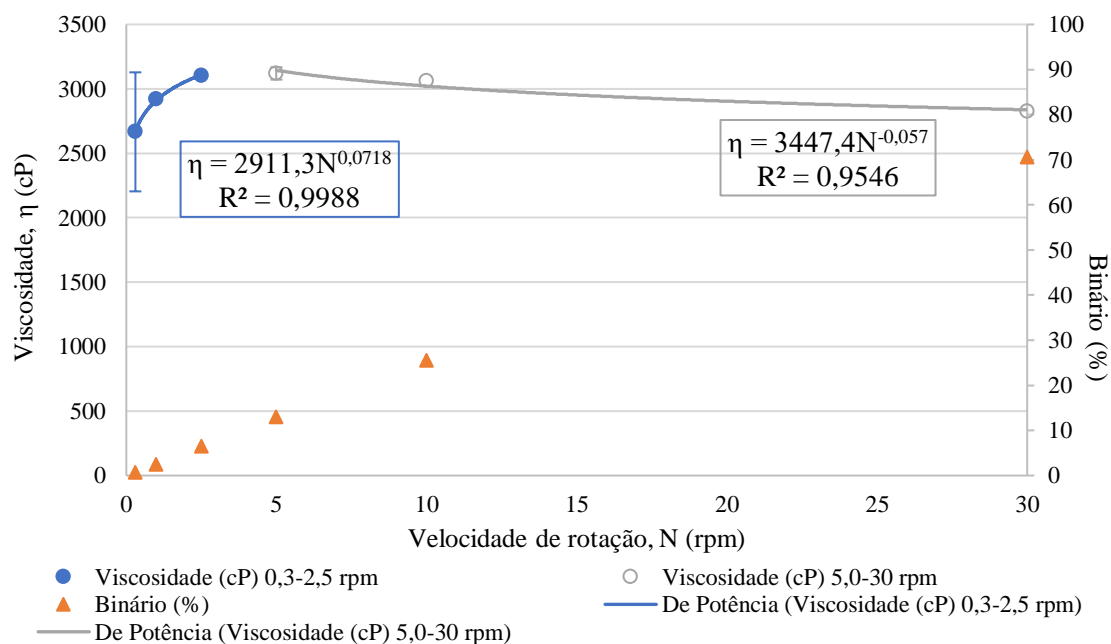


Figura 4.23 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21 com a haste SP63 e a uma temperatura média de 20,3°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

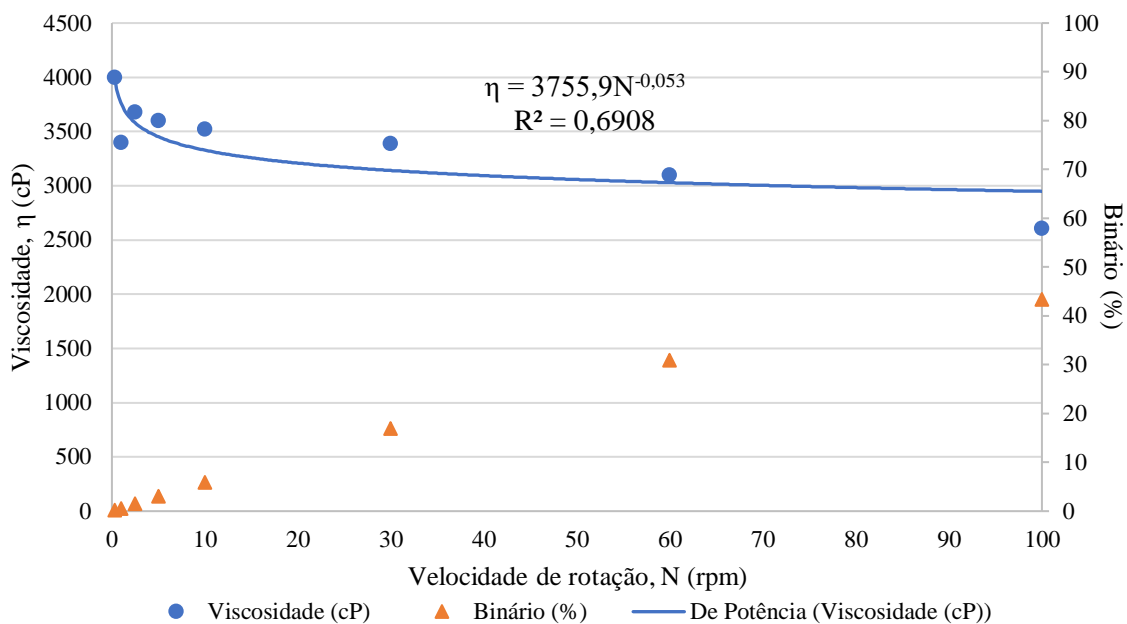


Figura 4.24 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21 com a haste SP64 e a uma temperatura média de 20,6°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

Tabela 4.7 - Constantes a e n e identificação do comportamento reológico do produto CG02/21, para cada haste (3º ensaio).

Haste	Velocidades de rotação (rpm)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP62	0,3 – 5,0	3097,2	1,0343	não Newtoniano Dilatante
SP63	0,3 – 2,5	2911,3	1,0718	não Newtoniano Dilatante
	5,0 – 30	3447,4	0,9430	não Newtoniano Pseudoplástico
SP64	0,3 – 100	3755,9	0,9470	não Newtoniano Pseudoplástico

Com este terceiro ensaio, verificou-se que o comportamento reológico do produto CG02/21 não sofreu alterações significativas, continuando a ser dilatante com as hastes SP61 e SP62 e a apresentar uma mistura de comportamentos com a SP63 [21]. Porém, com a haste SP64, o seu comportamento foi pseudoplástico.

Para o produto **CG06/21**, utilizou-se uma amostra de 500 mL com 0,86% de espessante. As Figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 2.48 representam graficamente os valores de viscosidade e de binário obtidos com as respectivas hastes. Mais uma vez, considerou-se a Equação 4.2 como modelo reológico.

Na Tabela 4.8 encontram-se as constantes a e n , bem como o comportamento reológico obtido, para cada uma das hastes.

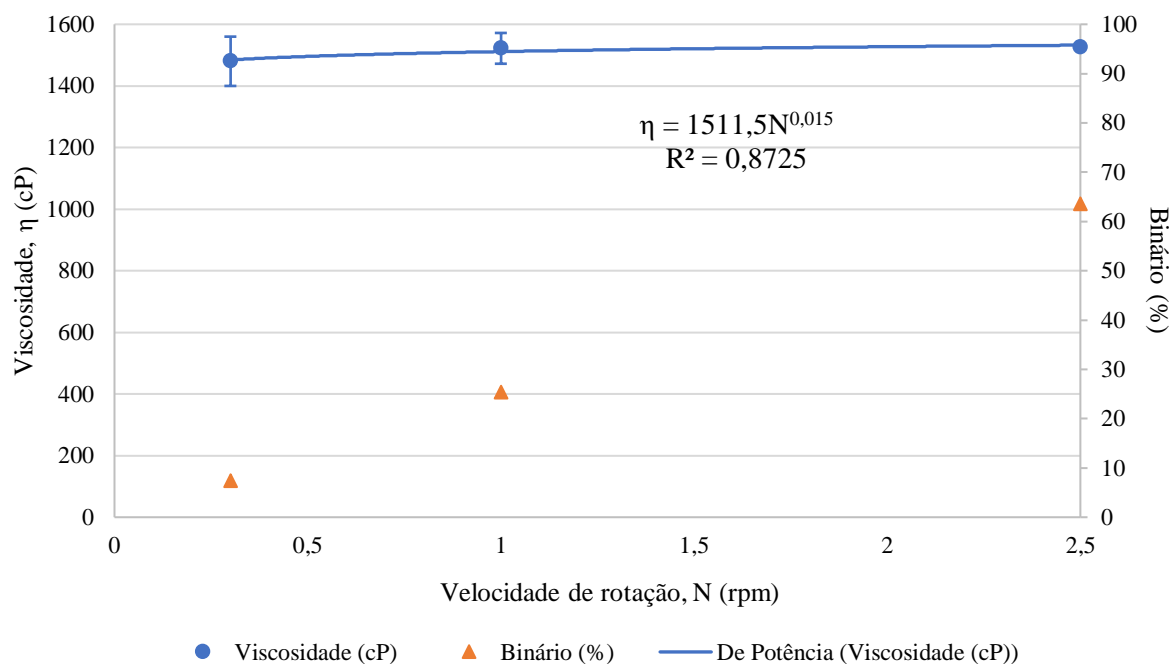


Figura 4.25 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21 com 0,86% de espessante, com a haste SP61 e a uma temperatura média de 22,3°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

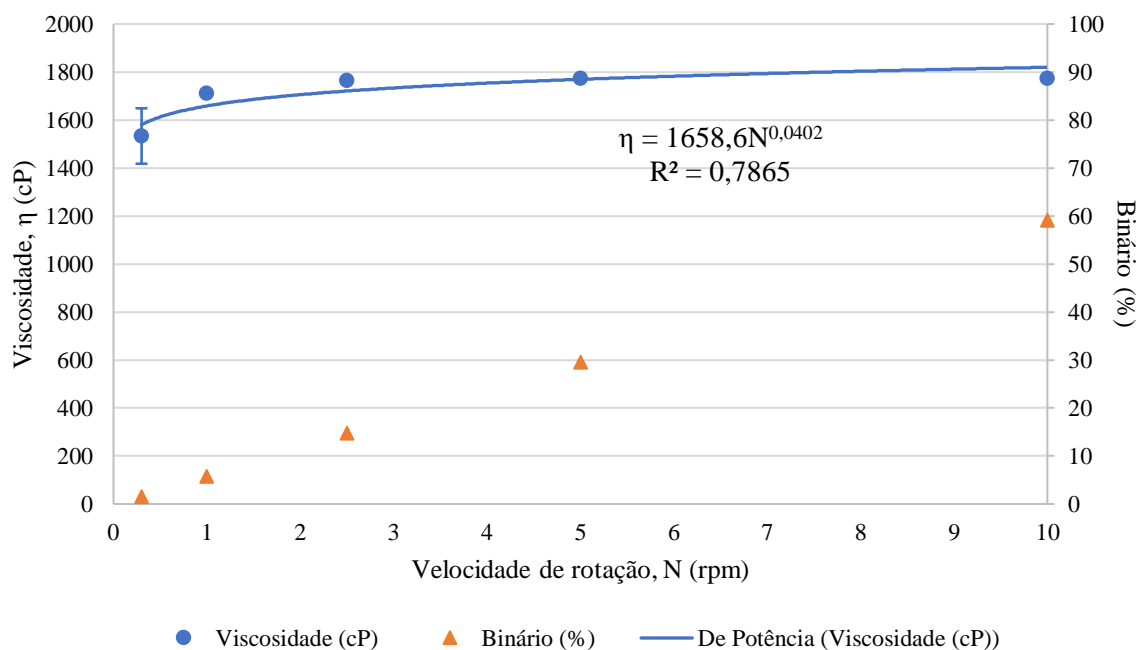


Figura 4.26 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21 com 0,86% de espessante, com a haste SP62 e a uma temperatura média de 22,3°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

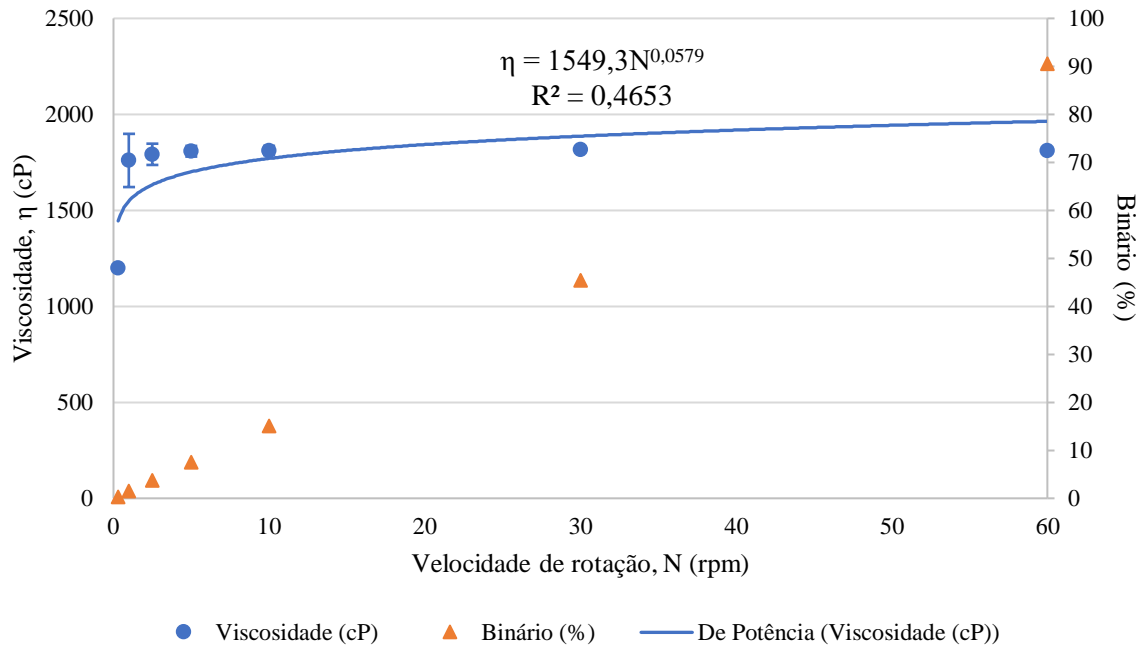


Figura 4.27 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21 com 0,86% de espessante, com a haste SP63 e a uma temperatura média de 22,2°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

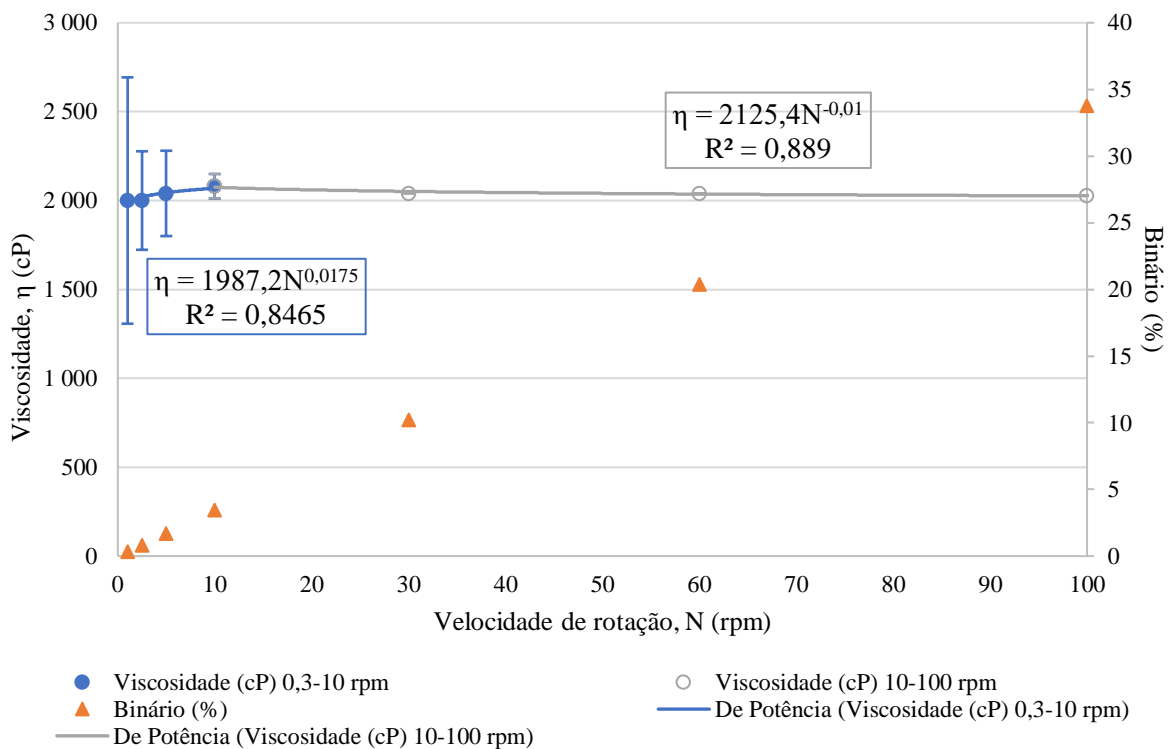


Figura 4.28 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21 com 0,86% de espessante, com a haste SP64 e a uma temperatura média de 22,1°C (3º ensaio). Barras de erro com grau de confiança de 95%.

Tabela 4.8 - Constantes a e n e identificação do comportamento reológico do produto CG06/21, para cada haste (3º ensaio).

Haste	Velocidades de rotação (rpm)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP61	0,3 – 2,5	1511,5	1,0150	não Newtoniano Dilatante
SP62	0,3 – 10	1658,6	1,0402	não Newtoniano Dilatante
SP63	0,3 – 60	1549,3	1,0579	não Newtoniano Dilatante
SP64	0,3 – 10	1987,2	1,0175	não Newtoniano Dilatante
	10 – 100	2125,4	0,9900	não Newtoniano Pseudoplástico

Novamente, com este terceiro ensaio, verificou-se que o comportamento reológico do produto CG06/21 não sofreu alterações significativas, continuando a ser dilatante com as hastes SP61, SP62 e SP63. No entanto, com a haste SP64, o seu comportamento foi uma mistura de dilatante até 10 rpm e pseudoplástico de 10 a 100 rpm [21].

4.2.4. Influência da Quantidade de Espessante e Efeito da Temperatura

Neste estudo da influência da quantidade de espessante e do efeito da temperatura, a utilização de um banho termostático seria ideal para garantir a temperatura constante e homogênea das amostras, bem como o aquecimento/arrefecimento correto das mesmas. Devido à falta desse aquecimento, decidiu-se uma tolerância de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ nas medições de temperatura.

Produto CG02/21

Após a produção do produto CG02/21, o pH deste era de 7,42 e o teor de sólidos de 8,0.

O produto CG02/21 contém 1,1% de espessante na formulação. Historicamente, essa quantidade é suficiente para cumprir o intervalo de especificação de 3 a 5 minutos na medição da viscosidade no Copo Ford. No entanto, em situações raras, é necessário acrescentar mais espessante. Nessas situações, por vezes, observou-se que, a partir de uma certa percentagem de espessante, a viscosidade quebra e o produto fica líquido.

Assim, obteve-se uma curva que traduzisse o comportamento da viscosidade com a adição de espessante no produto com a finalidade de determinar esse ponto crítico. Na Figura 4.29, está representada graficamente a curva *Viscosidade vs % Espessante*, cuja viscosidade foi medida com o viscosímetro

Brookfield com a combinação haste/velocidade de rotação mais adequada para este produto, SP62 a 10 rpm.

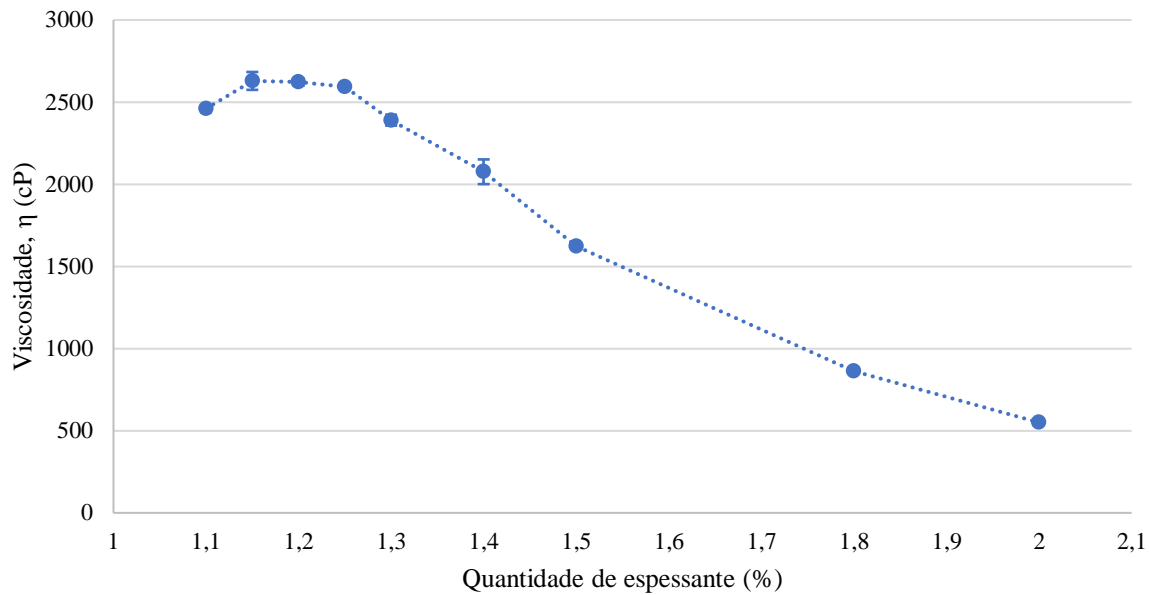


Figura 4.29 - Efeito da quantidade de espessante na viscosidade do produto CG02/21, medida no viscosímetro *Brookfield* a uma temperatura média de 22,2°C com a haste SP62 e a 10 rpm. Barras de erro com grau de confiança de 95%.

O ponto crítico, correspondendo à percentagem de espessante a partir da qual a viscosidade diminui, é de 1,15%. Logo, não existe qualquer vantagem em acrescentar mais de 0,05% de espessante à formulação inicial, uma vez que se estaria a gastar matéria-prima para obter uma viscosidade igual ou inferior à que se obteria com menos espessante.

No entanto, utilizando o Copo Ford para a medição da viscosidade e obtendo a curva representada na Figura 4.30, determina-se que o ponto crítico é de 1,25%. Porém, pela observação da curva, é notório que este ponto se destaca dos restantes. Isto pode ter acontecido se o copo ficou um pouco mais cheio nesta medição. Uma vez que este produto tem como principal aplicação por saboneteiras de parede, pode-se considerar que esta curva é mais realista por representar o que acontece no terreno [23].

É de referir que o Copo Ford tem uma repetibilidade calculada de 5,84% usando o procedimento apresentado em [40], e considerou-se que a repetibilidade deve ser menor que 10%. O cálculo apresenta-se no Anexo V.

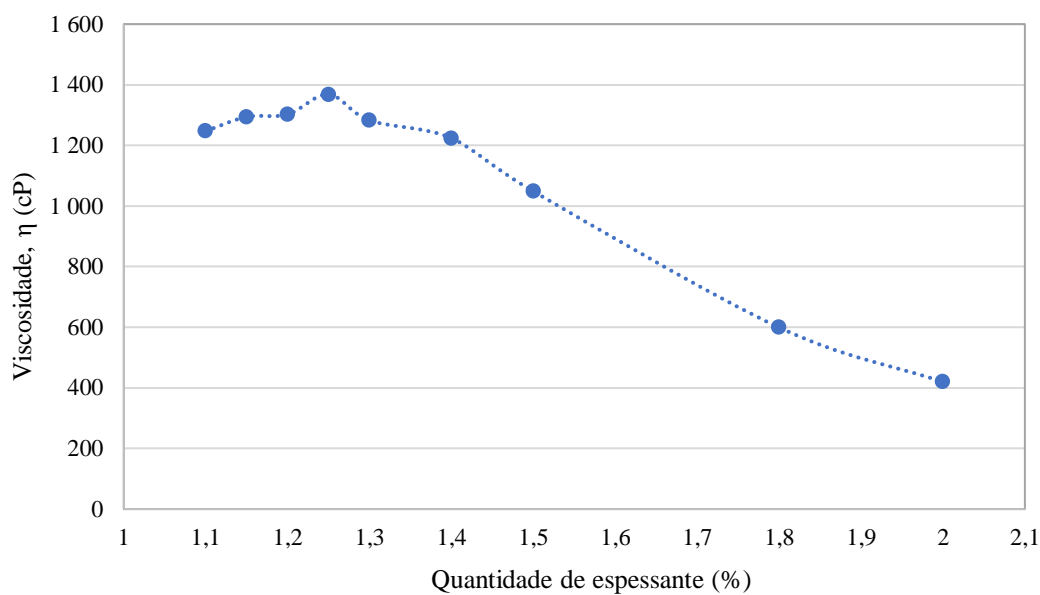


Figura 4.30 - Efeito da quantidade de espessante na viscosidade do produto CG02/21, medida no Copo Ford a uma temperatura média de 22,3°C.

Outro objetivo deste estudo era perceber a influência da temperatura no comportamento reológico do produto CG02/21, ilustrada na Figura 4.31.

Neste procedimento, a amostra utilizada continha 1,1% de espessante.

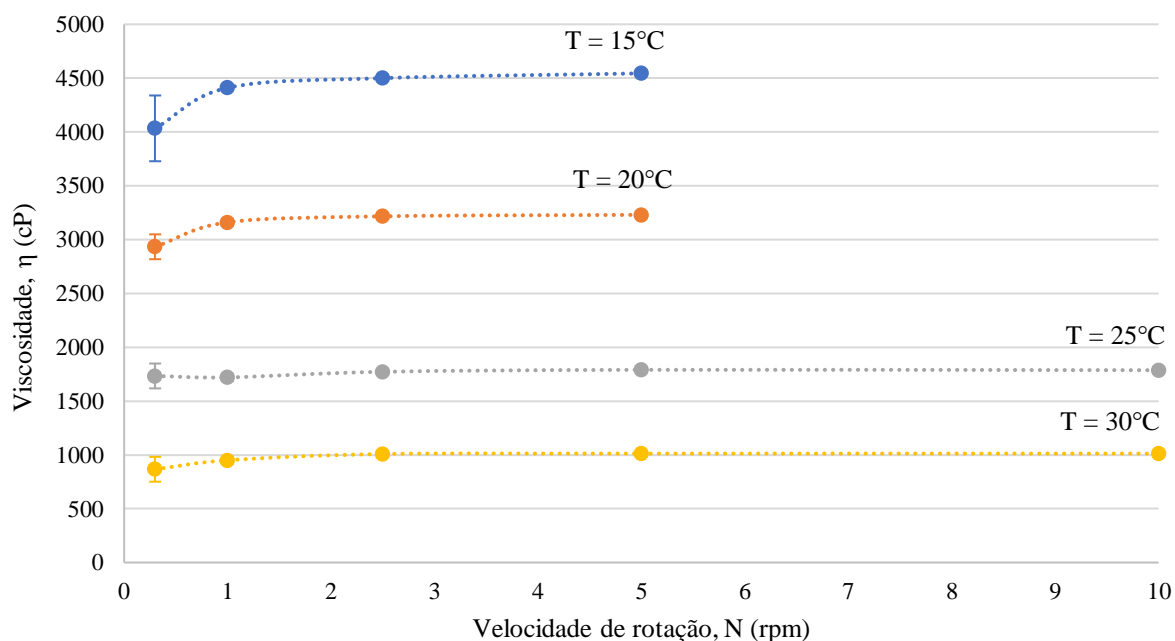


Figura 4.31 - Representação gráfica da influência da temperatura no comportamento reológico do produto CG02/21, com viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP62. Barras de erro com grau de confiança de 95%.

De acordo com a Figura 4.31, observa-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, tal como previsto [15,17]. Contudo, o produto mantém o comportamento reológico dilatante. Nota-se apenas uma discrepância a 25°C na velocidade de 0,3 rpm com a viscosidade ligeiramente superior (cerca de 13 cP) do que a velocidade de 1 rpm.

Como observado na Figura 4.31, a temperatura tem uma influência direta na viscosidade. A viscosidade segue uma tendência caracterizada, aproximadamente, pela lei de Arrhenius [15,17]. Ao representar a viscosidade em função do inverso da temperatura à qual esta foi obtida, determina-se as seguintes curvas, uma para cada equipamento, como se ilustra na Figura 4.32.

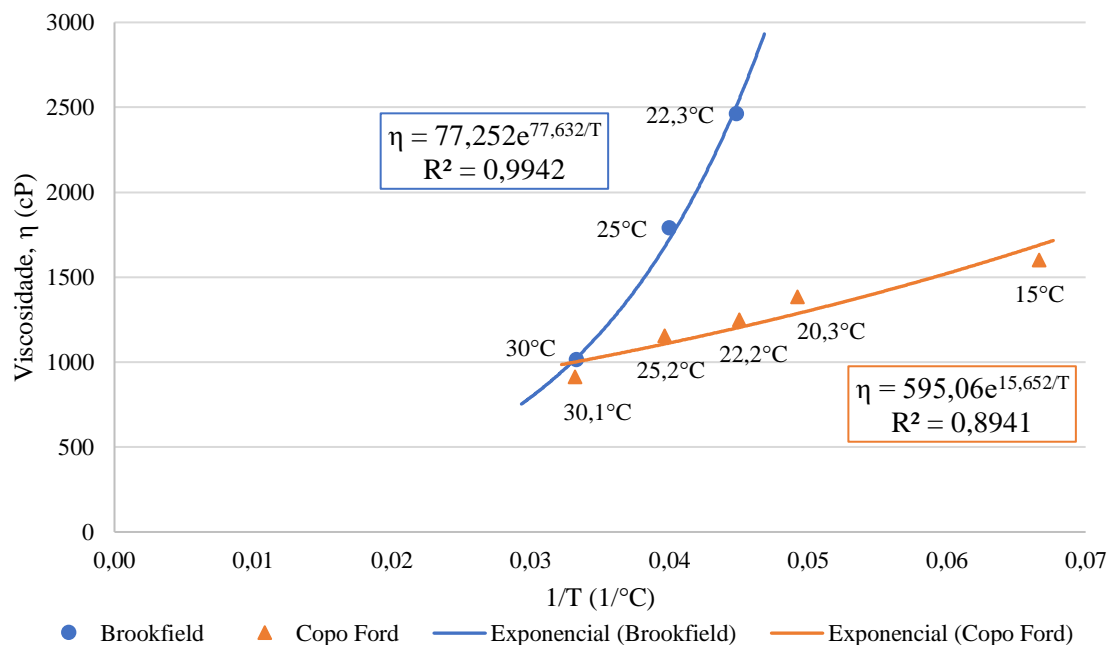


Figura 4.32 - Representação gráfica do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG02/21, com viscosidade medida no Copo Ford e no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP62 a 10 rpm.

Linearizando a equação de Arrhenius (Equação 2.7), tal como fez Ike, 2019 [22], obtém-se a equação seguinte e a representação gráfica na Figura 4.33.

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}} \Rightarrow \ln(\eta) = \ln(A) + B \times \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

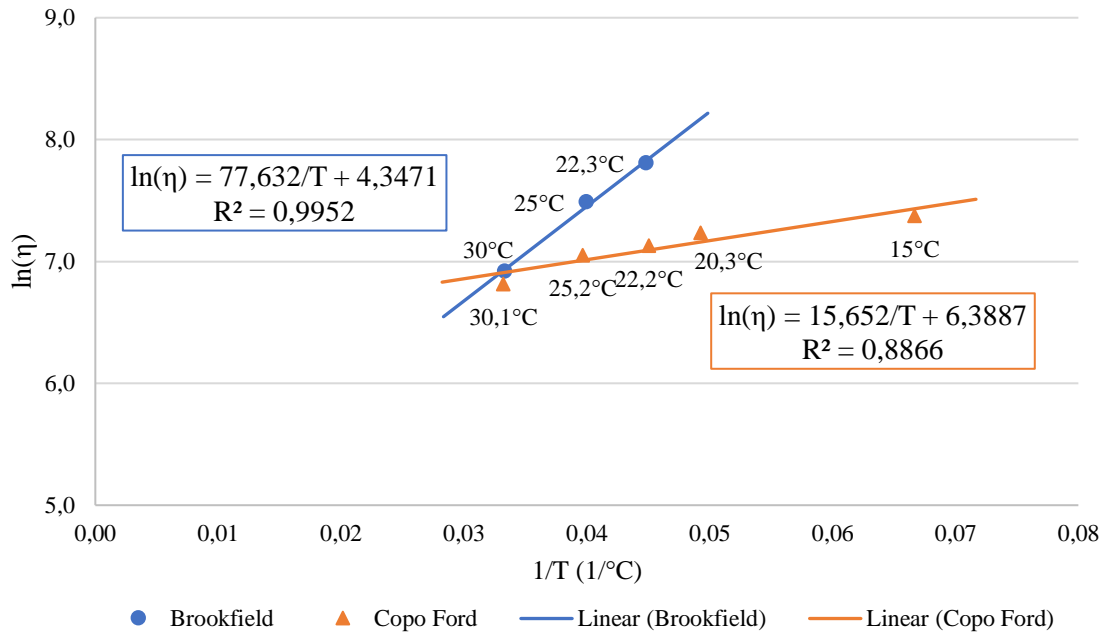


Figura 4.33 - Representação gráfica da linearização do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG02/21, com viscosidade medida no Copo Ford e no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP62 a 10 rpm.

Assim, determina-se as constantes A e B específicas ao produto CG02/21 com 1,1% de espessante, apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Constantes A e B de cada equipamento, para o produto CG02/21.

	ln(A)	A (cP)	B (°C)
Copo Ford	6,3887	595,652	15,652
Viscosímetro Brookfield (SP62/10 rpm)	4,3471	77,252	77,632

A partir da Equação 4.3, é possível criar outra para corrigir as viscosidades para 20°C. Através da relação seguinte, uma vez que o primeiro membro é o declive da reta (B), obtém-se a seguinte equação:

$$\underbrace{\frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}}_{\text{declive}} = \frac{y_{20^\circ\text{C}} - y_2}{x_{20^\circ\text{C}} - x_2} \Leftrightarrow B = \frac{\ln(\eta_{20^\circ\text{C}}) - \ln(\eta_2)}{\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \ln(\eta_{20^\circ\text{C}}) = \ln(\eta_2) + B \left(\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.4)$$

Voltando à forma original da lei de Arrhenius e substituindo B pelo seu valor, obtêm-se as seguintes equações:

$$\text{Copo Ford: } \eta_{20^{\circ}\text{C}} = \eta_2 e^{15,652\left(\frac{1}{20^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.5)$$

$$\text{Brookfield: } \eta_{20^{\circ}\text{C}} = \eta_2 e^{77,632\left(\frac{1}{20^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.6)$$

É importante referir que estas equações apenas devem ser aplicadas quando as temperaturas são próximas do intervalo de temperaturas utilizado, uma vez que não se consegue garantir que o comportamento da viscosidade noutras temperaturas seja o mesmo [22].

Produto CG06/21

O primeiro objetivo deste estudo no produto CG06/21 era perceber a influência da quantidade de espessante no comportamento reológico, representada na Figura 4.34 e na Figura 4.35.

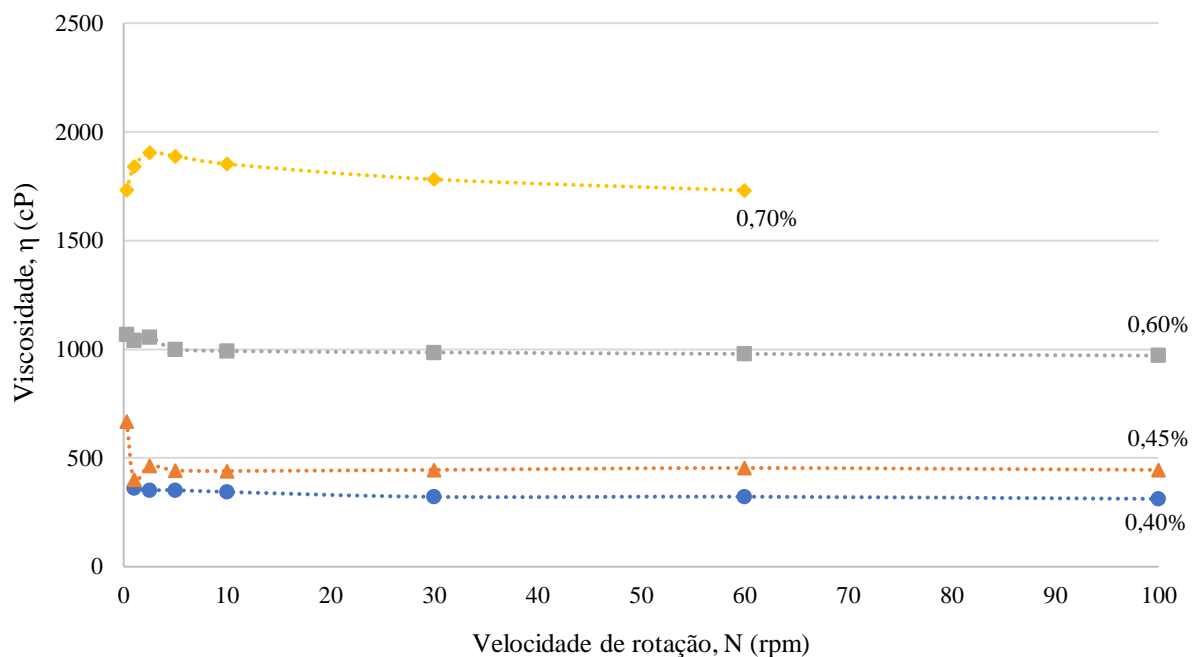


Figura 4.34 - Representação gráfica da influência da quantidade de espessante (0,40% a 0,70%) no comportamento reológico do produto CG06/21, com viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 20°C.

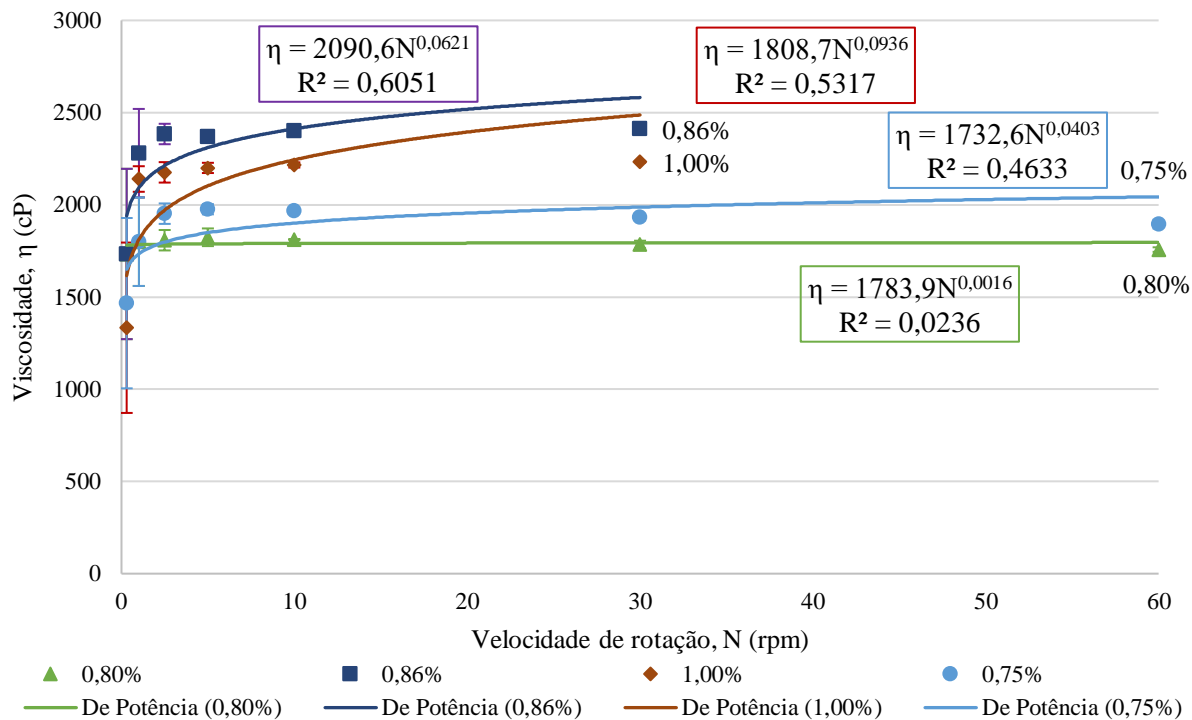


Figura 4.35 - Representação gráfica da influência da quantidade de espessante (0,75% a 1,0%) no comportamento reológico do produto CG06/21, com viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 20°C. Barras de erro com grau de confiança de 95%.

Como esperado, a viscosidade aumenta com a adição de espessante. No entanto, não é o que se observa na Figura 4.35. Entre as quantidades de 0,40 e 0,70%, o comportamento reológico não corresponde a de um fluido não Newtoniano dilatante. Por outro lado, entre 0,75 e 1,0%, o comportamento reológico já se aparenta mais a um comportamento dilatante. As constantes a e n , bem como o R^2 , obtidas através do ajuste segundo a Equação 4.2, encontram-se na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Constantes a e n e R^2 , obtidos para o comportamento reológico do produto CG06/21 com 0,75%, 0,80%, 0,86% e 1,0% de espessante.

Quantidade de espessante (%)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	R^2
0,75	1732,6	1,0403	0,4633
0,80	1783,9	1,0016	0,0236
0,86	2090,6	1,0621	0,6051
1,0	1808,7	1,0936	0,5317

De seguida, está representado graficamente o efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, a diferentes percentagens de espessante, utilizando o viscosímetro *Brookfield*. A Figura 4.36 apresenta as curvas de 0,40% a 0,70% e a Figura 4.37 contém as curvas de 0,75% a 1,0%.

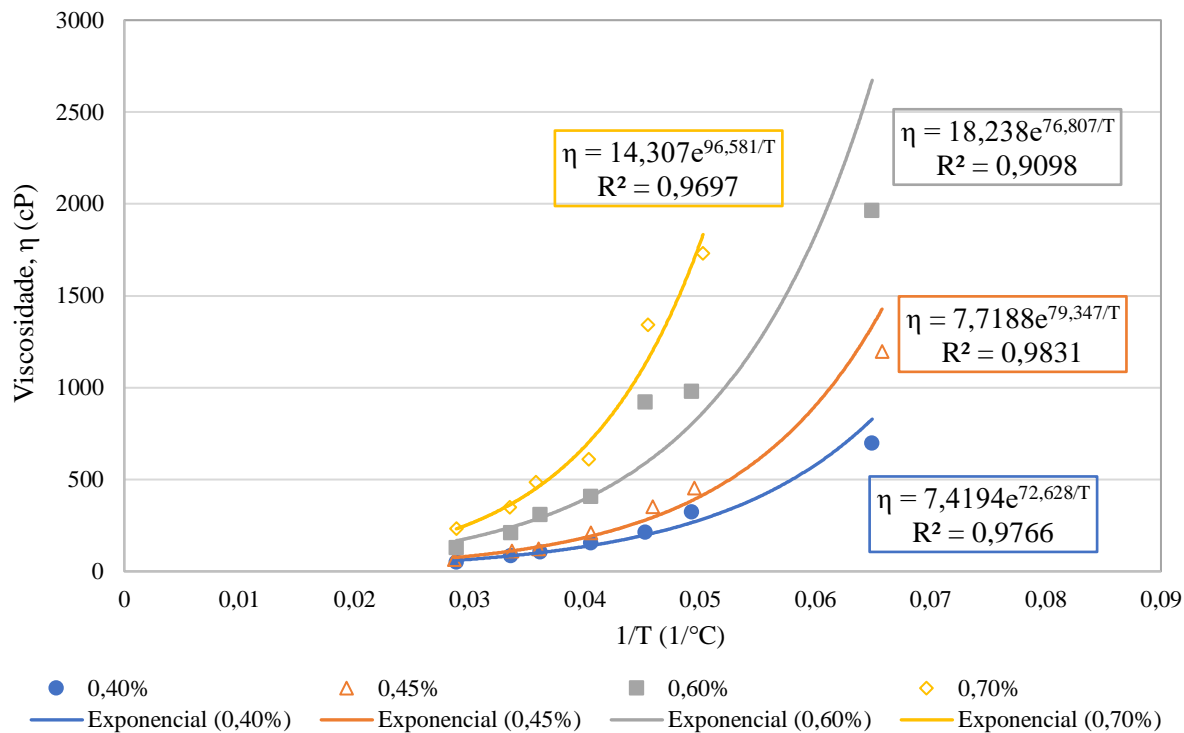


Figura 4.36 - Representação gráfica do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,40% a 0,70%, tendo a viscosidade sido medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 60 rpm.

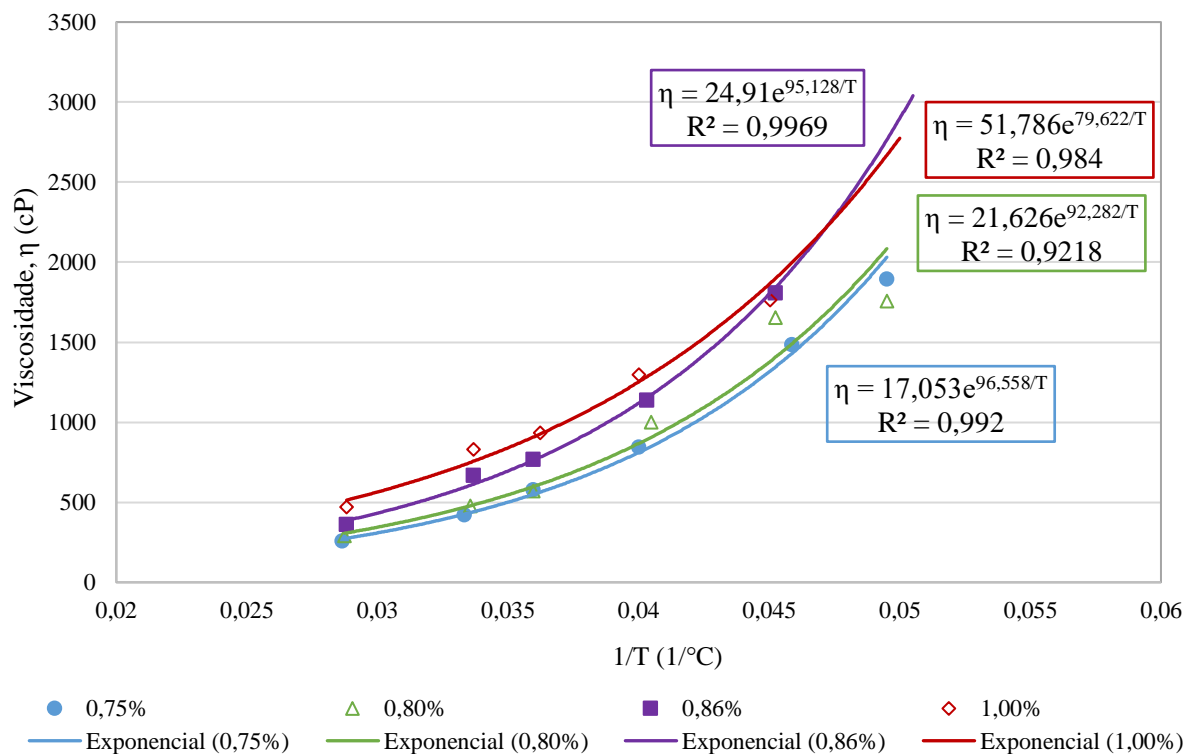


Figura 4.37 - Representação gráfica do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,75% a 1,0%, tendo a viscosidade sido medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 60 rpm.

Tal como acontece com o CG02/21, também é possível obter uma equação que traduz o efeito da temperatura na viscosidade para o produto CG06/21. Como as quantidades de espessante mais utilizadas neste estudo do comportamento reológico são 0,75% e 0,80%, apresentam-se a seguir as equações respetivas:

$$0,75\% : \quad \eta = 17,053e^{\frac{96,558}{T}} \quad (4.7)$$

$$0,80\% : \quad \eta = 21,626e^{\frac{92,282}{T}} \quad (4.8)$$

Assim, linearizaram-se e representaram-se na Figura 4.38 as curvas correspondentes a estas percentagens e obtêm-se as constantes A e B na Tabela 4.11.

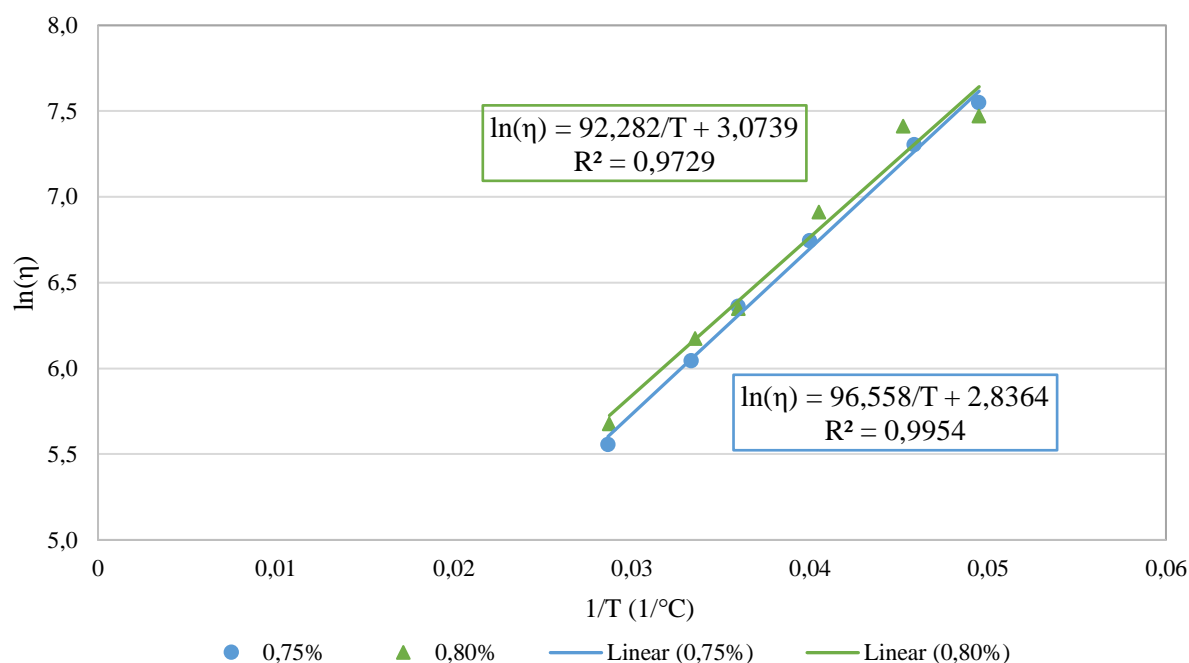


Figura 4.38 - Representação gráfica da linearização do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,75% a 0,80%, tendo a viscosidade sido medida no viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 60 rpm.

Tabela 4.11 - Constantes A e B do produto CG06/21 para o viscosímetro *Brookfield* com a haste SP63 a 60 rpm.

Quantidade de espessante (%)	ln(A)	A (cP)	B (°C)
0,75	2,8364	17,054	96,558
0,80	3,0739	21,626	92,282

Pelo mesmo raciocínio utilizado para o produto CG02/21, as equações obtidas para corrigir a viscosidade para 20°C no produto CG06/21 são:

$$0,75\%: \quad \eta_{20^{\circ}\text{C}} = \eta_2 e^{96,558\left(\frac{1}{20^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.9)$$

$$0,80\%: \quad \eta_{20^{\circ}\text{C}} = \eta_2 e^{92,282\left(\frac{1}{20^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.10)$$

Tratando dos valores obtidos com o **Copo Ford**, a Figura 4.39 e a Figura 4.40 apresentam o efeito da temperatura na viscosidade do CG06/21 com quantidade de espessante de 0,40% a 0,70% e de 0,75% a 1,0%, respectivamente.

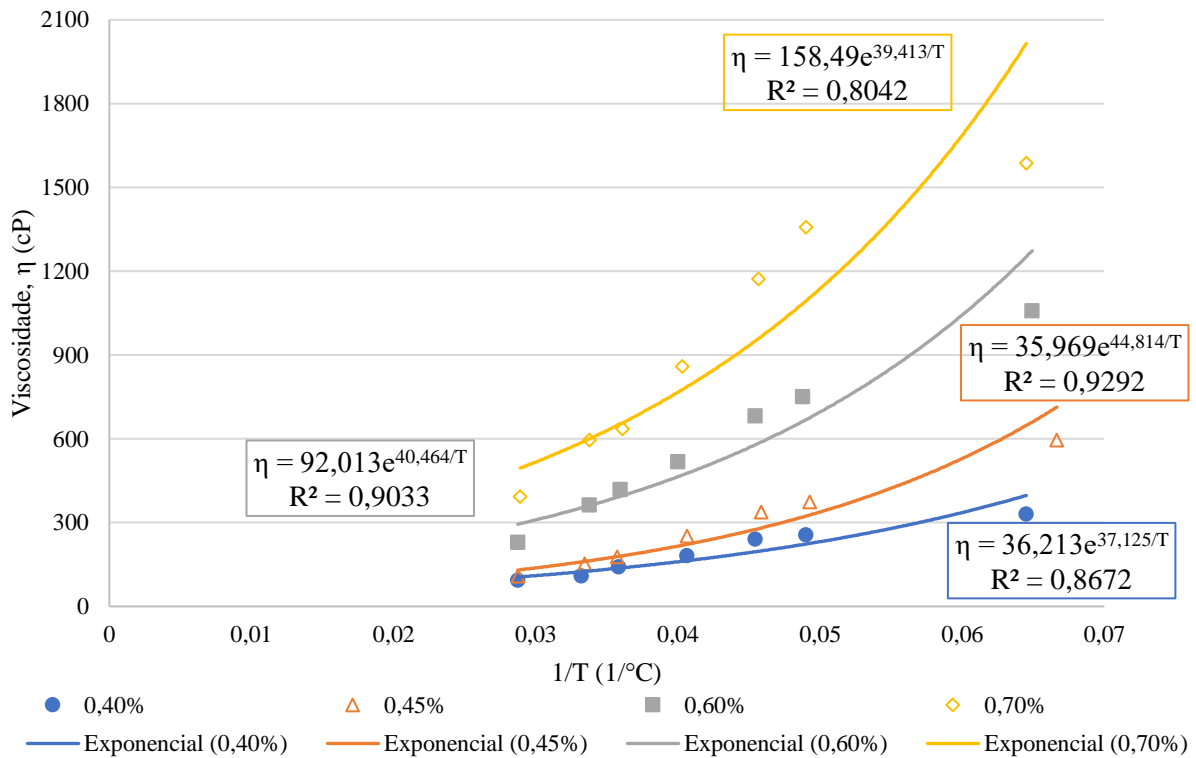


Figura 4.39 - Representação gráfica do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,40% a 0,70%, tendo a viscosidade sido medida no Copo Ford.

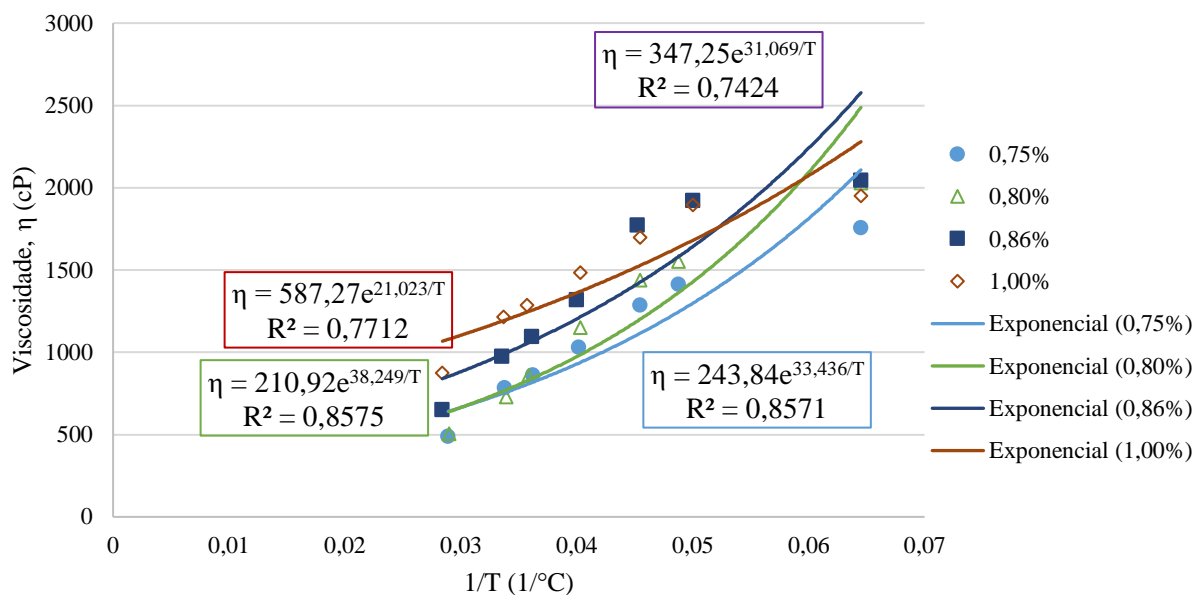


Figura 4.40 - Representação gráfica do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,75% a 1,0%, tendo a viscosidade sido medida no Copo Ford.

Tal como feito anteriormente, obtém-se uma equação para cada percentagem de espessante, sendo que para 0,75% e 0,80% as equações são as seguintes:

$$0,75\% : \quad \eta = 243,84e^{\frac{33,436}{T}} \quad (4.11)$$

$$0,80\% : \quad \eta = 210,92e^{\frac{38,249}{T}} \quad (4.12)$$

De seguida, linearizaram-se e representaram-se na Figura 4.41 as curvas correspondentes a estas percentagens e obtêm-se as constantes A e B na Tabela 4.12.

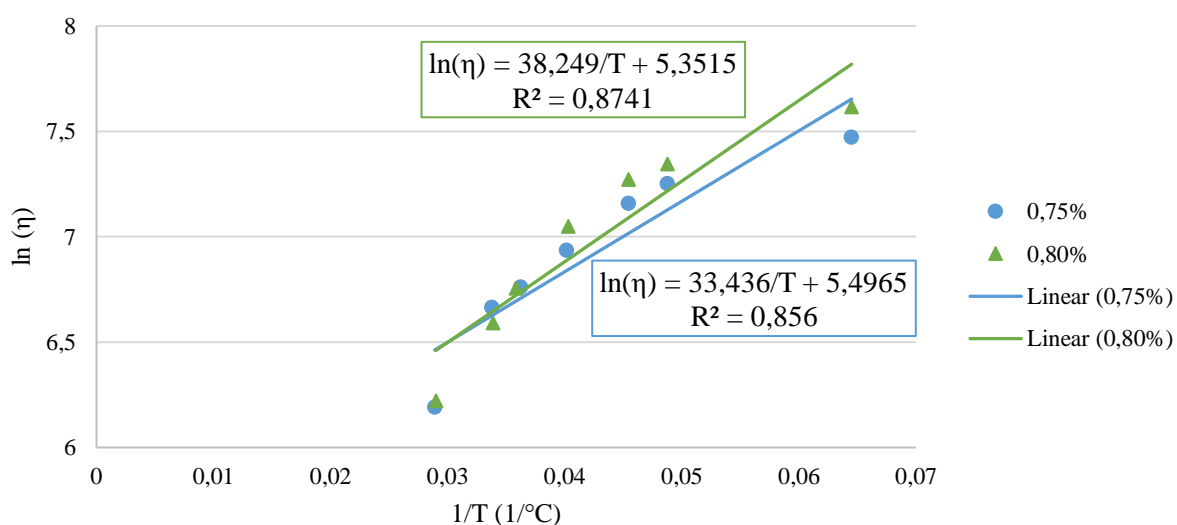


Figura 4.41 - Representação gráfica da linearização do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21, com diferentes percentagens de espessante de 0,75% a 0,80%, tendo a viscosidade sido medida no Copo Ford.

Tabela 4.12 - Constantes A e B do produto CG06/21 para o Copo Ford.

Quantidade de espessante (%)	ln(A)	A (cP)	B (°C)
0,75	5,4965	243,84	33,436
0,80	5,3515	210,92	38,249

Pelo mesmo raciocínio utilizado para o viscosímetro rotativo, as equações obtidas para corrigir a viscosidade para 20°C no produto CG06/21 são:

$$0,75\%: \quad \eta_{20^{\circ}C} = \eta_2 e^{33,436\left(\frac{1}{20^{\circ}C} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.13)$$

$$0,80\%: \quad \eta_{20^{\circ}C} = \eta_2 e^{38,249\left(\frac{1}{20^{\circ}C} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (4.14)$$

Referindo de novo que estas equações apenas devem ser aplicadas quando as temperaturas são próximas do intervalo de temperaturas utilizado na determinação daquelas equações [22].

4.3. Ensaio da Estabilidade

Em seguida, encontram-se os resultados dos testes de estabilidade, no qual foram analisados os parâmetros pH, pH a 1% (p/p), o teor de sólidos e a viscosidade, medida no Copo Ford e no viscosímetro *Brookfield*, de acordo com o método no Capítulo 3.4.

O intervalo de controlo dos parâmetros pH e pH a 1% (p/p) é de 6,0 a 8,0. No entanto, decidiu-se alargar o intervalo de especificação 0,5 para cada lado, para garantir que todas as amostras ficavam dentro da especificação no instante (t) zero. Assim, os limites inferior e superior de especificação dos parâmetros pH e pH a 1% (p/p) passaram a ser 5,5 e 8,5.

4.3.1. Produto CG02/21

Os resultados obtidos nos três lotes do produto CG02/21 estão apresentados de seguida, divididos por parâmetros.

Relativamente ao **pH**, pela observação da Figura 4.42, ao longo das 12 semanas, verifica-se uma ligeira subida nas três condições, sendo mais notória na condição Quente. Contudo, não é uma variação significativa, correspondendo apenas a 0,4 de incremento do pH.

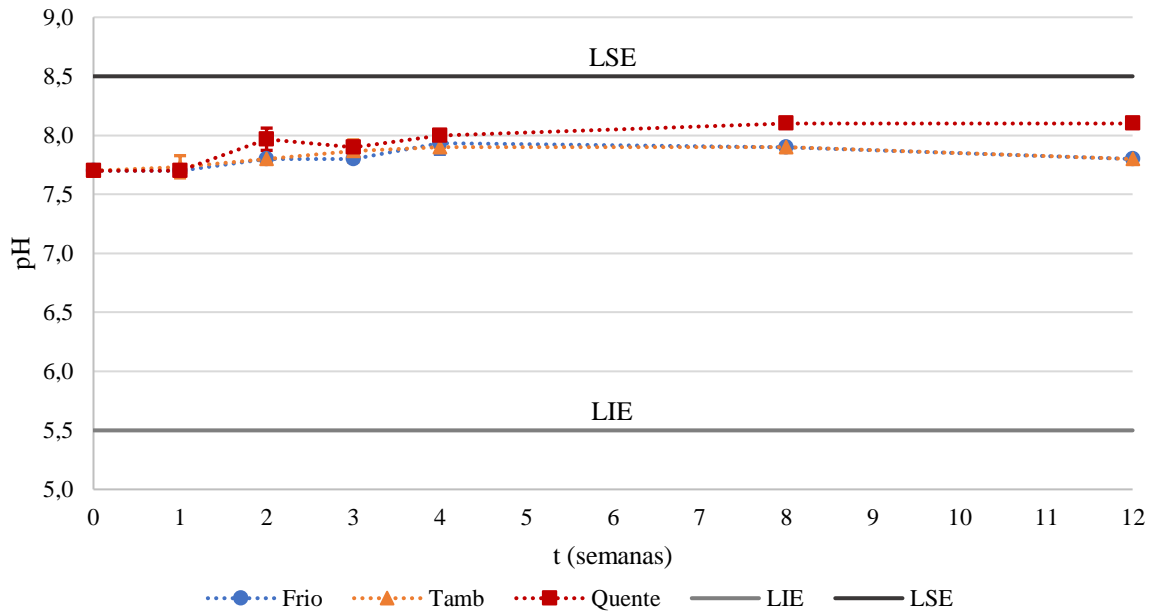


Figura 4.42 - Representação gráfica da evolução do pH do LT1 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Este comportamento por parte do pH é visível de novo no LT2 e no LT3, tal como se pode observar na Figura 4.43 e na Figura 4.44, respetivamente.

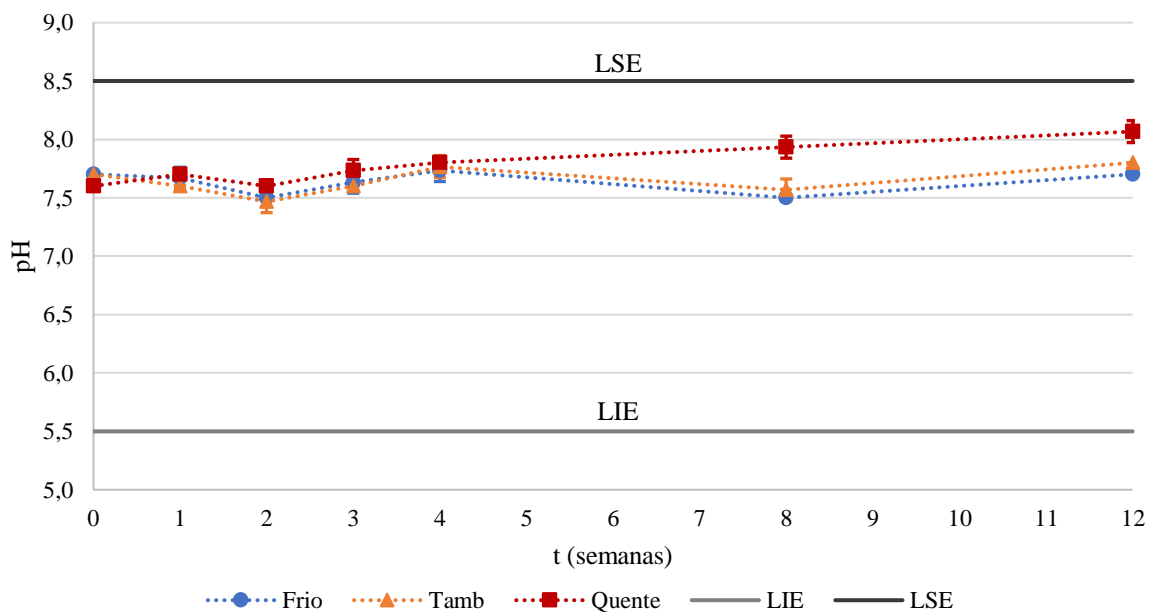


Figura 4.43 - Representação gráfica da evolução do pH do LT2 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

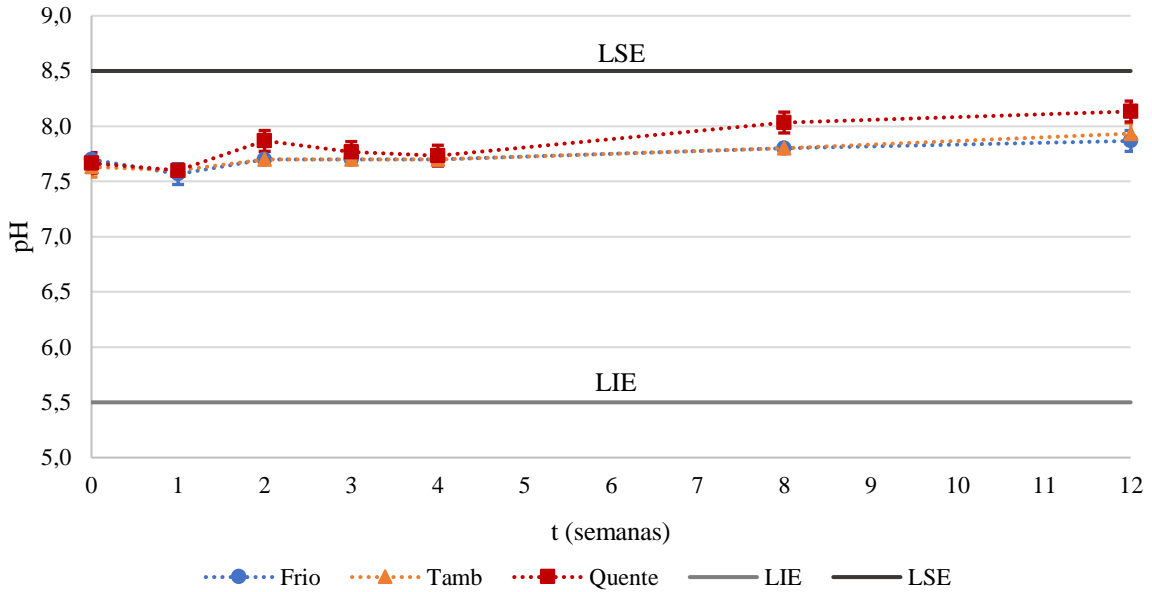


Figura 4.44 - Representação gráfica da evolução do pH do LT3 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto ao **pH a 1% (p/p)**, as três condições demonstram um comportamento semelhante entre elas, não havendo nenhuma variação significativa que se destaque. Consta-se que estas pequenas variações acompanham as variações do pH acima apresentadas, isto é, se o pH aumentou ligeiramente, o pH a 1% (p/p) segue essa tendência. No entanto, como se trata do pH de uma diluição do produto, a condição Quente não é tão evidente. Este comportamento pode ser observado pelos três lotes: LT1 na Figura 4.45, LT2 na Figura 4.46 e o LT3 na Figura 4.47.

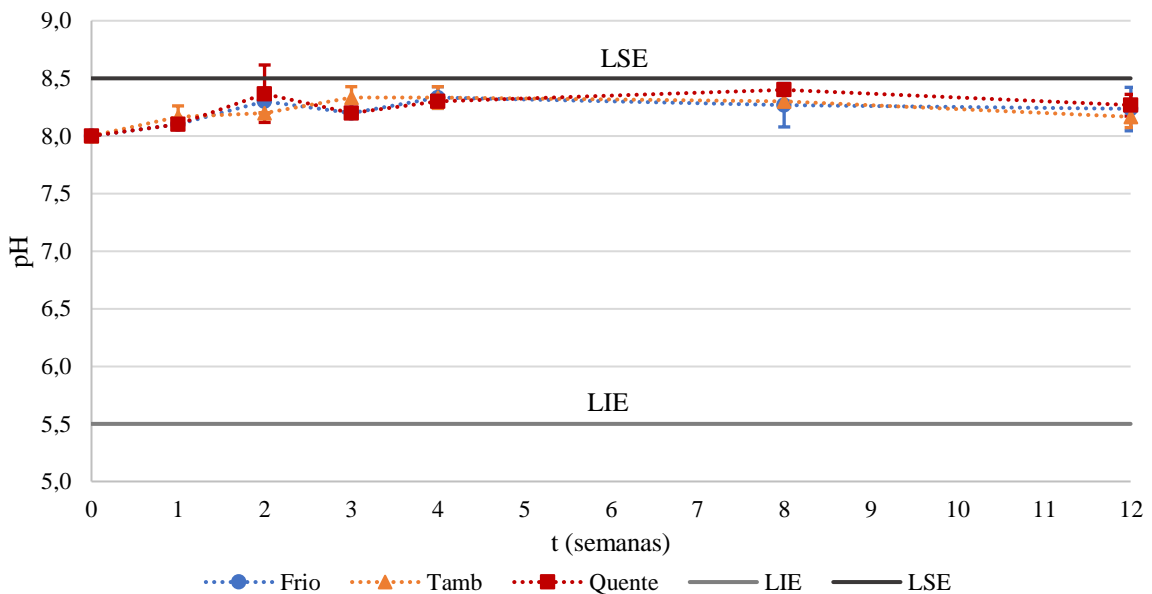


Figura 4.45 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT1 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

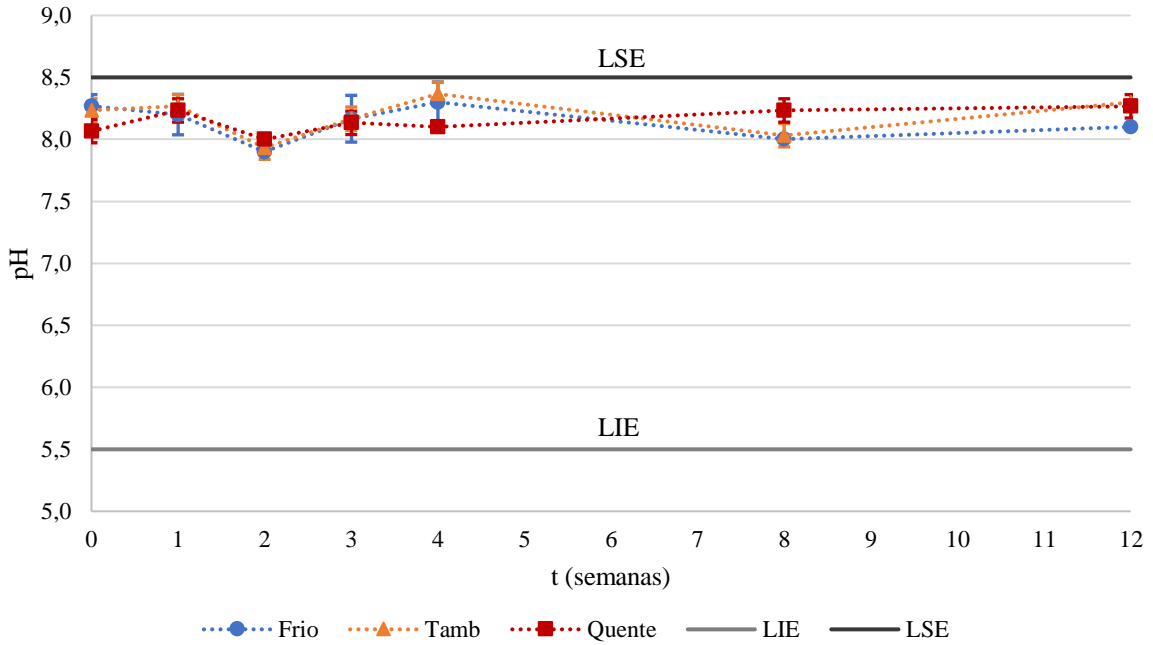


Figura 4.46 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT2 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

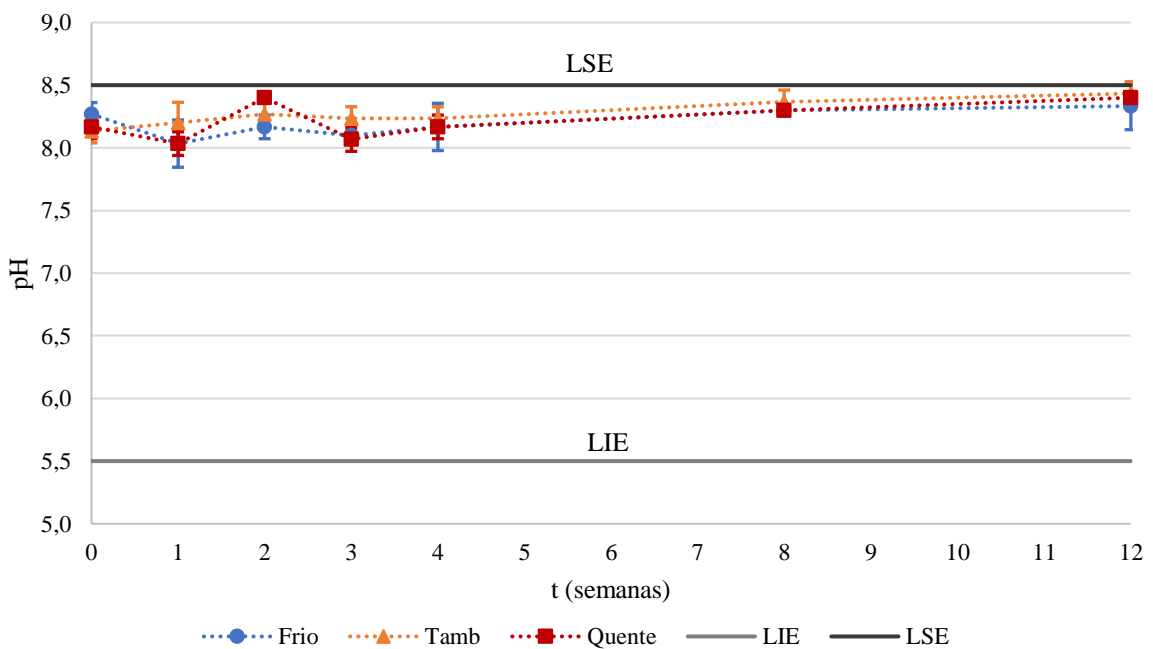


Figura 4.47 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT3 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto ao **teor de sólidos**, tal como se pode observar na Figura 4.48, no LT1, a condição Quente parece ter tido um aumento significativo em comparação com as outras condições, as quais mantiveram o valor

de 7,6%Brix ao longo das 12 semanas, com exceção da condição Tamb na semana 12 que aumentou para 7,8%Brix. Na condição Quente verifica-se um incremento de quase 1%Brix.

Adicionalmente, não houve discrepância entre as amostras A, B e C nas condições Frio e Tamb, enquanto na condição Quente observa-se em todas as medições, salientando uma maior disparidade na semana 12. Na Figura 4.49 é possível visualizar essa discrepância com maior facilidade.

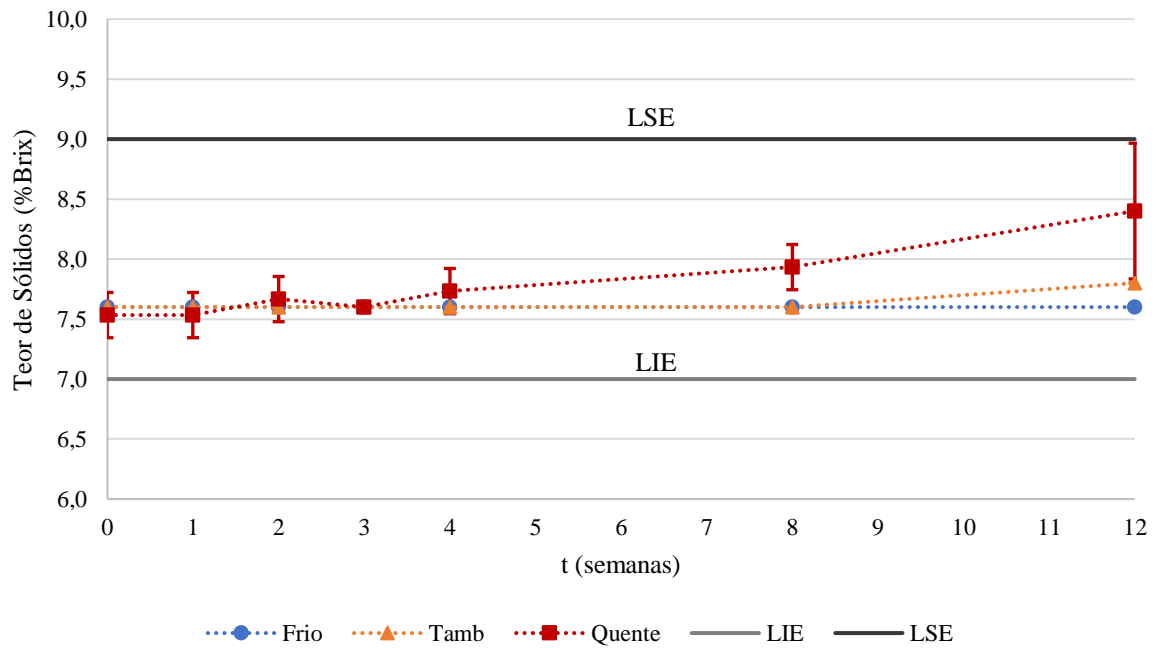


Figura 4.48 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT1 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

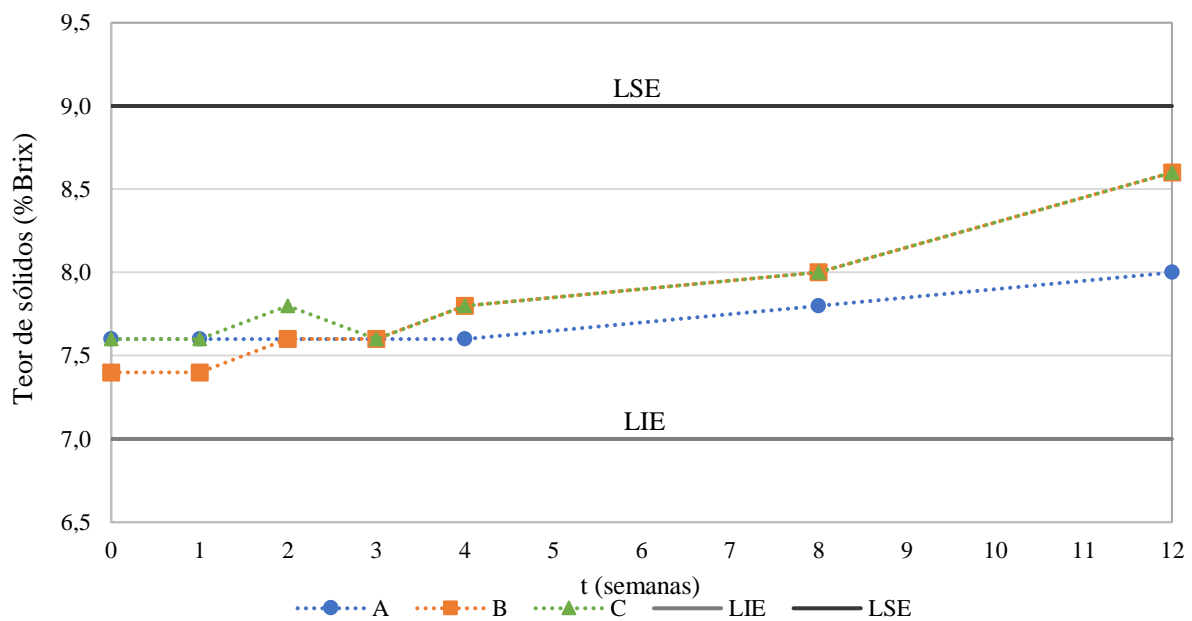


Figura 4.49 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos das amostras da condição Quente do LT1 do produto CG02/21.

O teor de sólidos consiste na quantidade de sólidos solúveis totais presentes na água. Assim, se o teor aumenta significa que houve adição de solutos ou diminuição da quantidade de água. Este aumento aparente no teor de sólidos observável na condição Quente pode dever-se à perda de água que as amostras sofreram ao longo do tempo na estufa.

Ao longo das 12 semanas, quando se realizavam as análises, notou-se uma condensação na tampa e na boca dos frascos vindos da estufa, concluindo que as amostras se apresentavam numa atmosfera saturada. Para além disso, observou-se uma descida de nível do líquido. Pela Figura 4.49, verifica-se também que as amostras B e C tiveram uma maior subida no teor de sólidos, correspondendo às amostras que mostraram uma maior descida de nível. O fator que poderá ter influenciado esta disparidade entre amostras foi a distribuição da temperatura dentro da estufa. As amostras foram guardadas na estufa sempre no mesmo lugar, a amostra A à frente, a amostra B atrás desta e, por fim, a amostra C atrás da B. Quando retiradas da estufa e medida a temperatura, a amostra C tinha uma temperatura superior à amostra B que, por sua vez, tinha uma temperatura superior à amostra A.

O mesmo tipo de comportamento é verificado no LT2 e LT3, ilustrado na Figura 4.50 e na Figura 4.51, respetivamente.

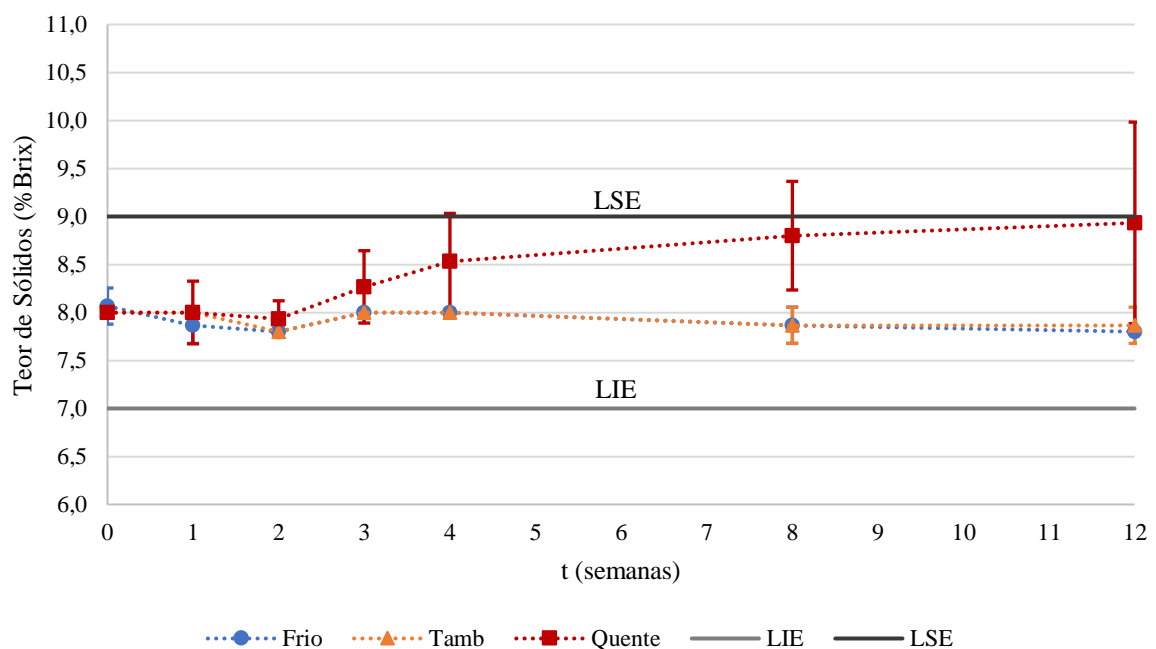


Figura 4.50 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT2 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

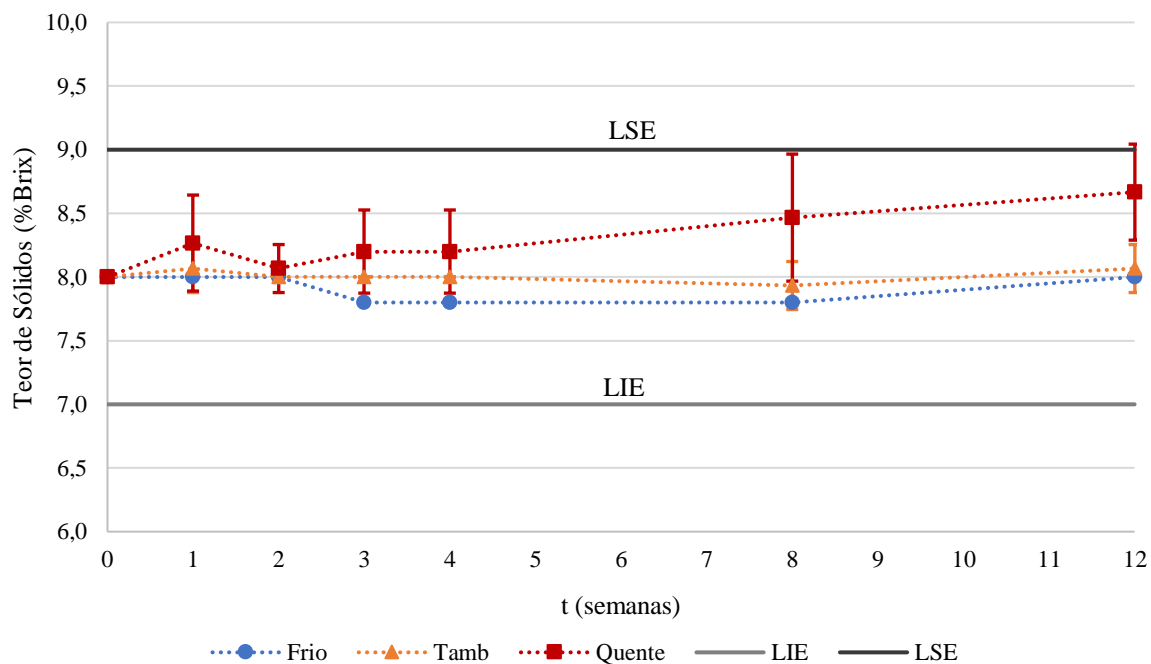


Figura 4.51 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT3 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Relativamente à **viscosidade no Copo Ford** apresentada nas figuras seguintes é a viscosidade dinâmica obtida através do cálculo presente no Capítulo 3.2.1 (Equações 3.1 e 3.2) e corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.5.

No LT1, representado na Figura 4.52, ao corrigir a viscosidade, esta ficou abaixo do LIE imediatamente desde o instante zero. Neste lote observa-se o que parece um elevado aumento na viscosidade da condição Quente, tendo aumentado mais do dobro e alcançado, ao fim das 12 semanas, uma viscosidade superior ao LSE. As condições Frio e Tamb não demonstraram uma variação significativa. Este acréscimo da viscosidade na condição Quente pode dever-se também à perda de água das amostras, uma vez que estas ficam menos aquosas.

O contrário do LT1, os lotes LT2 e LT3 começaram com uma viscosidade mais elevada, de facto quase o dobro do LT1. Para além disso, a condição Quente no LT2 apresenta uma aparente diminuição significativa de cerca de 700 cP, ficando abaixo do LIE, conforme ilustrada na Figura 4.53.

No LT3, as três condições parecem ter uma evolução semelhante. Como se pode observar na Figura 4.54, a viscosidade inicial está dentro dos limites de especificação, tendo aumentado entre 110 e 245 cP ao fim das 12 semanas.

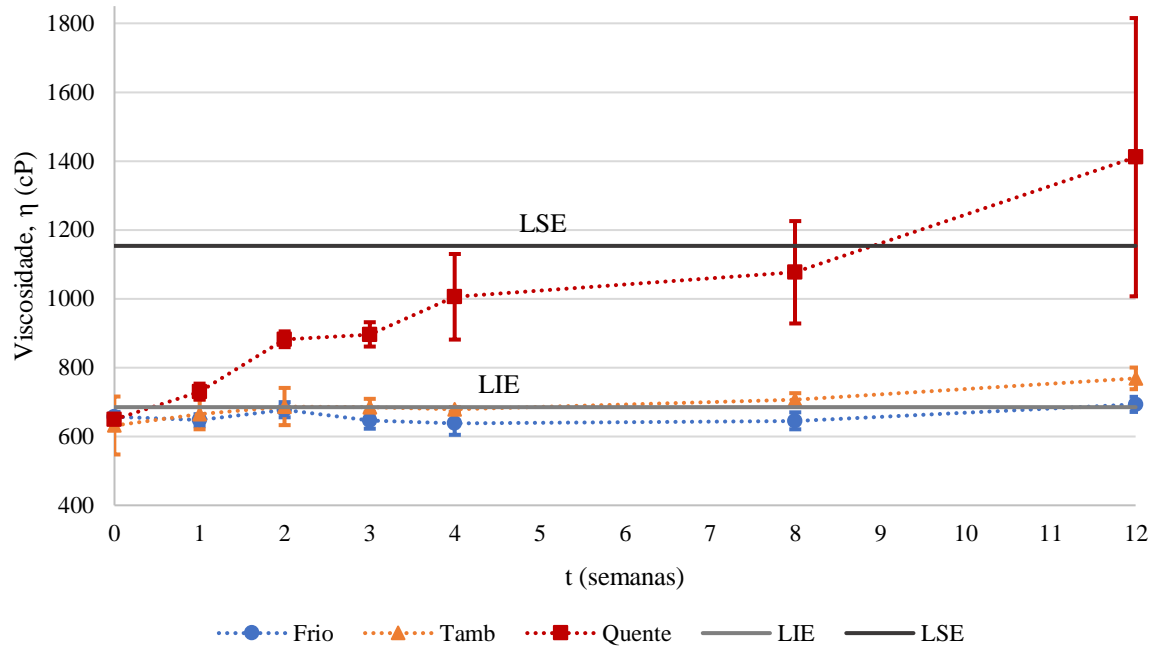


Figura 4.52 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT1 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

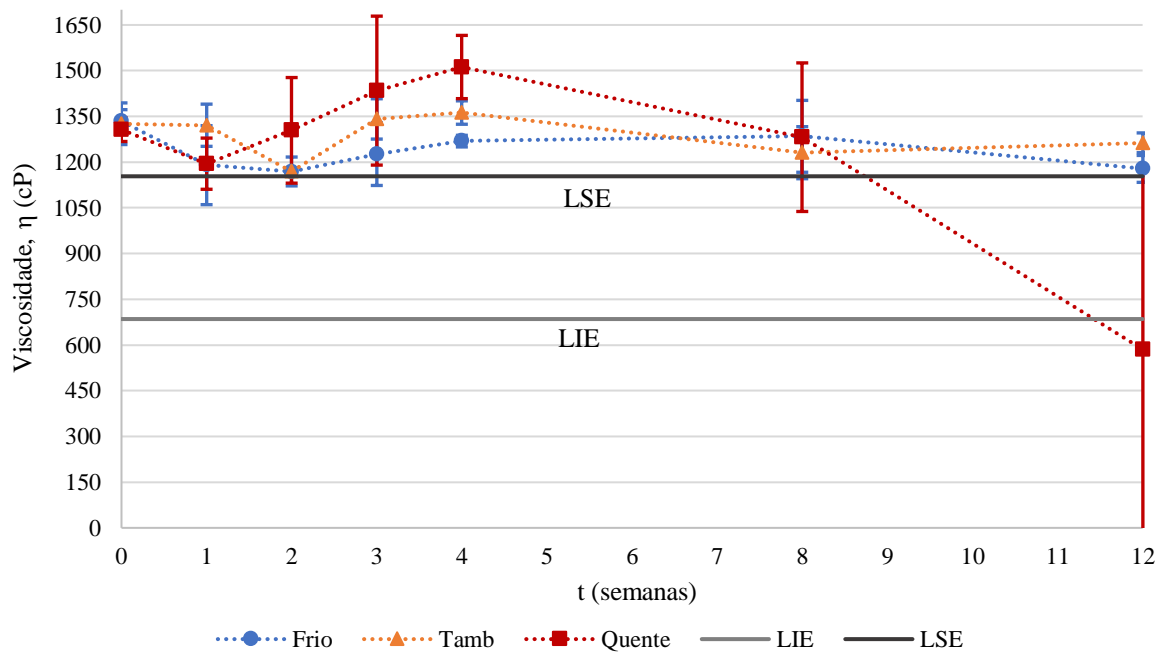


Figura 4.53 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT2 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

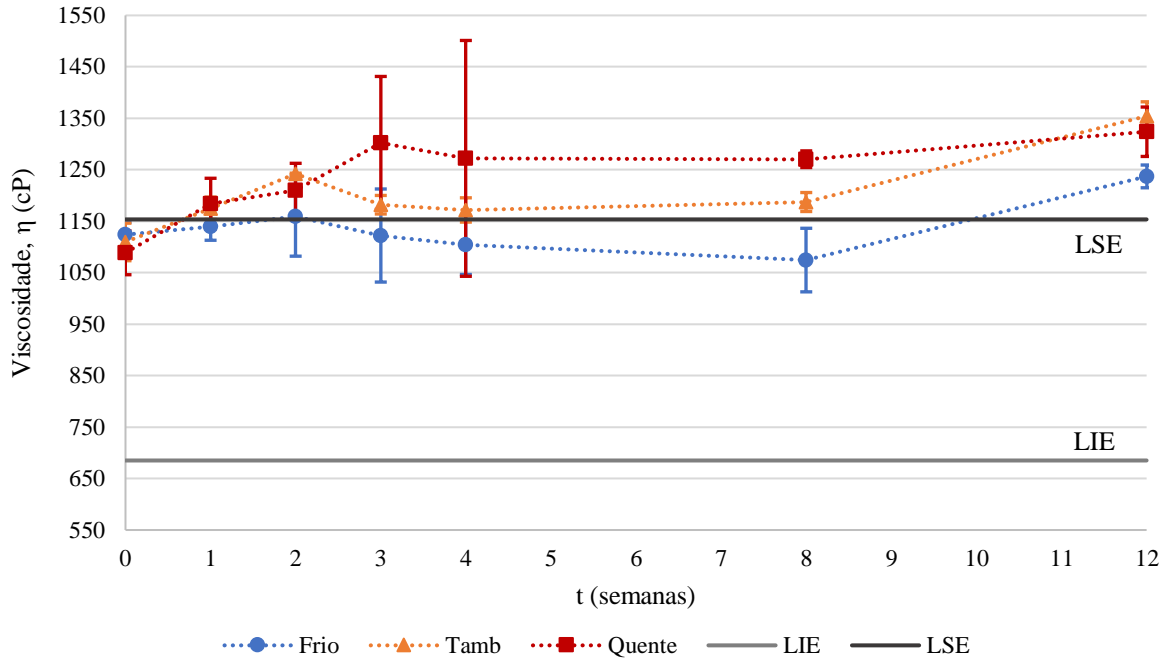


Figura 4.54 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT3 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Relativamente à **viscosidade no Brookfield** apresentada nas figuras seguintes é a viscosidade corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.6.

Como se pode verificar pela Figura 4.55, correspondendo ao LT1, devido à primeira avaria do viscosímetro rotativo, apenas foi possível medir a viscosidade no instante zero, na primeira semana para a condição Frio e no final das 12 semanas, depois da reparação. É importante referir que, como as primeiras medições ocorreram antes da reparação, foi utilizada a combinação SP62/12 rpm, a qual foi seleccionada no primeiro ensaio do estudo do efeito da velocidade de rotação (Anexo IV). Neste caso, a equação para corrigir a viscosidade é para a combinação SP62/10 rpm, existindo assim um erro associado a este cálculo.

Apesar do uso de diferentes velocidades de rotação apresentar uma limitação na interpretação dos resultados, pode-se afirmar que existe um aumento significativo (de cerca de 2000 cP) da viscosidade na condição Quente, tal como se observa na medição com o Copo Ford.

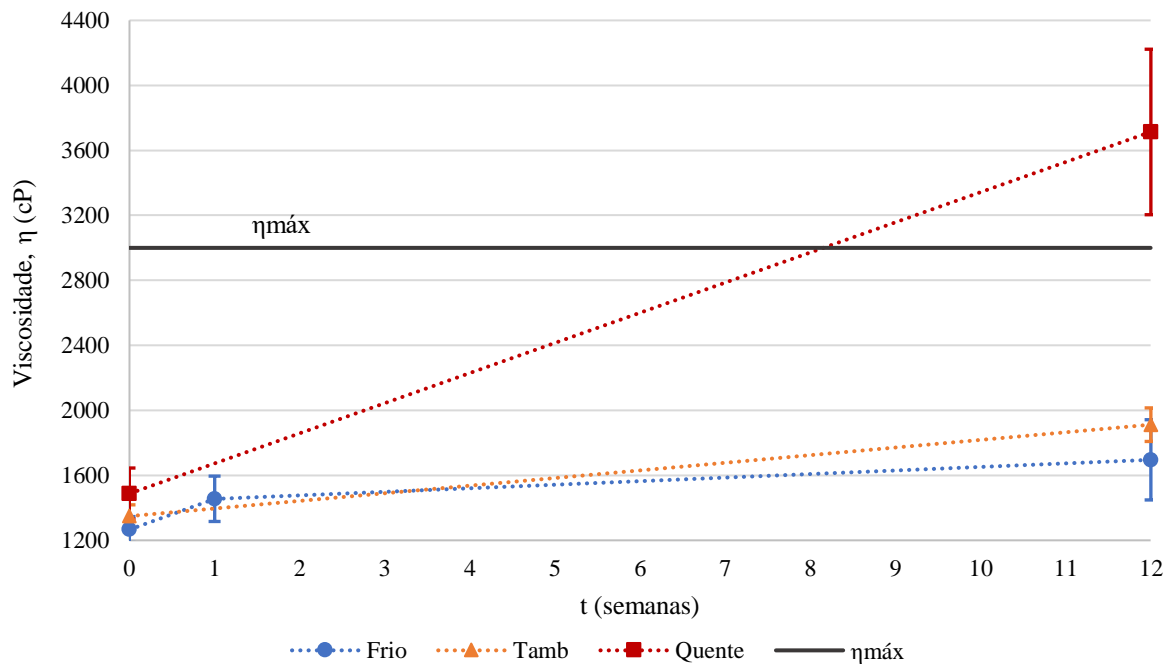


Figura 4.55 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT1 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

No LT2 também não foi possível a medição da viscosidade no final das 12 semanas, neste caso devido à segunda avaria do equipamento.

Pelo mesmo motivo, também não se mediu a viscosidade nas semanas 8 e 12 no LT3. Contudo, para ter um valor de viscosidade no final do teste de estabilidade, fez-se a medição na semana 16.

Os lotes LT2 e LT3 estão ilustrados nas Figura 4.56 e Figura 4.57, respetivamente.

Bem como no Copo Ford, observa-se que a viscosidade do LT2 e do LT3 é superior ao LT1 e que parece existir uma diminuição da viscosidade na condição Quente. Esta diminuição é sempre precedida por um aumento da viscosidade, notando-se a drástica descida a partir da semana 4.

Em suma, não foram verificadas quaisquer mudanças na aparência dos três lotes do produto CG02/21. Contudo, na generalidade dos parâmetros analisados, observou-se uma maior estabilidade no LT3, principalmente na viscosidade, tanto medida com o Copo Ford como com o viscosímetro *Brookfield*. Esta diferença de estabilidade pode dever-se ao facto do LT3 ter sido produzido no final de junho, quando já estava uma temperatura mais alta, enquanto os lotes LT1 e LT2 foram produzidos no final de março e maio, respetivamente, correspondendo a uma altura de menor temperatura. Assim, o LT3 não sofreu uma mudança tão drástica na temperatura como os outros lotes, quando colocadas na condição Quente. Isto sugere que se os produtos fossem produzidos com algum controlo de temperatura seria benéfico para a estabilidade do produto. Nota-se também que, principalmente na condição Quente,

alguns resultados apresentam uma elevada variabilidade, pondo em questão alguns aumentos ou diminuições aparentes na evolução dos parâmetros ao longo das 12 semanas.

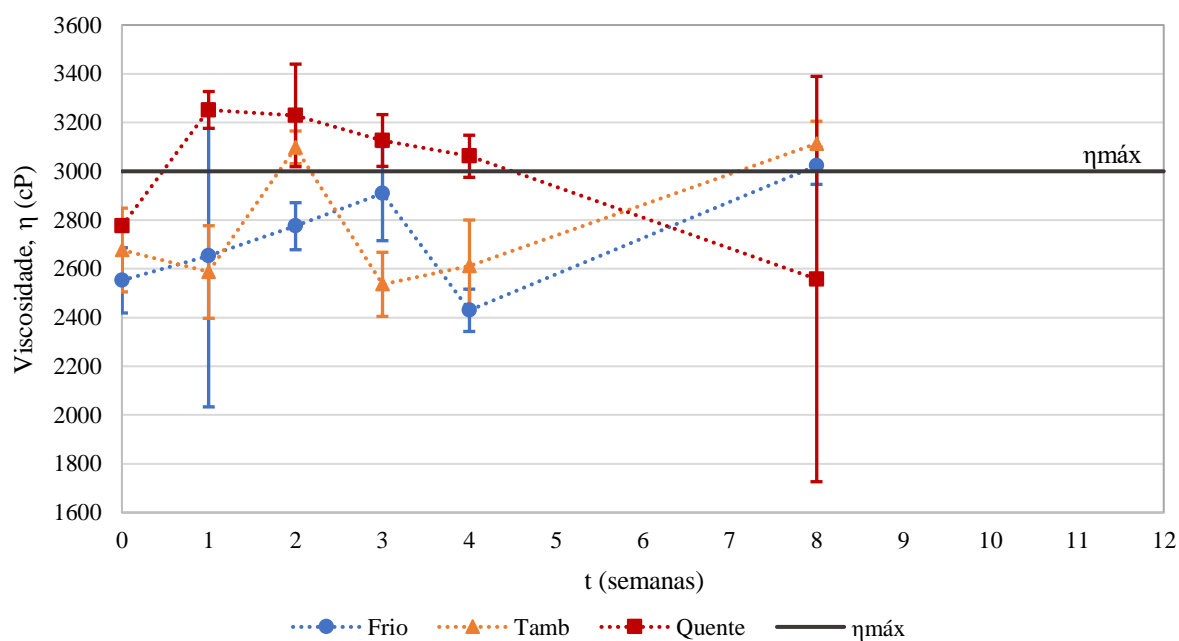


Figura 4.56 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT2 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

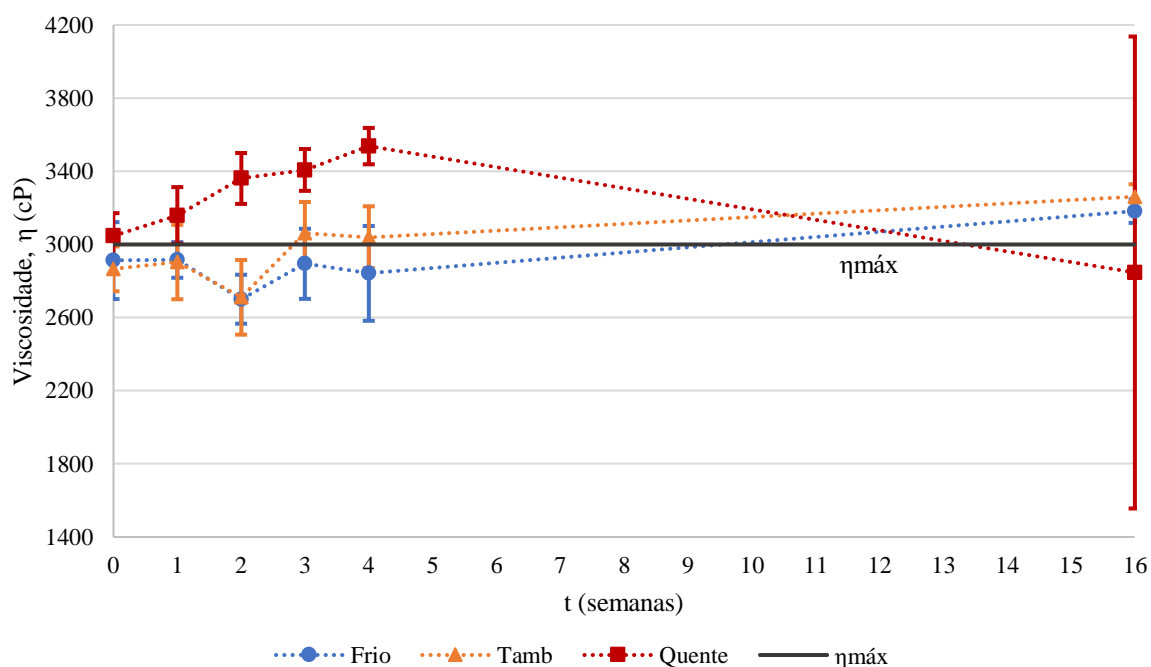


Figura 4.57 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT3 do produto CG02/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

4.3.2. Produto CG06/21

Os resultados obtidos nos três lotes do produto CG06/21 estão apresentados de seguida, divididos por parâmetros, sendo que o LT2 se encontra no fim deste capítulo. Os LT1 e LT3 contêm 0,80% de espessante, enquanto o LT2 contém 0,75%.

Relativamente ao **pH**, pela observação da Figura 4.58, ao longo das 12 semanas, verifica-se uma ligeira subida nas três condições, sendo mais notória na condição Quente. No entanto, não é uma variação significativa, correspondendo apenas a 0,5 de incremento do pH.

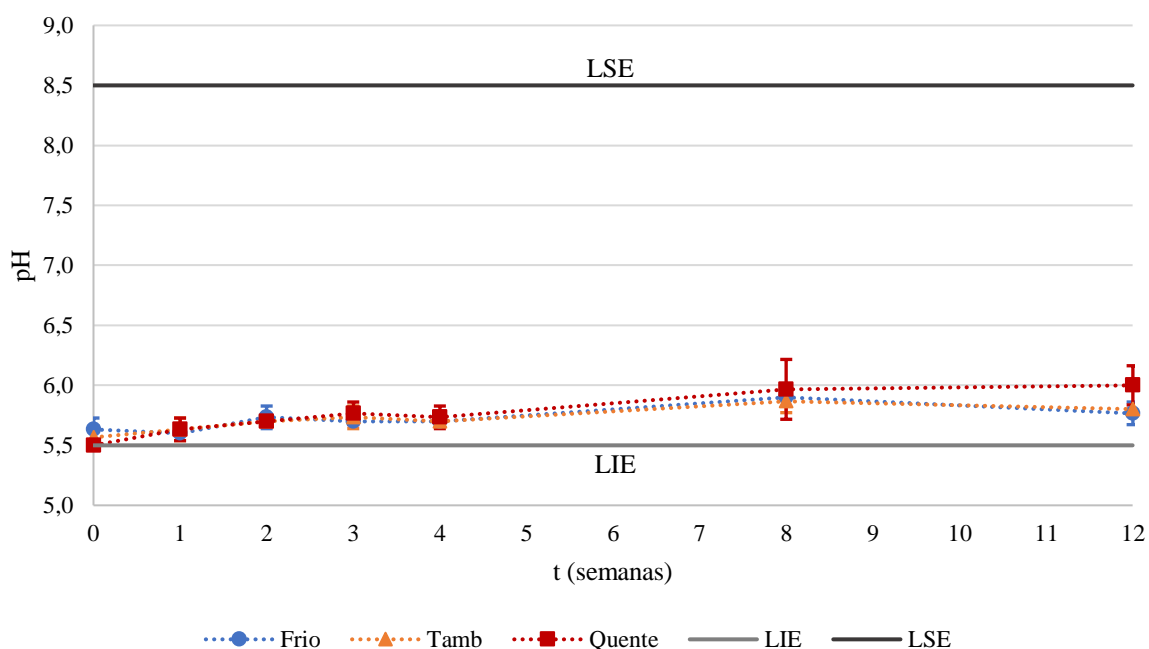


Figura 4.58 - Representação gráfica da evolução do pH do LT1 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

O LT3 está representado na Figura 4.59 e apresenta um comportamento semelhante ao LT1, tendo uma ligeira subida de cerca de 0,4 de pH na condição Quente. No entanto, este lote ficou com um pH mais neutro.

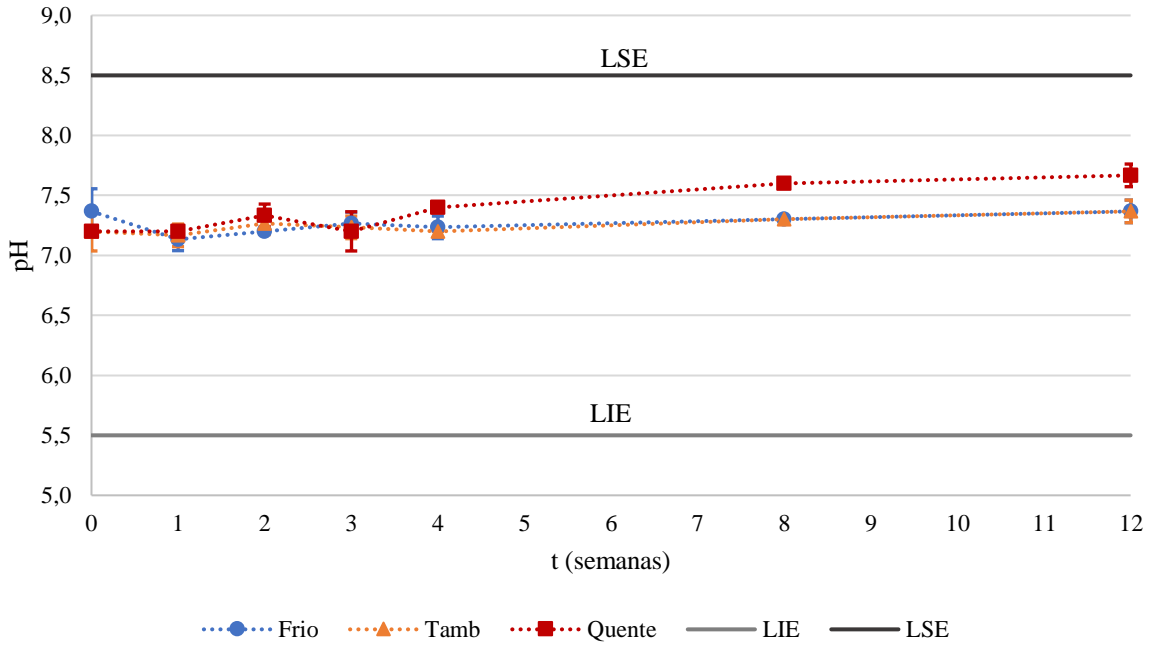


Figura 4.59 - Representação gráfica da evolução do pH do LT3 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto ao **pH a 1% (p/p)**, as três condições demonstram um comportamento bastante semelhante entre si. Nota-se que as pequenas variações acompanham as variações do pH acima apresentadas.

Este comportamento pode ser observado pelos dois lotes: LT1 na Figura 4.60 e o LT3 na Figura 4.61.

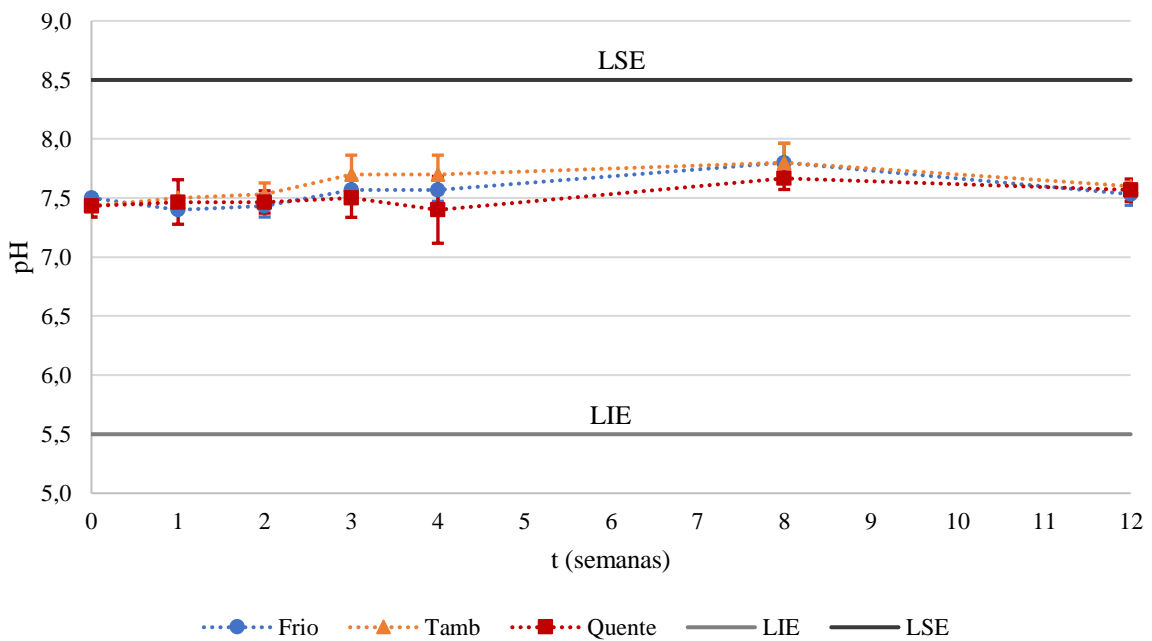


Figura 4.60 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT1 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

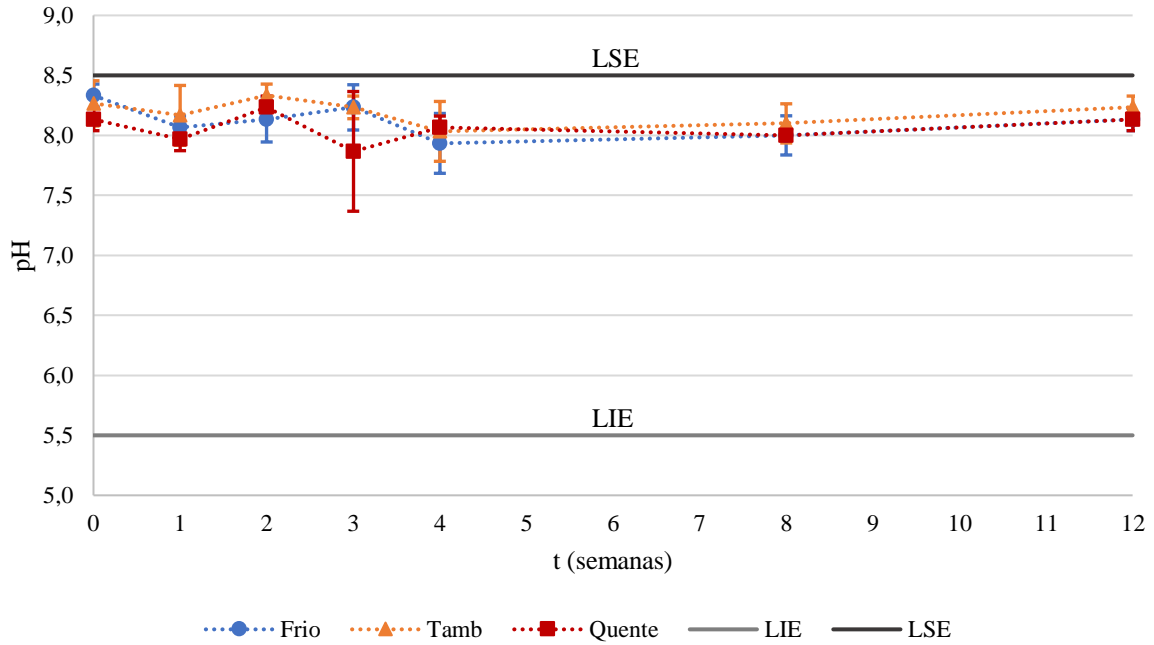


Figura 4.61 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT3 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto ao **teor de sólidos**, observou-se o mesmo tipo de comportamento do produto CG02/21, em que a condição Quente parece ter um aumento significativo em comparação com as outras condições, tal como se pode verificar na Figura 4.62 com o LT1 e na Figura 4.63 com o LT3.

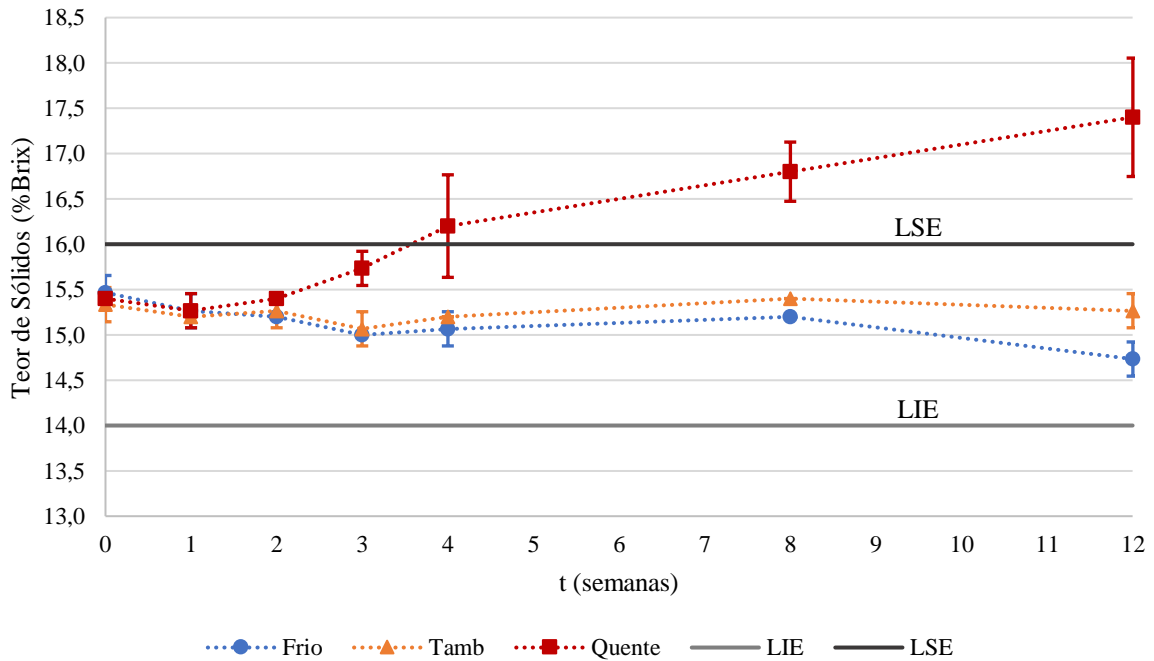


Figura 4.62 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT1 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

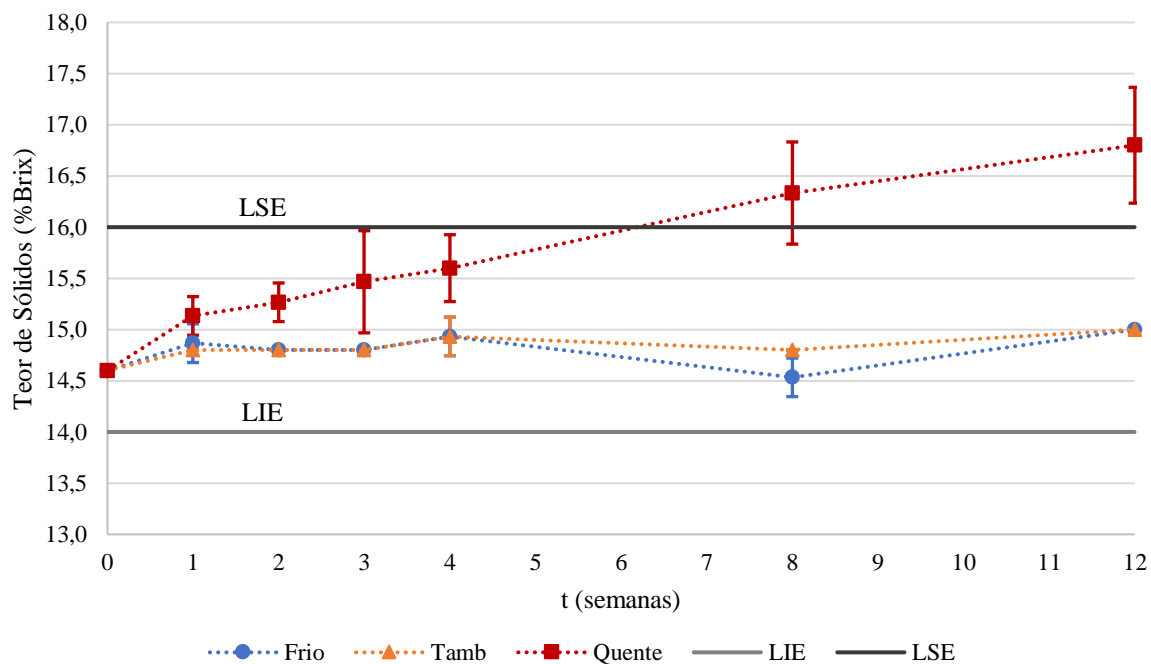


Figura 4.63 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT3 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Ao longo das 12 semanas, também se notou uma condensação na tampa e na boca dos frascos da condição Quente, bem como uma descida de nível do líquido. O armazenamento das amostras na estufa foi equivalente ao produto CG02/21. Por isso, o comportamento é semelhante entre os dois produtos-alvo. Apenas se observa um aumento superior, neste caso com um acréscimo de 2,0%Brix no LT1 e 2,2%Brix no LT3, na condição Quente.

Relativamente à **viscosidade no Copo Ford** apresentada nas figuras seguintes é a viscosidade dinâmica obtida através do cálculo presente no Capítulo 3.2.1 (Equações 3.1 e 3.2) e corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.14.

Representado na Figura 4.64, o LT1 apresenta viscosidades bastante superiores ao LSE e diferentes evoluções dependendo da condição. Na condição Frio, a viscosidade parece diminuir desde o início do teste com uma descida de quase 500 cP, alcançando uma viscosidade dentro dos limites de especificação. Na condição Tamb, a viscosidade teve um pequeno decréscimo de cerca de 100 cP. No caso da condição Quente, observa-se um aparente aumento na viscosidade de aproximadamente 300 cP até à semana 3, parecendo ter uma tendência decrescente significativa até ao final das 12 semanas, com uma redução de cerca de 650 cP.

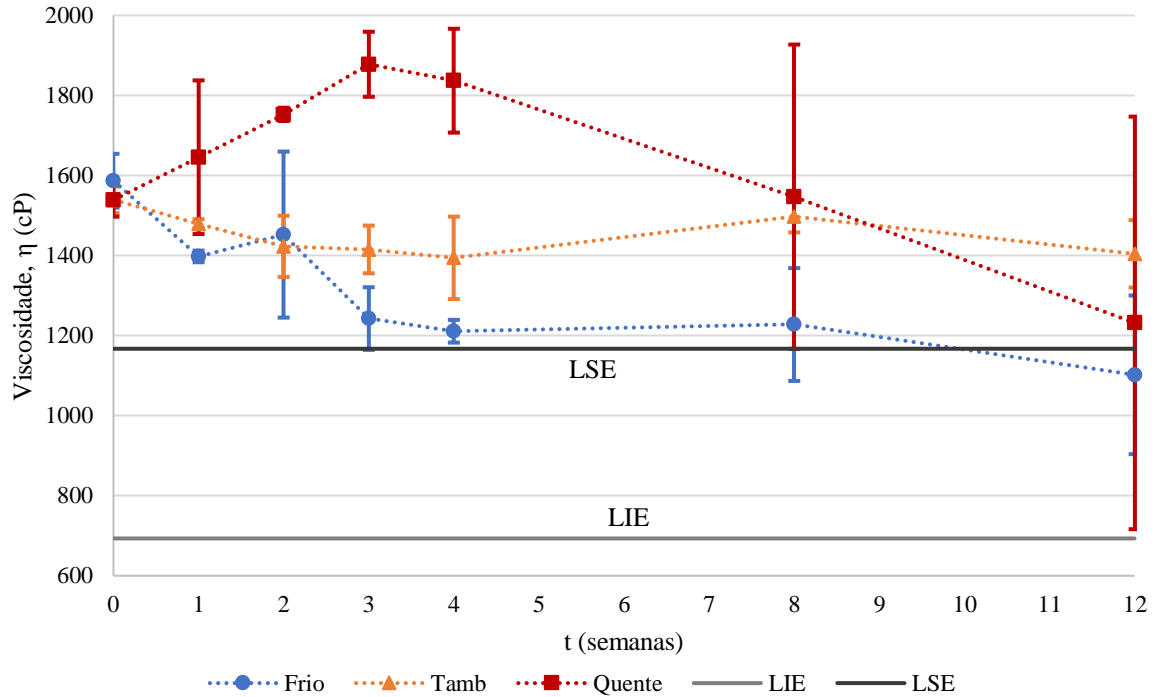


Figura 4.64 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT1 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

No LT3, representado na Figura 4.65, observa-se o que parece um elevado aumento na viscosidade da condição Quente, tendo ultrapassado o LSE logo na semana 1 e aumentado cerca de 1500 cP ao fim das 12 semanas. As condições Frio e Tamb não apresentam uma variação significativa.

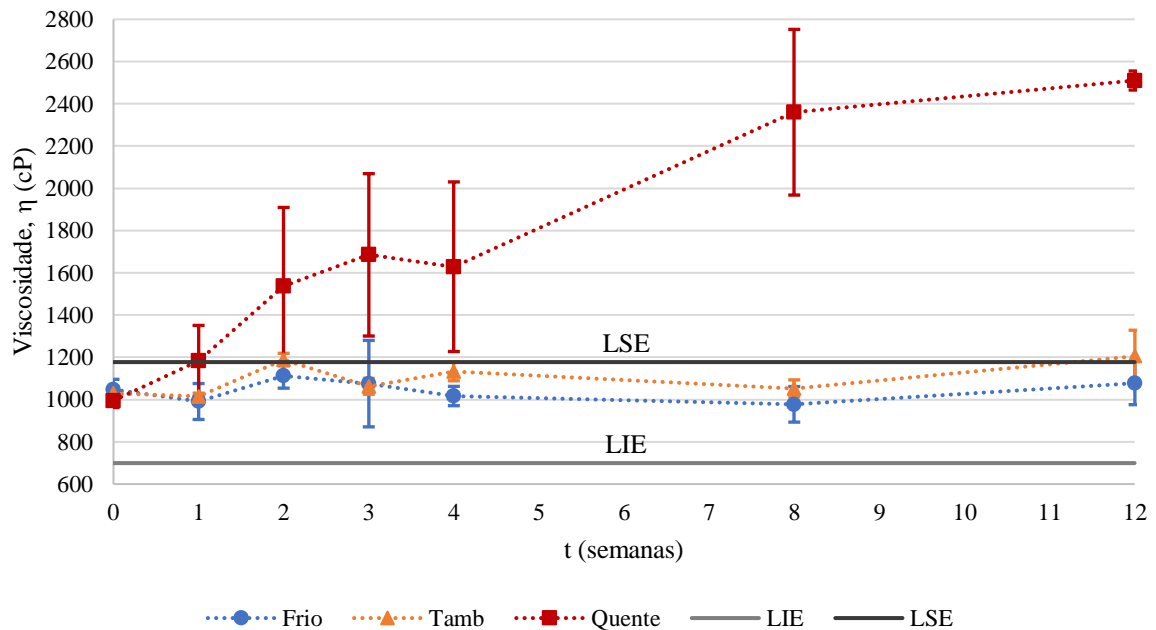


Figura 4.65 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT3 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Relativamente à **viscosidade no Brookfield** apresentada nas figuras seguintes é a viscosidade corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.10. É importante referir que a equação é para a combinação SP63/60 rpm. No entanto, as medições de viscosidade foram realizadas com a combinação SP63/50 rpm. Portanto, os valores corrigidos não são os corretos, porém a evolução da viscosidade pode ser analisada, uma vez que o comportamento se mantém independentemente da equação.

O LT1 pode ser observado na Figura 4.66. De novo, devido à primeira avaria do viscosímetro rotativo, apenas se mediu a viscosidade nas primeiras três análises e no final das 12 semanas, depois da reparação. Discordando com a medição no Copo Ford, parece existir um aumento da viscosidade nas três condições, de aproximadamente de 1000 cP.

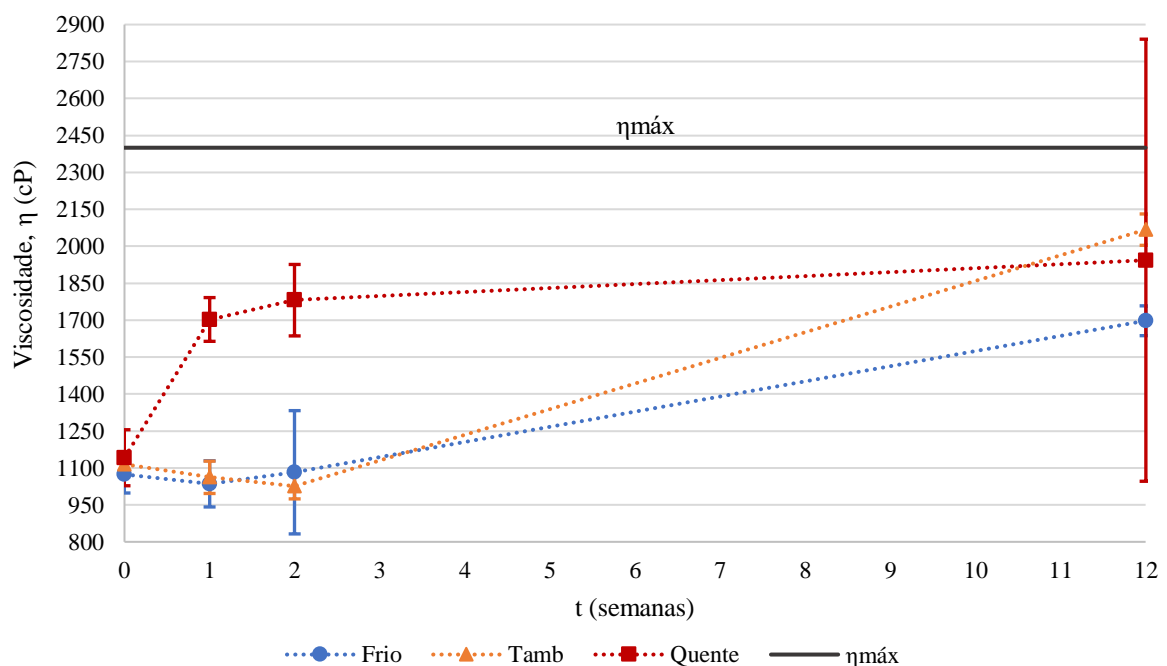


Figura 4.66 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT1 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Por outro lado, a viscosidade do LT3 (Figura 4.67) medida no viscosímetro rotativo mostra um comportamento semelhante à viscosidade medida no Copo Ford. Enquanto as condições Frio e Tamb não sofreram variações significativas, a condição Quente aparenta uma subida de cerca de 2200 cP.

Tal como no CG02/21, neste lote também não foi possível a medição da viscosidade nas semanas 8 e 12, devido à segunda avaria do equipamento. Por isso, fez-se a medição na semana 16.

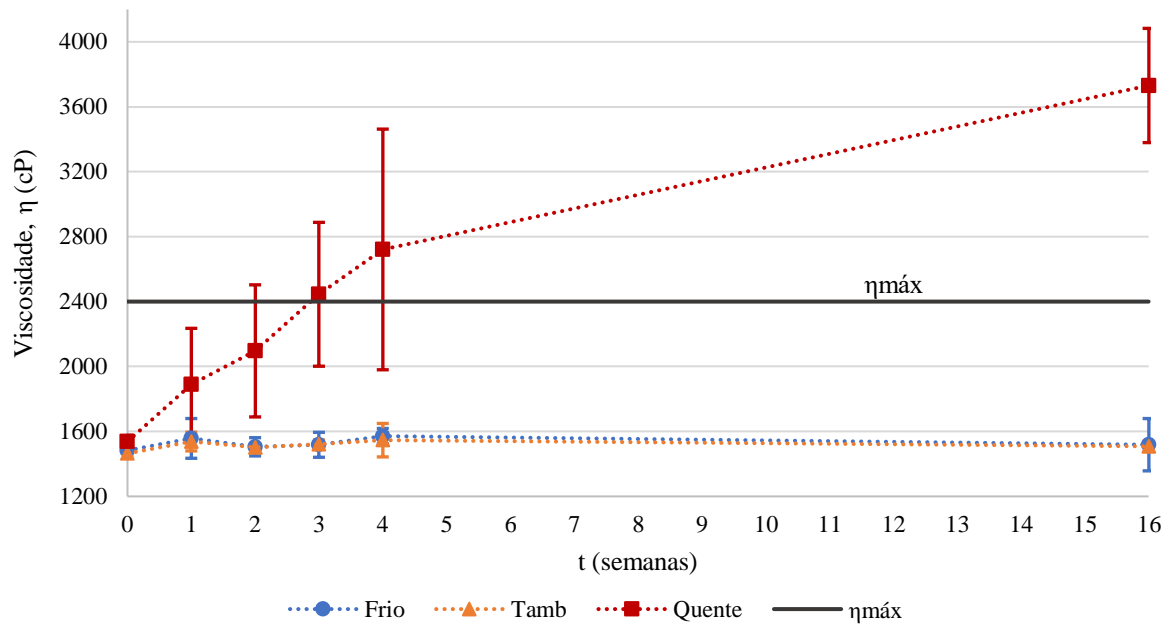


Figura 4.67 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT3 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Por fim, os resultados do LT2 estão representados de seguida. Desde a semana 1, a amostra B da condição Quente ficava turva pouco tempo depois de sair da estufa. A partir da semana 2, a amostra A, também da condição Quente, começou a apresentar o mesmo comportamento. Na Figura 4.68 verifica-se a diferença em aparência entre o momento em que as amostras são retiradas da estufa e o momento em que ficam turvas.

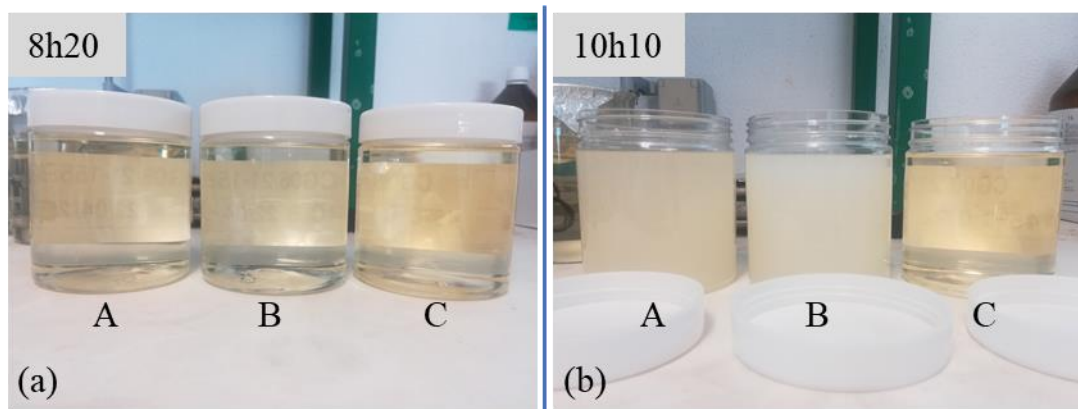


Figura 4.68 - Diferença entre as amostras da condição Quente do LT2 do produto CG06/21, na semana 2, (a) no momento em que são retiradas da estufa e (b) passado quase 2 horas.

O mesmo acontece na semana 3. Na semana 4, a amostra B já se encontrava turva dentro da estufa e a amostra C também começou a ficar turva depois de sair da estufa. Nas semanas 8 e 12, as amostras A e B apresentavam depósito no fundo do frasco, tal como se pode observar na Figura 4.69.

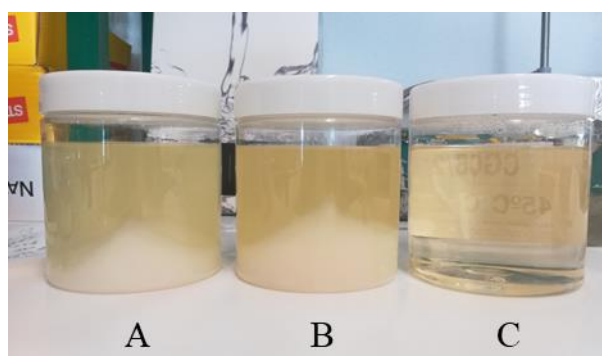


Figura 4.69 - Amostras da condição Quente do LT2 do produto CG06/21, na semana 12, no momento em que são retiradas da estufa.

Não foi possível identificar a composição do depósito no fundo dos frascos, porém suspeitou-se que fosse o espessante ou o ácido utilizado para ajustar o pH. Como se sabe, tanto o espessante como o pH são responsáveis e influenciadores da estabilidade das emulsões [2].

A empresa tem registo deste tipo de comportamento quando o produto é fabricado no verão e as ocorrências verificadas no inverno. Isto acontece, uma vez que é necessário adicionar mais espessante para atingir a viscosidade pretendida devido às temperaturas mais altas. Contudo, este lote foi produzido em abril (primavera) e analisado até julho (verão). Portanto, a causa deste comportamento não terá sido a quantidade de espessante utilizada. Para além disso, o LT2 contém menor percentagem de espessante do que os outros dois lotes. Por outro lado, pode-se afirmar que a temperatura elevada influenciou este comportamento, visto que não se repetiu nas outras condições.

Deste modo, com o auxílio do Diagrama de Ishikawa (Capítulo 4.1.1), as causas possíveis desta instabilidade foram a má dissolução do ácido, fazendo com que a reação continuasse durante o armazenamento, ou a má emulsificação da mistura devido a pouca agitação na dissolução do espessante durante o fabrico do produto.

Na Figura 4.70 estão representados os resultados da análise ao **pH**. Normalmente, existe um aumento deste parâmetro, o que não se observa neste caso. As três condições apresentam uma diminuição do pH, descendo bastante para além do LIE. As condições Frio e Tamb tiveram um decréscimo de 1,6 e 2,0, respetivamente. Por outro lado, a condição Quente apresentou uma descida de 1,3 na primeira semana,

tendo aumentado 0,7 até ao fim das 12 semanas. A instabilidade do lote também se destaca devido à discrepância entre as amostras das mesmas condições.

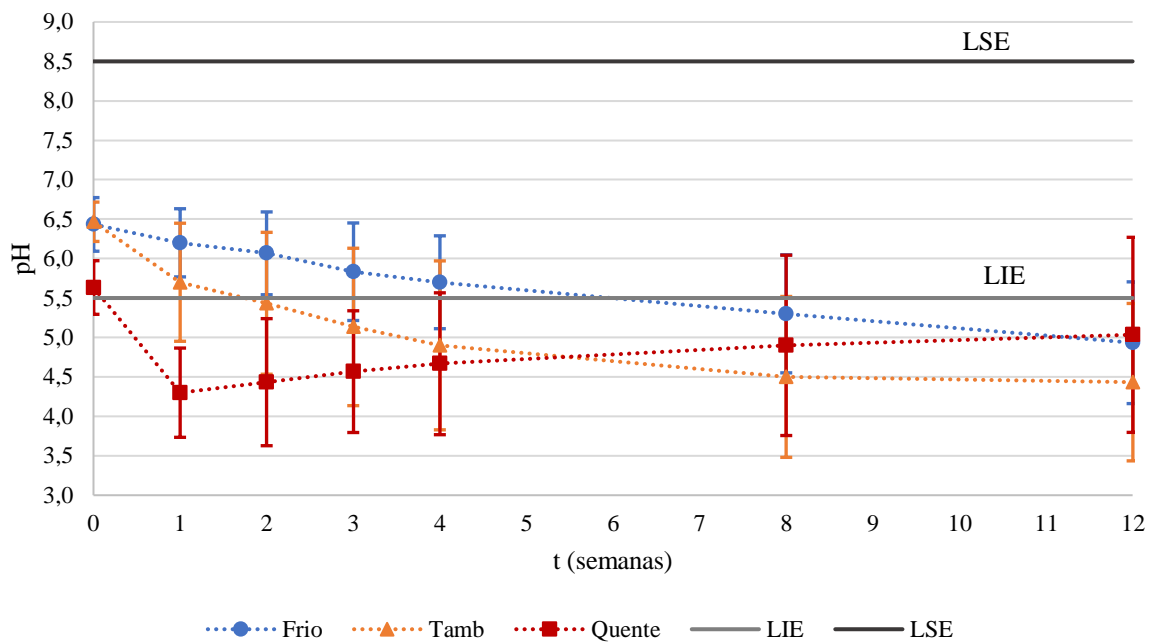


Figura 4.70 - Representação gráfica da evolução do pH do LT2 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto ao **pH a 1% (p/p)**, nenhuma das três condições apresenta variações significativas, tal como pode verificar na Figura 4.71.

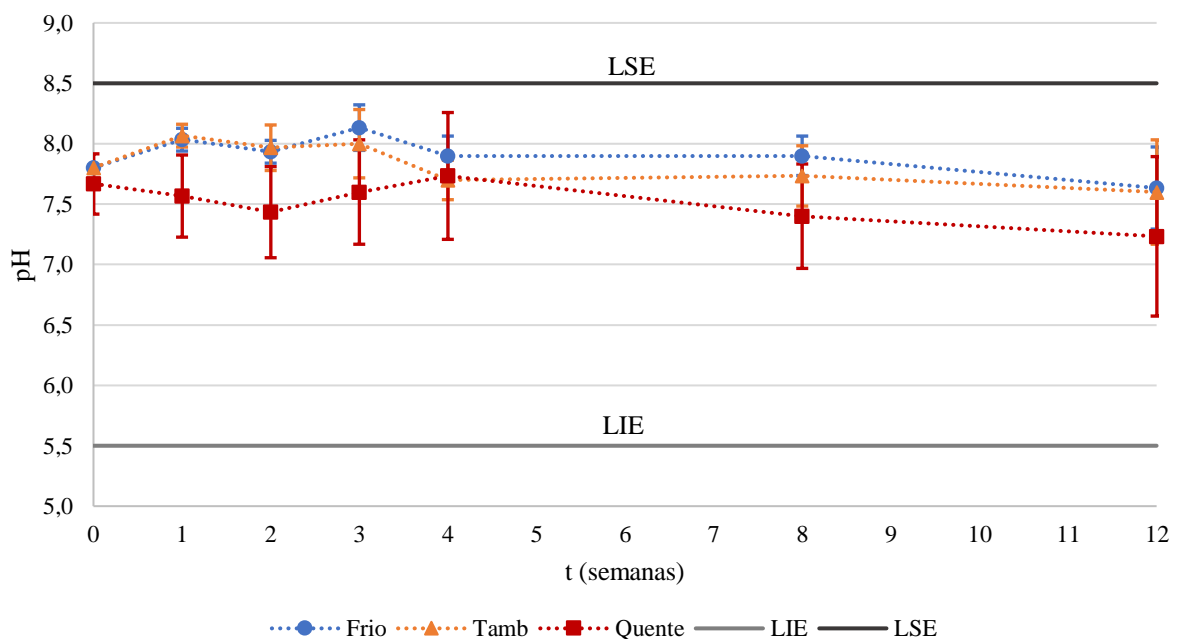


Figura 4.71 - Representação gráfica da evolução do pH a 1% (p/p) do LT2 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Observa-se que apesar do pH destas amostras estar ácido, o pH a 1% (p/p) apresenta-se perto do neutro. Isto acontece, uma vez que o produto é diluído e, conseqüentemente, o pH aumenta. No Anexo VII, encontram-se os cálculos e os resultados do pH a 1% (p/p) para as amostras das três condições do LT2.

Quanto ao **teor de sólidos**, bem como acontece nos outros lotes, a condição Quente do LT2 teve um aumento significativo (2,0%Brix) em comparação com as outras condições, tal como se pode observar na Figura 4.72.

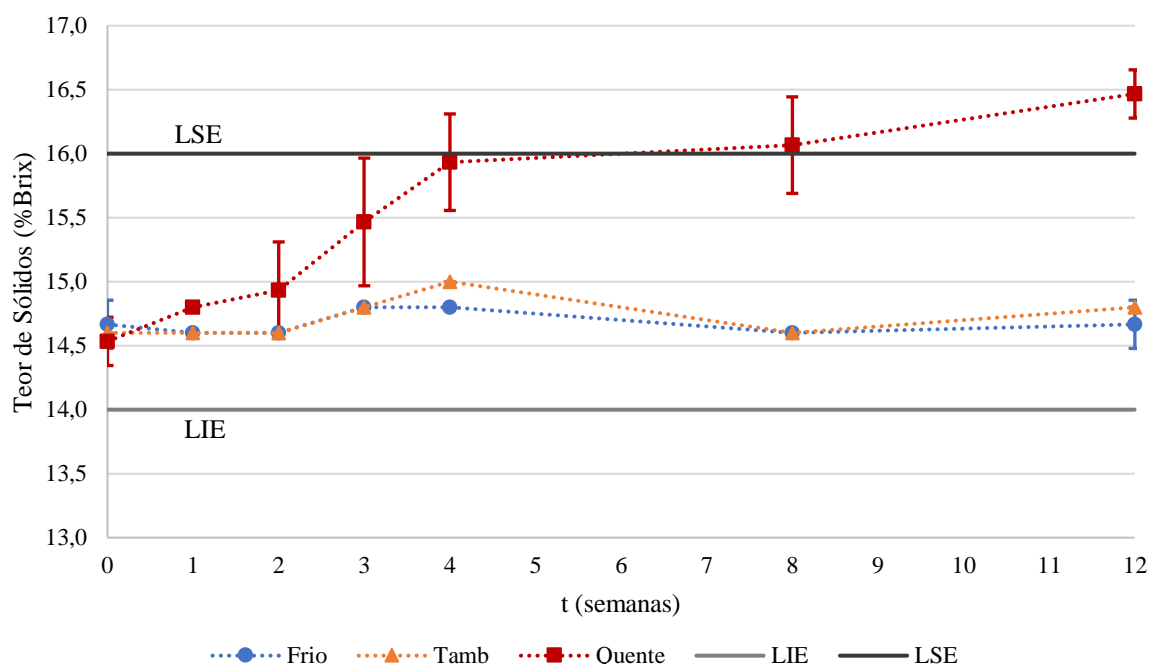


Figura 4.72 - Representação gráfica da evolução do teor de sólidos do LT2 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Relativamente à **viscosidade no Copo Ford** apresentada na Figura 4.73 é a viscosidade dinâmica obtida através do cálculo presente no Capítulo 3.2.1 (Equações 3.1 e 3.2) e corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.13.

Na condição Frio, a viscosidade diminui de cerca de 230 cP, mas mantém-se sempre dentro dos limites de especificação. No entanto, na condição Tamb, a viscosidade subiu em cerca de 200 cP. No caso da condição Quente, observa-se um aumento na viscosidade de aproximadamente 600 cP na primeira semana, tendo diminuído gradualmente até ao final das 12 semanas, com uma redução de cerca de 460 cP. Neste parâmetro, também se constata uma elevada disparidade entre as amostras da condição Quente, especialmente a partir da semana 2, tendo sido a altura em que se observou a ocorrência de turvação mencionada acima.

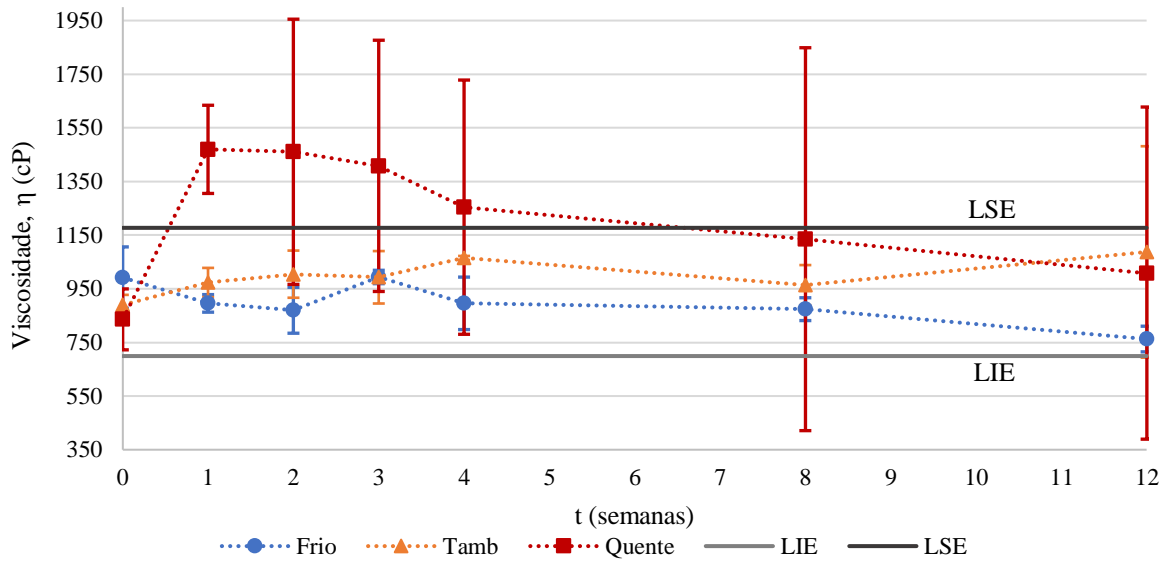


Figura 4.73 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT2 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Quanto à **viscosidade no Brookfield** apresentada na Figura 4.74 é a viscosidade corrigida para 20°C, utilizando a Equação 4.9. Relembrando que a equação é para a combinação SP63/60 rpm. No entanto, as medições de viscosidade foram realizadas com a combinação SP63/50 rpm.

Devido à primeira avaria do equipamento, apenas foi possível medir a viscosidade nas duas últimas análises, depois da reparação. Como não existe a referência inicial da medição do instante zero, é complicado perceber o impacto da instabilidade do lote na viscosidade, quando medida com o viscosímetro *Brookfield*. No entanto, observa-se que a viscosidade da condição Quente é superior e que as três amostras desta condição apresentam uma maior disparidade entre si.

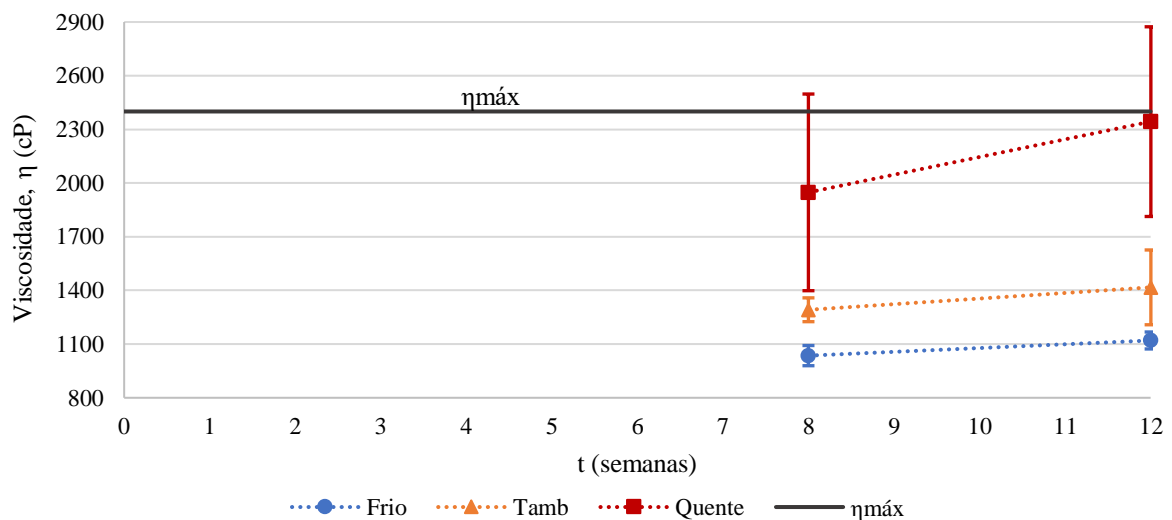


Figura 4.74 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT2 do produto CG06/21, corrigida para 20°C, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Tal como acontece com alguns resultados do CG02/21, a maioria dos resultados deste produto apresentam uma variabilidade elevada.

No processo de fabrico do CG06/21, a percentagem de espessante é determinada pela temperatura que o produto apresenta no momento. Portanto, se está mais calor e o produto tem uma temperatura mais elevada, a indicação é adicionar uma maior quantidade de espessante. Porém, este procedimento é limitado pela mudança de estação do ano ao longo do seu prazo de validade de 1 ano. Como já referido anteriormente, se a produção ocorrer no verão e o cliente apenas utilizar o produto no inverno, este poderá observar turvação e depósito no fundo das embalagens. Por outro lado, se a produção for no inverno e a aplicação no verão, o cliente pode observar uma diminuição significativa da viscosidade, uma vez que no momento do fabrico não foi necessária a adição de muito espessante.

O prazo de validade de 1 ano permite que o produto sofra estas mudanças drásticas de temperatura. Assim, alterar o prazo de validade para 6 meses poderia evitar que as propriedades do produto fossem influenciadas pelas maiores variações de temperatura.

Por fim, informar os clientes, bem como implementar na prática da empresa, que estes produtos não devem ser armazenados a temperaturas muito baixas nem muito altas. Sugere-se um intervalo de temperatura de armazenagem de 20 a 25°C.

5. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

Este estudo enquadra-se no setor de atividade da detergência e desinfecção para uso profissional, mais focada nas indústrias alimentar e agroalimentar. A limpeza e higienização pessoal e de espaços tornou-se uma necessidade básica para o ser humano, principalmente nestas indústrias, visto que é imprescindível evitar contaminações e garantir a segurança dos consumidores. Portanto, a eficiência e a estabilidade deste tipo de produtos são muito importantes.

Uma propriedade que define grande parte destes produtos é a viscosidade. O conhecimento da reologia permite compreender a sua estabilidade, bem como prever o comportamento em diferentes condições e modos de aplicação, tornando-se uma mais-valia para as indústrias deste setor de atividade e para os consumidores. Assim, procurou-se estudar o comportamento reológico de produtos de limpeza e desinfecção. No âmbito deste estudo, identificaram-se os vários fatores de risco e as possíveis causas das não conformidades relativas à viscosidade, nomeadamente a quantidade de espessante e a temperatura.

Os dois produtos com maior número de ocorrências de não conformidade relativamente ao parâmetro da viscosidade foram selecionados para serem o alvo deste estudo. Estes produtos foram o CG02/21 e o CG06/21. Ao atuar nestes dois produtos (25% dos produtos viscosos), resolvem-se 53% das não conformidades. Adicionalmente, verificou-se que estes representam 55% da produção de produtos viscosos.

Para determinar o tipo de solução dos produtos-alvo realizou-se uma observação por microscopia ótica e um ensaio experimental baseado no Efeito de Tyndall. As conclusões das duas experiências foram contraditórias. Possivelmente, o procedimento realizado na microscopia ótica não foi o mais correto e, assim, considera-se que os resultados desta não são fiáveis. Portanto, baseado nos resultados do Efeito de Tyndall, conclui-se que ambos os produtos-alvo são coloidais.

Para uma melhor caracterização dos produtos, propõem-se realizar a microscopia ótica com a combinação de técnicas como a adição de corantes, para observar o contraste entre as diferentes fases e obter melhor distinção entre elas.

A medição da viscosidade com o viscosímetro rotativo *Brookfield*, variando a velocidade de rotação entre 0,3 e 100 rpm, permitiu classificar os produtos de acordo com o comportamento reológico e estabelecer um possível modelo para cada produto estudado. O viscosímetro *Brookfield* tem a desvantagem de não apresentar nenhuma informação sobre a taxa de corte. Logo, existe a dificuldade de correlacionar o intervalo das velocidades de rotação com um intervalo de taxas de corte, de modo a estabelecer o modelo que melhor se ajusta aos resultados obtidos. Contudo, optou-se por utilizar a Lei da Potência para caracterizar os produtos. Com as hastes SP61 e SP62, observou-se que o produto CG02/21 é não Newtoniano dilatante. Com as outras hastes, o produto apresenta uma mistura dos

comportamentos reológicos. Para a medição da viscosidade deste produto no Controlo de Qualidade e noutros testes, selecionou-se a combinação SP62/10 rpm, pois obteve-se um comportamento reológico estável e um binário de 61,1%. O produto CG06/21 demonstrou um comportamento não Newtoniano dilatante com as quatro hastes, tendo sido selecionada a combinação SP63/50 rpm, com um binário de 65,4%.

Relativamente à influência da quantidade de espessante, o produto CG02/21 apresenta uma quebra na viscosidade a partir da percentagem de 1,15%, quando medido com o viscosímetro *Brookfield*. Se for medido com o Copo Ford, a quantidade a partir da qual a viscosidade começa a diminuir é de 1,25%. Esta discrepância pode dever-se ao copo ter ficado um pouco mais, ou menos, cheio nas medições. Por isso, deve-se repetir o procedimento para as percentagens entre 1,1 e 1,3%, para ambos os equipamentos. Deve-se diminuir o intervalo entre as concentrações, isto é, aumentar gradualmente a percentagem de espessante 0,01% em vez de 0,05%. Deste modo, obtém-se uma visualização mais pormenorizada da zona do pico da curva.

O produto CG06/21 tem comportamentos diferentes dependendo da sua concentração de espessante. O comportamento não Newtoniano dilatante verifica-se a partir da quantidade de 0,75% de espessante.

Antes da realização do estudo do efeito da temperatura determinaram-se os extremos do intervalo da temperatura, caracterizando-se a temperatura em Lisboa. Para os ensaios da estabilidade determinou-se a temperatura da condição Quente, caracterizando a temperatura em Portugal Continental. A partir dos dados recolhidos para Lisboa em 2020, estabeleceu-se que o intervalo de temperaturas para o estudo do efeito da temperatura na viscosidade seria de 15 a 35°C. Em Portugal Continental, a temperatura máxima mais elevada registada no ano de 2020, foi de 43,9°C, logo optou-se por colocar a estufa a 45°C para os ensaios da estabilidade.

Quanto ao efeito da temperatura, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, apresentando um comportamento caracterizado, aproximadamente, pela lei de Arrhenius. Assim, para ambos os produtos, obtiveram-se equações que relacionam estas duas variáveis e, a partir destas, criaram-se outras para corrigir as medições de viscosidade para 20°C. Estas equações estão presentes na Tabela 5.1 e na Tabela 5.2:

Tabela 5.1 - Equações do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG02/21.

	Copo Ford	Viscosímetro <i>Brookfield</i>
Intervalo de temperaturas (°C)	15,0 – 30,0	22,0 – 30,0
Haste/Velocidade de rotação	-	SP62/10 rpm
Equação do efeito da temperatura	$\eta = 595,06e^{\frac{15,652}{T}}$	$\eta = 77,252e^{\frac{77,632}{T}}$
Equação para corrigir viscosidade para 20°C	$\eta_{20^{\circ}C} = \eta_2 e^{15,652\left(\frac{1}{20^{\circ}C} - \frac{1}{T_2}\right)}$	$\eta_{20^{\circ}C} = \eta_2 e^{77,632\left(\frac{1}{20^{\circ}C} - \frac{1}{T_2}\right)}$

Tabela 5.2 - Equações do efeito da temperatura na viscosidade do produto CG06/21.

	Copo Ford	Viscosímetro Brookfield
Intervalo de temperaturas (°C)	15,0 – 30,0	15,0 – 30,0
Haste/Velocidade de rotação	-	SP63/60 rpm
Equação do efeito da temperatura	0,75%: $\eta = 243,84e^{\frac{33,436}{T}}$ 0,80%: $\eta = 210,92e^{\frac{38,249}{T}}$	0,75%: $\eta = 17,053e^{\frac{96,558}{T}}$ 0,80%: $\eta = 21,626e^{\frac{92,282}{T}}$
Equação para corrigir viscosidade para 20°C	0,75%: $\eta_{20^\circ\text{C}} = \eta_2 e^{33,436\left(\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)}$ 0,80%: $\eta_{20^\circ\text{C}} = \eta_2 e^{38,249\left(\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)}$	0,75%: $\eta_{20^\circ\text{C}} = \eta_2 e^{96,558\left(\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)}$ 0,80%: $\eta_{20^\circ\text{C}} = \eta_2 e^{92,282\left(\frac{1}{20^\circ\text{C}} - \frac{1}{T_2}\right)}$

No produto CG02/21, a equação do efeito da temperatura do viscosímetro rotativo apresentou um valor de A (Equação 2.7) mais baixo (77,252 cP) e de B (Equação 2.7) mais elevado (77,632 °C), obtendo uma curva com inclinação mais acentuada. Assim, conclui-se que o viscosímetro *Brookfield* é mais sensível à variação da temperatura.

No produto CG06/21, mais uma vez observa-se uma maior sensibilidade por parte do viscosímetro rotativo. No Copo Ford, o maior efeito da temperatura ocorre quando o produto contém mais espessante, tal como esperado. No entanto, no viscosímetro *Brookfield* verifica-se o oposto. Conclui-se também que a temperatura tem maior influência no produto CG06/21 do que no CG02/21.

É importante referir que as equações de correção da viscosidade para 20°C só devem ser utilizadas quando as temperaturas são próximas do intervalo de temperaturas utilizado e com a combinação haste/velocidade de rotação, uma vez que não se consegue garantir que o comportamento da viscosidade noutras condições seja o mesmo [22].

Quanto à estabilidade dos produtos, as condições Frio (7,7°C) e Tamb (21,5°C) não tiveram uma grande influência durante o período das 12 semanas de estudo. Contudo, a condição Quente (45°C) mostrou ter um impacto significativo na estabilidade dos produtos.

Ambos mostraram um aumento significativo do teor de sólidos por parte das amostras armazenadas na estufa. Esse aumento foi de 0,6 a 1,0%Brix no produto CG02/21 e de 2,0 a 2,2%Brix no CG06/21. A causa mais provável deste incremento foi a perda de água que as amostras sofreram ao longo do tempo. Isto pode ter sido devido à má selagem da tampa dos frascos ou à abertura dos frascos nas várias análises. Tal não aconteceria numa situação real. Os recipientes manter-se-iam fechados durante a armazenagem e transporte. Assim, a perda de água é uma limitação do estudo.

As amostras da condição Quente demonstraram uma maior instabilidade na viscosidade, podendo estar relacionado com o aumento do teor de sólidos.

Os parâmetros do pH e do pH a 1% (p/p) mantiveram-se estáveis durante as 12 semanas, com exceção do LT2 do CG06/21. Este lote apresentou uma diminuição do pH, entre 0,5 e 2,0, por parte das amostras armazenadas nas três condições. No entanto, este lote destacou-se principalmente pela mudança de aspeto das amostras da condição Quente, as quais começaram a turvar e, posteriormente, a formar depósito no fundo dos frascos. A identificação da composição deste depósito ajudaria a esclarecer melhor o seu impacto na estabilidade das amostras, começando por separá-lo por filtração ou centrifugação.

A principal diferença deste lote é a diminuição do pH, porém não foi estudada a influência deste na viscosidade e na estabilidade dos produtos. Sabendo que o pH é um fator influenciador da viscosidade e também da estabilidade das emulsões, estudar este fator ajudaria a perceber o seu impacto e se o comportamento observado nas amostras da condição Quente foi consequência deste.

O facto de os produtos serem fabricados numa estação do ano diferente daquela em que serão utilizados tem uma grande influência na estabilidade destes. Principalmente, se se tratar de uma alteração drástica de temperatura, por exemplo entre o inverno e o verão. Ambos os produtos têm um prazo de validade de 1 ano, que permite que o produto sofra estas mudanças de temperatura. Assim, sugere-se que o prazo de validade seja alterado para 6 meses, uma vez que se evitariam as maiores variações de temperatura, garantindo que as propriedades dos produtos se mantiriam. Neste caso, para estudar esta redução do prazo de validade, continuar-se-iam os testes de estabilidade durante, pelo menos, mais 9 meses. Deste modo, seria possível comparar entre os resultados ao fim de 6 meses e 1 ano. Por fim, seria oportuno recomendar aos clientes um intervalo de temperatura de armazenagem de 20 a 25°C, uma vez que estes produtos apresentaram uma boa estabilidade quando armazenados na condição Tamb (temperatura média de 21,5°C).

Este estudo possibilitou desenvolver um método de validação do viscosímetro rotativo *Brookfield*, o qual permite verificar se o equipamento está a funcionar corretamente, sendo uma mais-valia na futura implementação do equipamento e do parâmetro da viscosidade no Controlo de Qualidade. Este método consiste na verificação do comportamento reológico de Materiais de Referência Interna, nomeadamente da glicerina (Newtoniano) e do poliacrilato de sódio (não Newtoniano pseudoplástico).

No caso de a viscosidade ser implementada como parâmetro de controlo de qualidade, na ausência de equipamento de controlo da temperatura, as equações para corrigir a viscosidade para 20°C terão um papel importante para garantir que a viscosidade está dentro das especificações.

Segundo as especificações do viscosímetro *Brookfield*, este tem uma precisão de $\pm 1,0\%$ na medição da viscosidade, da qual $\pm 0,2\%$ corresponde à repetibilidade. O viscosímetro teve de ser reparado duas vezes, pelo que originou três valores calculados de repetibilidade. Antes da primeira reparação, a repetibilidade calculada foi de $0,59\%$. Depois dessa primeira avaria, o valor determinado foi de $0,75\%$. A seguir à segunda reparação, a repetibilidade obtida foi de $1,07\%$. Apesar deste aumento da repetibilidade após as reparações, o viscosímetro *Brookfield* mostra-se mais fiável, uma vez que o Copo Ford apresentou um valor de repetibilidade calculada superior, $5,84\%$.

Este trabalho permitiu também elaborar um método de testes de estabilidade, que poderá ser adaptado a outras variáveis e/ou condições de armazenamento, proporcionando o estudo de outros produtos.

Referências Bibliográficas

- [1] Quimiserve - Químicos e Serviços, Lda., “Quem Somos,” [Online]. Available: <http://www.quimiserve.pt/pt/>. [Acedido em 23 Abril 2021].
- [2] A. F. V. Amorim e E. B. Frota, "Tecnologia de Produtos Sanitários e Cosméticos", 1st ed., Fortaleza: Editora da Universidade Estadual do Ceará, 2019.
- [3] Statista Research Department, “Household Cleaners Market Value Worldwide from 2013 to 2026,” 2021. [Online]. Available: <https://www.statista.com/forecasts/935010/household-cleaners-market-value-worldwide>. [Acedido em 26 Abril 2021].
- [4] JMCS - Produtos Químicos e Equipamentos, “Higiene na Industria Alimentar,” 8 junho 2020. [Online]. Available: <https://jmcs.pt/higiene-na-industria-alimentar/>. [Acedido em 3 maio 2021].
- [5] P. Batista, “Higienização de Equipamentos e Instalações na Indústria Agro-Alimentar,” 1st ed., Forvisão - Consultoria em Formação Integrada, Lda., Guimarães, 2003.
- [6] Neoprospecta - Microbiome Technologies, “Sanitização e Desinfecção na Indústria de Alimentos,” 6 fevereiro 2019. [Online]. Available: <https://blog.neoprospecta.com/sanitizacao-desinfeccao-industria-alimentos/>. [Acedido em 3 maio 2021].
- [7] Neoprospecta - Microbiome Technologies, “Importância da Higienização e Sanitização para a Segurança de Alimentos,” 5 março 2018. [Online]. Available: <https://blog.neoprospecta.com/importancia-da-higienizacao-e-sanitizacao-para-seguranca-de-alimentos/>. [Acedido em 3 maio 2021].
- [8] A.I.S.E. - International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products, “Cleaning, Hygiene & Disinfectant Products: an essential sector in the fight against COVID-19,” [Online]. Available: <https://www.aise.eu/our-activities/covid-19.aspx>. [Acedido em 3 maio 2021].
- [9] Statista Research Department, “Cleaning Products,” [Online]. Available: <https://www.statista.com/markets/415/topic/470/cleaning-products/#overview>. [Acedido em 22 novembro 2021].
- [10] W. Poucher, "Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps", 10th ed., H. Butler, Ed., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.

- [11] American Cleaning Institute (ACI), "Soaps & Detergents History," [Online]. Available: <https://www.cleaninginstitute.org/understanding-products/why-clean/soaps-detergents-history>. [Acedido em 12 maio 2021].
- [12] A. Cahn e K. Y. Lai, "Liquid Detergents: An Overview," em *Surfactant Science Series 129*, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [13] NPCS Board of Consultants & Engineers, "Soaps, Detergents and Disinfectants Technology Handbook", 2nd ed., Delhi: NPCS - Niir Project Consultancy Services, 2019.
- [14] Brookfield AMETEK, "'More Solutions to Sticky Problems'," 2017. [Online]. Available: <https://www.brookfieldengineering.com/downloads/technical-documents>. [Acedido em 23 fevereiro 2021].
- [15] H. A. Barnes, "A Handbook of Elementary Rheology", 1st ed., Cardiff: Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, The University of Wales, 2000.
- [16] T. G. Mezger, "The Rheology Handbook", 5th ed., Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hanover, 2020.
- [17] H. A. Barnes, J. F. Hutton e K. Walters, "An Introduction to Rheology", 1st ed., Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1989.
- [18] V. L. Streeter e E. B. Wylie, "Mecânica de Fluídos", 7th ed., São Paulo: McGraw-Hill, Inc., 1982.
- [19] S. Mowlavi, J. Engmann, A. Burbidge, R. Lloyd, P. Hayoun, B. Le Révérend e M. Ramaioli, "In vivo observations and in vitro experiments on the oral phase of swallowing of Newtonian and shear-thinning liquids," *Journal of Biomechanics*, vol. 49, nº 16, pp. 3788-3795, 2016, DOI: 10.1016/j.jbiomech.2016.10.011.
- [20] T. Romih, E. Menart, V. Jovanovski, A. Jerič, S. Andrenšek e S. Hocevar, "Sodium-Polyacrylate-Based Electrochemical Sensor for Highly Sensitive Detection of Gaseous Phenol at Room Temperature," *ACS Sensors*, vol. 5, nº 8, pp. 2570-2577, 2020, DOI: 10.1021/acssensors.0c00973.
- [21] J. E. Funk e D. R. Dinger, "Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions", 1st ed., New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1994.

- [22] E. Ike, "The Study of Viscosity-Temperature Dependence and Activation Energy for Palm Oil and Soybean Oil," *Global Journal of Pure and Applied Sciences*, vol. 25, n° 2, pp. 209-217, 2019, DOI: 10.4314/gjpas.v25i2.11.
- [23] Gardner P. N., a BYK Instruments Company, "Ford Cup Series History," 2020. [Online]. Available: https://gardco.com/pages/viscosity/vi/ford_history.cfm. [Acedido em 2 novembro 2021].
- [24] L. Gandolfi e R. Galleguillos, "Rheology Modifiers and Consumer Perception," em *Harry's Cosmeticology Volume 2*, 9th ed., North Carolina & Ohio, Chemical Publishing Company Inc., 2015, pp. 768-806.
- [25] M. May, "Viscometers Vs. Rheometers," 10 junho 2015. [Online]. Available: <https://www.labmanager.com/product-focus/viscometers-vs-rheometers-6163>. [Acedido em 4 novembro 2021].
- [26] S. Marsh, "Viscometer or Rheometer - which is best for me?," 11 março 2020. [Online]. Available: <https://ta-netzsch.com/viscometer-or-rheometer-which-is-best-for-me>. [Acedido em 4 novembro 2021].
- [27] E. Reid, "Rheometer vs Viscometer," 17 agosto 2021. [Online]. Available: <https://blog.rheosense.com/rheometer-vs-viscometer>. [Acedido em 4 novembro 2021].
- [28] R. Chang, "Chemistry", 10th ed., New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2010.
- [29] Y.-T. Hu, Y. Ting, J.-Y. Hu e S.-C. Hsieh, "Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems," *Journal of Food and Drug Analysis*, vol. 25, n° 1, pp. 16-26, 2016, DOI: 10.1016/j.jfda.2016.10.021.
- [30] M. Corstens, C. Berton-Carabin, A. Kester, R. Fokkink, J. Broek, R. de Vries, F. Troost, A. Masclee e K. Schroën, "Destabilization of multilayered interfaces in digestive conditions limits their ability to prevent lipolysis in emulsions," *Food Structure*, vol. 12, pp. 54-63, 2017, DOI: 10.1016/j.foostr.2016.07.004.
- [31] T. T. Q. Phan, T. Le, P. Van der Meeren e K. Dewettinck, "Comparison of emulsifying properties of milk fat globule membrane materials isolated from different dairy by-products," *Journal of dairy science*, vol. 97, n° 8, pp. 4799-4810, 2014, DOI: 10.3168/jds.2014-8030.

- [32] T. T. Q. Phan, M. Asaduzzaman, T. Le, E. Fredrick, P. Van der Meeren e K. Dewettinck, "Composition and emulsifying properties of a milk fat globule membrane enriched material," *International Dairy Journal*, vol. 29, nº 2, pp. 99-106, 2013, DOI: 10.1016/j.idairyj.2012.10.014.
- [33] M. S. Showell, "'Handbook of Detergents, Part D: Formulation'," em *Surfactant Science Series 128*, 1st ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [34] Essential Industries, Inc., "The Chemistry of Cleaning," 2021. [Online]. Available: <https://www.essind.com/chemistry-of-cleaning/>. [Acedido em 9 novembro 2021].
- [35] G. Broze e L. O. de Guertechin, "'Handbook of Detergents, Part A: Properties'," em *Surfactant Science Series 82*, 1st ed., New York-Basel, Marcel Dekker, Inc, 1999.
- [36] U.S. Geological Survey, "Surface Tension and Water," [Online]. Available: https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/surface-tension-and-water?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects. [Acedido em 17 novembro 2021].
- [37] A. Z. Jones, "Surface Tension - Definition and Experiments," 27 agosto 2020. [Online]. Available: <https://www.thoughtco.com/surface-tension-definition-and-experiments-2699204>. [Acedido em 17 novembro 2021].
- [38] Grupo de Previsão Numérica do Tempo (GPNT), "Histórico," [Online]. Available: <https://meteo.tecnico.ulisboa.pt/obs/history>. [Acedido em 5 março 2021].
- [39] Instituto Português do Mar e da Atmosfera, "Publicações," [Online]. Available: <https://www.ipma.pt/pt/publicacoes/boletins.jsp?cmbDep=cli&cmbTema=pcl&cmbAno=2020&idDep=cli&idTema=pcl&curAno=2020>. [Acedido em 5 março 2021].
- [40] RELACRE, "Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química," fevereiro 2000. [Online]. Available: <https://www.relacre.pt/pt>.
- [41] Merck KGaA, "Chlorhexidine digluconate solution," 2021. [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/sigma/c9394?gclid=Cj0KCQjww4OMBhCUARIsAILndv70rNnrgAr80Xz8E37mMEN8WDuFJi-nB--7NJRL2m4q5SI2QZOgUOKaAnEiEALw_wcB. [Acedido em 2 novembro 2021].

Anexo I – Anexo Confidencial

Neste anexo estão presentes os nomes dos produtos viscosos comercializados na empresa, a identificação e as propriedades de todas as matérias-primas utilizadas no fabrico dos produtos-alvo, bem como a formulação destes e os lotes e quantidades pesadas na produção laboratorial realizada neste trabalho.

O restante texto e tabelas deste anexo foram removidos devido à confidencialidade do conteúdo.

Anexo II – Figuras dos equipamentos utilizados

Este anexo contém as figuras dos equipamentos utilizados ao longo deste trabalho.

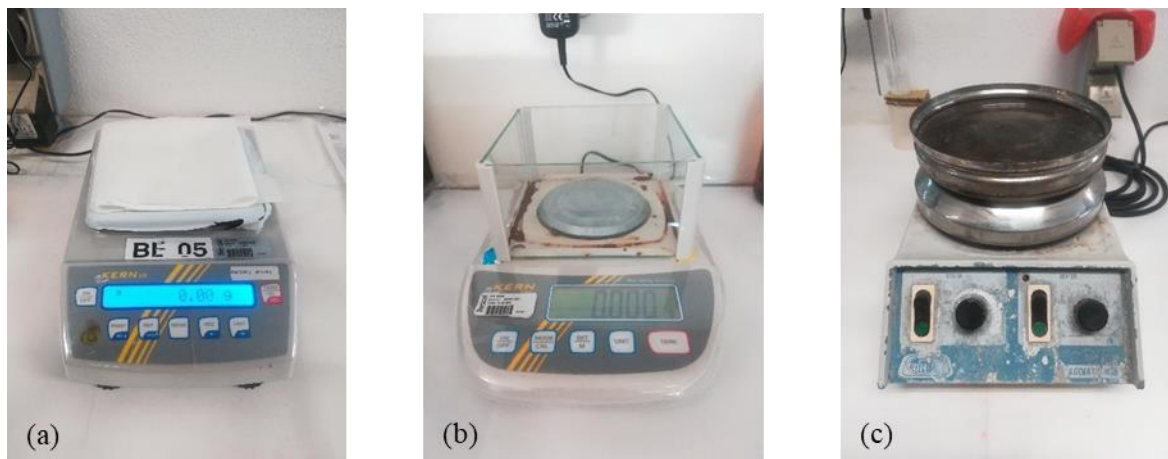


Figura II. 1 - (a) Balança eletrónica *Kern EMS KB 3600-2N*; (b) Balança eletrónica *Kern EMS 300-3*; (c) Placa de agitação com aquecimento *J.P. Selecta "Agimatic-N"*

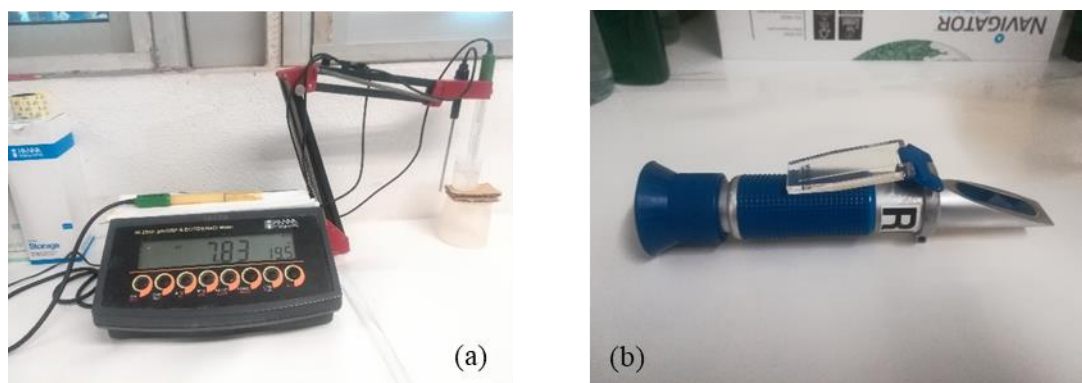


Figura II. 2 - (a) Medidor de pH *HANNA Instruments HI 2550*; (b) Refratómetro *Kern ORA 32BB*

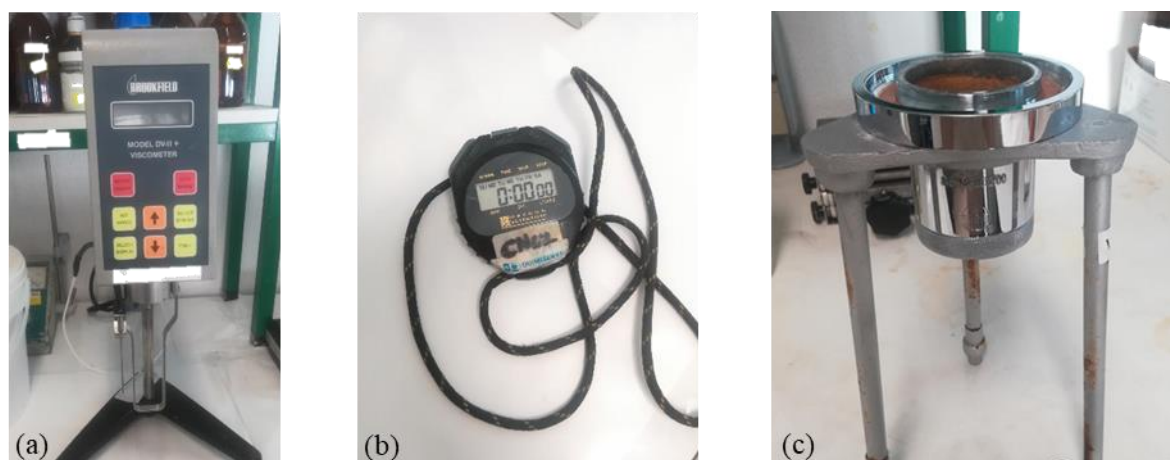


Figura II. 3 - (a) Viscosímetro rotativo *Brookfield LV DV-II+*; (b) Cronómetro *OREGON SCIENTIFIC*; (c) Copo Ford n°4

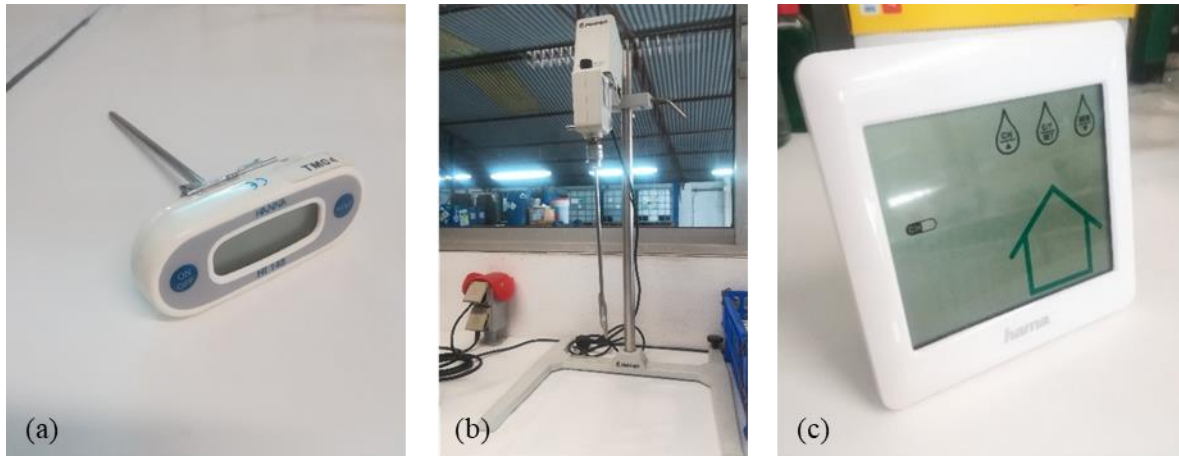


Figura II. 4 - (a) Termómetro digital *HANNA HI 145-00*; (b) Agitador *HEIDOLPH RZR 1*; (c) Estação meteorológica *HAMA "Action"*



Figura II. 5 - (a) Termo Higrómetro *HAMA TH50*; (b) Frigorífico *KUNFT KSD2531*; (c) Estufa *NAHITA Incubator 636 Plus*

Anexo III – Registo da Temperatura e Humidade Relativa

Na realização dos testes de estabilidade, as amostras analisadas estiveram armazenadas em três condições distintas: no frigorífico; na sala de amostras, correspondendo à temperatura ambiente; e na estufa. Para controlar e manter registo das temperaturas no frigorífico e na sala de amostras colocaram-se um termo-higrómetro *HAMA TH50* e um termómetro *HAMA “Action”*, respetivamente.

Assim, a temperatura e a humidade relativa do frigorífico e da sala de amostras foram registadas duas vezes ao dia (de manhã e à tarde), nos dias úteis, desde 7 de junho de 2021 a 1 de outubro de 2021. Deste modo, foi possível determinar as temperaturas médias de armazenamento das duas condições.

Os valores registados relativos ao frigorífico estão nas Tabelas III. 1, III. 2, III. 3, III. 4 e III. 5.

Tabela III. 1 - Registo da temperatura e humidade relativa no Frigorífico (7 junho a 25 junho).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
07/06/2021	12:08	7,5	6,5	7,3	64	56	61 *
07/06/2021	16:34	7,6	6,5	7,5	64	56	61
08/06/2021	10:39	7,7	6,5	7,0	64	55	57
08/06/2021	16:03	7,7	6,5	7,2	64	55	56
09/06/2021	09:50	7,9	6,5	7,1	64	55	57
09/06/2021	16:41	7,9	6,5	7,7	64	54	55
11/06/2021	10:27	8,5	6,5	7,0	64	51	55
11/06/2021	16:08	8,5	6,5	7,2	64	51	55
14/06/2021	09:51	8,5	6,5	7,7	64	51	55
14/06/2021	15:38	8,5	6,5	7,9	64	51	56
15/06/2021	09:48	8,5	6,5	7,7	64	51	56
15/06/2021	15:34	8,9	6,5	8,6	64	51	58
16/06/2021	09:54	9,4	6,5	8,2	64	49	56
16/06/2021	15:43	9,4	6,5	8,4	66	49	58
17/06/2021	09:47	9,4	6,5	7,9	66	49	56
17/06/2021	16:37	9,4	6,5	7,7	66	49	53
18/06/2021	09:52	9,4	6,5	7,7	66	49	58
18/06/2021	15:51	9,4	6,5	7,4	66	49	56
21/06/2021	09:51	9,4	6,5	7,1	66	49	61
21/06/2021	15:48	9,4	6,5	7,1	66	49	59
22/06/2021	10:02	9,4	6,5	7,1	66	49	59
22/06/2021	15:42	9,4	6,5	7,3	70	49	59
23/06/2021	09:54	9,4	6,5	7,2	70	49	60
23/06/2021	15:48	9,4	6,5	7,2	70	49	56
24/06/2021	09:41	9,4	6,5	7,4	70	49	56
24/06/2021	15:41	9,4	6,5	7,5	70	49	56
25/06/2021	09:51	9,4	6,5	7,6	70	49	55
25/06/2021	15:46	9,4	6,5	8,2	70	49	57

Tabela III. 2 - Registo da temperatura e humidade relativa no Frigorífico (28 junho a 26 julho).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
28/06/2021	09:46	9,4	6,5	7,7	70	49	58
28/06/2021	15:48	9,4	6,5	7,6	70	49	55
29/06/2021	09:50	9,4	6,5	7,5	70	49	59
29/06/2021	15:47	9,4	6,5	7,3	70	49	55
30/06/2021	09:47	9,4	6,5	7,5	70	49	62
30/06/2021	15:51	9,4	6,5	8,0	70	49	61
01/07/2021	10:06	9,4	6,5	7,4	70	49	56
01/07/2021	15:46	9,4	6,5	7,6	70	49	55
02/07/2021	10:28	9,4	6,5	7,4	70	49	56
02/07/2021	17:03	9,4	6,5	7,4	70	49	56
05/07/2021	09:48	9,4	6,5	7,7	70	49	54
05/07/2021	15:35	9,4	6,5	8,5	70	49	60
06/07/2021	09:51	9,4	6,5	7,8	70	49	60
06/07/2021	15:52	9,4	6,5	7,8	70	49	63
07/07/2021	09:47	9,4	6,5	7,4	70	49	56
07/07/2021	15:46	9,4	6,5	7,8	70	49	60
08/07/2021	09:52	7,8	6,9	7,7	62	55	58
08/07/2021	15:48	7,8	6,9	7,3	62	55	60
09/07/2021	09:47	7,8	6,8	6,9	62	55	58
09/07/2021	15:47	7,8	6,8	7,1	63	55	56
12/07/2021	09:52	8,1	6,8	7,5	63	51	55
12/07/2021	15:46	9,0	6,8	8,2	63	51	55
13/07/2021	10:35	9,1	6,8	7,5	63	50	54
13/07/2021	15:49	9,1	6,8	7,6	65	50	55
14/07/2021	09:49	9,1	6,8	7,5	65	50	56
14/07/2021	15:49	9,1	6,8	7,7	65	50	56
15/07/2021	09:49	9,1	6,8	7,8	65	50	52
15/07/2021	15:57	9,1	6,8	7,9	65	50	58
16/07/2021	09:48	9,1	6,8	8,0	65	50	57
16/07/2021	15:50	9,1	6,8	7,7	65	50	53
19/07/2021	09:52	9,1	6,8	7,4	65	50	56
19/07/2021	16:04	9,1	6,8	7,3	65	50	55
20/07/2021	10:05	9,1	6,8	7,4	65	50	59
20/07/2021	15:47	9,1	6,8	7,8	65	50	59
21/07/2021	09:48	9,1	6,8	7,6	65	50	59
21/07/2021	15:47	9,1	6,8	7,3	65	50	55
22/07/2021	09:47	9,1	6,8	7,2	65	50	58
22/07/2021	15:44	9,1	6,8	7,5	65	50	58
23/07/2021	09:46	9,1	6,8	7,2	65	50	55
23/07/2021	15:55	9,1	6,8	7,5	65	50	56
26/07/2021	09:49	9,1	6,8	7,4	65	50	59
26/07/2021	15:46	9,1	6,8	7,4	65	50	61

*

Tabela III. 3 - Registro da temperatura e umidade relativa no Frigorífico (27 julho a 24 agosto).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
27/07/2021	09:49	9,1	6,8	7,7	65	50	59
27/07/2021	16:03	9,1	6,8	7,5	65	50	59
28/07/2021	09:50	9,1	6,8	7,6	65	50	57
28/07/2021	15:46	9,1	6,8	7,4	65	50	56
29/07/2021							
29/07/2021	15:41	9,1	6,8	7,9	65	50	59
30/07/2021	09:46	9,1	6,8	7,3	65	50	56
30/07/2021	15:41	9,1	6,8	7,6	65	50	58
02/08/2021	09:48	9,1	6,8	7,6	65	50	59
02/08/2021	15:52	9,1	6,8	7,6	65	50	57
03/08/2021	09:49	9,1	6,8	7,4	65	50	57
03/08/2021	16:22	9,1	6,8	7,6	65	50	55
04/08/2021	09:55	9,1	6,8	8,0	65	50	59
04/08/2021	15:45	9,1	6,8	8,0	65	50	59
05/08/2021	09:56	9,1	6,8	8,0	65	50	56
05/08/2021	15:51	9,1	6,8	7,9	65	50	58
06/08/2021	09:56	9,1	6,8	7,6	65	50	54
06/08/2021	15:52	9,1	6,8	8,0	65	50	60
09/08/2021	10:07	9,1	6,8	7,4	65	50	56
09/08/2021	15:48	9,1	6,8	7,9	65	50	61
10/08/2021	12:20	9,1	6,8	7,8	65	50	60
10/08/2021	15:58	9,1	6,8	7,4	65	50	57
11/08/2021	09:47	9,1	6,8	7,5	65	50	58
11/08/2021	15:47	9,1	6,8	7,7	67	50	56
12/08/2021	09:49	9,1	6,8	7,9	67	50	59
12/08/2021	15:49	9,1	6,8	7,9	67	50	55
13/08/2021	09:50	9,1	6,8	8,0	67	50	62
13/08/2021	15:50	9,1	6,8	8,0	67	50	58
16/08/2021	09:53	9,1	6,8	7,9	67	50	53
16/08/2021	15:47	9,1	6,8	7,9	67	50	55
17/08/2021	10:00	9,1	6,8	7,6	67	50	55
17/08/2021	15:58	9,1	6,8	7,9	67	50	59
18/08/2021	09:58	9,1	6,8	7,6	67	50	54
18/08/2021	15:52	9,1	6,8	7,4	67	50	55
19/08/2021	10:09	9,1	6,8	7,6	67	50	59
19/08/2021	16:02	9,1	6,8	7,6	67	50	58
20/08/2021	09:58	9,1	6,8	7,3	67	50	56
20/08/2021	15:47	9,1	6,8	7,4	67	50	56
23/08/2021	10:10	9,1	6,8	7,8	67	50	54
23/08/2021	15:52	9,1	6,8	7,5	67	50	55
24/08/2021	09:51	9,1	6,8	7,8	67	50	58
24/08/2021	15:59	9,1	6,8	7,7	67	50	56

Tabela III. 4 - Registo da temperatura e humidade relativa no Frigorífico (25 agosto a 22 setembro).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
25/08/2021	09:47	9,1	6,8	8,0	67	50	58
25/08/2021	15:58	9,1	6,8	7,8	67	50	54
26/08/2021	10:01	9,1	6,8	7,7	67	50	56
26/08/2021	15:49	9,1	6,8	7,4	67	50	56
27/08/2021	09:43	9,1	6,8	8,0	67	50	58
27/08/2021	15:54	9,1	6,8	7,9	67	50	56
30/08/2021	09:48	9,1	6,8	7,8	67	50	54
30/08/2021	15:47	9,1	6,8	8,0	67	50	57
31/08/2021	09:49	9,1	6,8	8,0	67	50	58
31/08/2021	15:40	9,1	6,8	8,0	67	50	60
01/09/2021	09:48	9,1	6,8	7,9	67	50	56
01/09/2021	15:58	9,1	6,8	7,7	67	50	58
02/09/2021	09:53	9,1	6,8	8,0	67	50	59
02/09/2021	15:57	9,1	6,8	7,5	67	50	56
03/09/2021	09:50	9,1	6,8	7,7	67	50	54
03/09/2021	15:45	9,1	6,8	7,5	67	50	56
06/09/2021	09:47	9,1	6,8	7,9	67	50	55
06/09/2021	15:44	9,1	6,8	7,9	67	50	55
07/09/2021	09:49	9,1	6,8	7,8	67	50	54
07/09/2021	15:41	9,1	6,8	8,1	67	50	54
08/09/2021	09:51	8,3	7,6	7,8	60	53	57
08/09/2021	16:10	8,3	7,4	7,5	61	53	56
09/09/2021	19:48	8,3	7,4	7,6	61	53	57
09/09/2021	15:53	8,3	7,4	7,5	61	53	56
10/09/2021	09:51	8,3	7,4	7,9	61	53	59
10/09/2021	15:43	8,3	7,4	7,9	61	53	60
13/09/2021	09:49	8,4	7,4	7,8	61	52	53
13/09/2021	16:16	8,4	7,4	7,6	61	52	54
14/09/2021	09:55	8,4	7,4	7,8	61	52	59
14/09/2021	15:47	8,4	7,4	7,9	61	52	58
15/09/2021	09:50	8,4	7,4	7,8	64	52	57
15/09/2021	15:51	8,5	7,4	8,3	66	52	55
16/09/2021	09:49	9,6	7,4	8,1	66	50	56
16/09/2021	15:40	9,6	7,4	8,5	66	50	55
17/09/2021	10:31	9,6	7,4	8,1	66	50	59
17/09/2021							
20/09/2021	09:56	9,6	7,3	7,6	66	50	60
20/09/2021	15:55	9,6	7,3	8,0	66	50	60
21/09/2021	09:58	9,6	7,3	7,8	66	50	62
21/09/2021	15:49	9,6	7,3	7,6	66	50	57
22/09/2021	09:53	9,6	7,3	7,8	66	50	58
22/09/2021	15:59	9,6	7,3	7,5	66	50	55

*

Tabela III. 5 - Registo da temperatura e humidade relativa no Frigorífico (23 setembro a 1 outubro).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
23/09/2021	09:53	9,6	7,3	7,8	66	50	57
23/09/2021	16:13	9,6	7,3	7,8	66	50	55
24/09/2021	09:55	8,2	7,6	7,9	61	55	59
24/09/2021	15:51	8,2	7,6	7,7	61	55	55
27/09/2021	10:03	8,2	7,3	7,6	63	54	61
27/09/2021	15:57	8,2	7,3	7,6	63	54	60
28/09/2021	09:56	8,2	7,3	7,5	63	54	59
28/09/2021	15:59	8,2	7,3	7,9	63	54	62
29/09/2021	09:55	8,2	7,2	7,4	64	54	60
29/09/2021	16:09	8,2	7,2	7,8	64	54	61
30/09/2021	09:48	8,2	7,2	7,4	66	54	59
30/09/2021	15:50	8,2	7,2	7,8	66	54	59
01/10/2021	19:50	8,9	7,2	7,6	66	53	59
01/10/2021	15:53	8,9	7,2	7,7	66	53	58

* Reset no termo-higrómetro *HAMA TH50*

Os valores registados relativos à sala de amostras estão nas Tabelas III. 6, III. 7, III. 8, III. 9 e III. 10.

Tabela III. 6 - Registo da temperatura e humidade relativa na sala de amostras (7 junho a 22 junho).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
07/06/2021	12:10	19,3	17,7	19,3	66	61	66
07/06/2021	16:31	20,9	17,7	20,9	66	60	62
08/06/2021	10:40	19,4	17,8	18,8	62	58	59
08/06/2021	16:04	21,2	17,8	21,2	62	51	51
09/06/2021	09:48	20,0	18,8	19,4	57	49	53
09/06/2021	16:44	22,8	18,8	22,7	57	49	52
11/06/2021	10:25	20,8	19,4	19,5	70	62	70
11/06/2021	16:09	20,8	19,4	20,6	70	62	70
14/06/2021	09:52	22,2	21,1	21,6	67	61	67
14/06/2021	15:40	23,7	21,1	23,7	69	61	63
15/06/2021	09:49	22,7	21,3	21,7	68	60	68
15/06/2021	15:35	24,4	21,3	24,3	69	60	64
16/06/2021	09:55	23,5	21,9	21,9	68	60	68
16/06/2021	15:44	23,5	21,8	22,1	68	60	61
17/06/2021	09:47	21,7	20,6	20,6	70	60	70
17/06/2021	16:40	21,7	20,1	20,1	72	60	71
18/06/2021	09:50	19,8	18,6	18,6	68	64	68
18/06/2021	15:52	19,8	18,6	19,4	69	63	64
21/06/2021	09:52	18,8	18,3	18,4	73	68	73
21/06/2021	15:49	19,3	18,3	19,3	74	68	71
22/06/2021	10:03	19,2	18,3	18,4	71	68	68
22/06/2021	15:43	19,6	18,3	19,6	71	63	65

Tabela III. 7 - Registo da temperatura e humidade relativa na sala de amostras (23 junho a 21 julho).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
23/06/2021	09:52	19,2	18,1	18,4	66	64	65
23/06/2021	15:48	20,8	18,1	20,7	66	61	61
24/06/2021	09:42	20,0	18,9	19,7	61	54	54
24/06/2021	15:39	23,2	18,9	23,2	61	43	50
25/06/2021	09:52	22,8	21,6	22,8	51	43	43
25/06/2021	15:47	25,0	21,6	25,0	52	41	50
28/06/2021	09:44	20,5	19,1	19,1	55	51	54
28/06/2021	15:49	20,7	19,1	20,7	55	51	52
29/06/2021	09:50	20,0	18,7	18,7	58	56	57
29/06/2021	15:47	20,1	18,7	20,0	58	51	51
30/06/2021	09:48	19,5	18,4	18,5	61	56	61
30/06/2021	15:51	20,6	18,4	20,6	62	56	61
01/07/2021	10:04	19,8	18,5	19,0	64	59	63
01/07/2021	15:45	21,7	18,5	21,7	64	56	58
02/07/2021	10:29	21,0	19,8	21,0	59	49	59
02/07/2021	17:04	22,9	19,8	22,8	60	49	59
05/07/2021	09:49	22,0	21,3	21,3	75	67	75
05/07/2021	15:34	22,0	21,3	21,8	75	67	69
06/07/2021	09:52	21,8	21,0	21,0	76	70	70
06/07/2021	15:51	21,8	20,9	21,1	76	57	57
07/07/2021	09:46	20,9	19,7	19,8	64	59	64
07/07/2021	15:47	20,9	19,7	20,9	64	54	54
08/07/2021	09:53	20,5	19,3	19,5	61	59	61
08/07/2021	15:48	21,7	19,3	21,7	62	57	58
09/07/2021	09:48	20,7	19,4	19,8	64	56	63
09/07/2021	15:48	23,3	19,4	2,3	65	56	60
12/07/2021	09:53	23,6	21,5	21,6	53	50	50
12/07/2021	15:47	23,6	21,5	22,2	53	44	47
13/07/2021	10:36	21,8	20,1	20,3	55	51	52
13/07/2021	15:50	21,8	20,1	21,6	55	48	48
14/07/2021	09:50	21,0	19,9	20,1	62	54	62
14/07/2021	15:50	23,7	19,9	23,7	64	54	59
15/07/2021	09:50	23,7	22,4	23,7	52	38	38
15/07/2021	15:58	25,8	22,4	25,8	52	36	40
16/07/2021	09:48	25,2	24,2	24,8	42	36	40
16/07/2021	15:50	27,2	24,2	27,2	50	36	44
19/07/2021	09:53	22,9	21,1	21,1	61	56	61
19/07/2021	16:06	22,9	21,0	21,1	66	56	65
20/07/2021	10:05	20,6	19,8	19,8	65	64	65
20/07/2021	15:49	21,9	19,8	21,7	66	62	62
21/07/2021	09:49	21,1	19,9	19,9	65	64	65
21/07/2021	15:50	22,1	19,9	22,1	65	61	61

Tabela III. 8 - Registo da temperatura e humidade relativa na sala de amostras (22 julho a 19 agosto).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
22/07/2021	09:48	21,4	20,3	20,3	66	63	66
22/07/2021	15:43	22,5	20,3	22,5	67	60	60
23/07/2021	09:45	21,8	21,0	21,1	71	63	71
23/07/2021	15:56	22,6	21,0	22,5	71	63	65
26/07/2021	09:58	21,6	21,0	21,0	79	77	77
26/07/2021	15:49	22,7	21,0	22,7	79	67	67
27/07/2021	09:50	22,0	20,8	20,9	70	67	70
27/07/2021	16:06	23,1	20,8	23,0	70	61	61
28/07/2021	09:50	22,1	20,9	21,0	70	65	70
28/07/2021	15:46	23,0	20,9	23,0	70	65	65
29/07/2021							
29/07/2021	15:42	22,5	20,7	22,5	68	62	62
30/07/2021	09:47	21,6	20,3	20,3	72	62	72
30/07/2021	15:42	21,8	20,3	21,8	74	62	68
02/08/2021	09:49	21,3	20,8	20,8	80	76	80
02/08/2021	15:52	21,8	20,7	21,8	80	76	76
03/08/2021	09:49	21,1	20,1	20,1	70	69	70
03/08/2021	16:25	22,6	20,1	22,5	71	61	61
04/08/2021	09:55	21,8	21,2	21,2	78	68	78
04/08/2021	15:46	23,1	21,2	23,1	80	68	73
05/08/2021	09:53	22,1	21,0	21,1	73	70	72
05/08/2021	15:52	23,4	21,4	23,4	73	67	70
06/08/2021	09:55	22,6	21,4	21,5	73	62	62
06/08/2021	15:50	23,2	20,1	23,2	73	56	56
09/08/2021	10:05	21,4	20,1	20,1	65	59	65
09/08/2021	15:48	22,4	20,2	22,3	66	59	63
10/08/2021	12:19	21,9	20,2	21,9	69	63	65
10/08/2021	15:56	23,2	20,9	23,2	69	57	60
11/08/2021	09:47	22,1	20,9	21,0	74	66	74
11/08/2021	15:48	23,4	20,9	23,3	75	66	70
12/08/2021	09:50	22,2	20,9	21,1	70	67	70
12/08/2021	15:50	24,1	20,9	24,0	70	57	57
13/08/2021	09:50	23,1	21,8	22,0	71	58	71
13/08/2021	15:51	24,9	21,8	24,8	71	58	67
16/08/2021	09:54	23,6	21,8	21,8	64	59	60
16/08/2021	15:48	24,5	21,8	24,5	64	51	51
17/08/2021	09:59	23,2	21,4	21,5	62	57	62
17/08/2021	16:02	24,4	21,4	24,2	64	50	50
18/08/2021	09:59	22,9	21,1	21,2	60	57	60
18/08/2021	15:53	22,9	21,1	22,5	61	49	49
19/08/2021	10:10	21,8	20,2	20,2	65	61	64
19/08/2021	16:13	21,8	20,2	21,7	65	57	58

Tabela III. 9 - Registo da temperatura e humidade relativa na sala de amostras (20 agosto a 17 setembro).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
20/08/2021	09:58	21,1	19,7	19,9	66	63	66
20/08/2021	15:47	22,9	19,7	22,9	68	63	64
23/08/2021	10:08	22,6	21,4	21,6	71	66	71
23/08/2021	15:53	23,8	21,4	23,7	73	66	71
24/08/2021	09:51	22,8	22,0	22,1	76	69	76
24/08/2021	15:59	23,6	22,0	23,6	76	69	73
25/08/2021	16:54	23,1	22,2	22,2	73	72	72
25/08/2021	15:58	23,1	22,1	22,5	74	71	71
26/08/2021	10:01	22,1	21,4	21,5	71	68	70
26/08/2021	15:49	23,5	21,4	23,5	71	63	63
27/08/2021	09:43	22,7	21,6	21,6	63	60	63
27/08/2021	15:55	23,2	21,6	23,1	64	59	59
30/08/2021	09:48	22,8	22,2	22,3	75	70	75
30/08/2021	15:47	23,8	22,2	23,8	75	64	64
31/08/2021	09:49	23,2	22,4	22,5	75	74	74
31/08/2021	15:39	24,1	22,4	24,1	75	67	67
01/09/2021	09:49	23,5	22,5	22,5	73	67	73
01/09/2021	15:58	23,5	22,5	23,5	73	67	69
02/09/2021	09:53	22,8	21,9	21,9	73	70	73
02/09/2021	15:57	23,2	21,9	23,2	74	66	66
03/09/2021	09:51	22,6	21,7	21,7	75	72	75
03/09/2021	15:46	23,5	21,7	23,5	75	66	66
06/09/2021	09:47	23,4	22,6	22,6	74	60	74
06/09/2021	15:45	23,4	22,6	23,5	74	60	72
07/09/2021	09:50	23,2	22,7	22,7	82	74	82
07/09/2021	15:42	23,2	22,7	22,8	84	74	84
08/09/2021	09:49	22,6	22,0	22,0	81	80	81
08/09/2021	16:08	22,8	21,9	22,6	81	76	78
09/09/2021	09:46	22,4	21,8	21,8	82	80	81
09/09/2021	15:54	22,8	21,8	22,7	82	72	72
10/09/2021	09:51	22,5	21,8	22,0	80	76	79
10/09/2021	15:43	23,7	21,8	23,7	80	66	67
13/09/2021	09:48	23,1	22,5	22,5	81	74	81
13/09/2021	16:16	23,3	22,3	23,3	81	74	78
14/09/2021	09:55	22,8	22,1	22,1	82	80	80
14/09/2021	15:48	22,8	22,0	22,4	82	73	73
15/09/2021	09:51	22,2	21,4	21,4	78	73	78
15/09/2021	15:52	22,2	21,4	21,8	82	73	81
16/09/2021	09:49	21,7	21,2	21,3	80	79	79
16/09/2021	15:43	23,2	21,2	23,1	80	69	71
17/09/2021	10:32	22,0	20,8	20,9	75	70	74
17/09/2021							

Tabela III. 10 - Registo da temperatura e humidade relativa na sala de amostras (20 setembro a 1 outubro).

Data	Hora	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T (°C)	H _{máx} (%)	H _{min} (%)	H (%)
20/09/2021	09:56	20,4	19,4	19,4	71	64	71
20/09/2021	15:49	23,0	21,3	23,5	75	70	71
21/09/2021	09:57	23,7	19,8	19,9	60	44	44
21/09/2021	15:49	22,5	19,8	22,5	60	39	39
22/09/2021	09:53	21,7	20,8	20,8	46	42	43
22/09/2021	15:57	22,9	20,8	22,9	47	39	39
23/09/2021	09:54	22,2	20,8	20,8	61	46	61
23/09/2021	16:14	22,2	20,7	21,8	63	46	54
24/09/2021	09:55	21,5	20,4	20,5	68	62	68
24/09/2021	15:51	21,6	20,4	21,6	71	62	63
27/09/2021	10:04	20,0	19,3	19,4	79	72	79
27/09/2021	15:58	21,3	19,3	21,3	79	70	70
28/09/2021	09:56	20,6	19,4	19,4	78	64	65
28/09/2021	15:59	20,6	19,4	19,9	78	57	58
29/09/2021	09:53	19,6	18,4	18,5	62	60	61
29/09/2021	16:09	21,0	18,4	20,9	62	52	53
30/09/2021	09:48	20,0	18,8	19,1	69	65	69
30/09/2021	15:52	21,6	18,8	21,6	69	60	64
01/10/2021	09:50	20,3	19,0	19,0	69	54	69
01/10/2021	15:56	20,6	19,0	20,6	70	54	68

A temperatura média de armazenamento no frigorífico foi de 7,7°C e na sala de amostras foi de 21,5°C.

Anexo IV – Resultados Obtidos nos Ensaio de Microscopia Ótica e no Primeiro Ensaio do Efeito da Velocidade de Rotação

Neste anexo, estão presentes resultados dos procedimentos experimentais da microscopia ótica e do primeiro ensaio do efeito da velocidade de rotação.

Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi realizada com o objetivo de caracterizar os produtos-alvo quanto ao tipo de solução. Para tal, efetuou-se o método descrito no Capítulo 3.2.2.

A partir dos resultados obtidos, não se observam indícios de duas ou mais fases distintas. No entanto, pensa-se que o procedimento experimental não tenha sido o mais correto.

Como alternativa, poder-se-ia realizar a microscopia ótica com uma menor ampliação ou, segundo Hu et al., 2016 [29], combinar outras técnicas como a adição de corantes para facilitar a distinção das diferentes fases.

Primeiro ensaio do efeito da velocidade de rotação

Cálculo da Repetibilidade:

Primeiro, efetuaram-se dez medições da viscosidade, as quais se apresentam na Tabela IV. 1.

Tabela IV. 1 - Medições para a determinação da repetibilidade do viscosímetro *Brookfield* antes da primeira reparação.

η (cP)	T (°C)	Binário (%)
2030,4	17,6	84,6
2044,8	17,6	85,2
2056,8	17,6	85,7
2059,2	17,6	85,8
2073,6	17,6	86,4
2061,6	17,6	85,9
2054,4	17,7	85,6
2049,6	17,7	85,4
2044,8	17,7	85,2
2042,4	17,7	85,1

A Tabela IV. 2 contém a média e o desvio-padrão das dez medições.

Tabela IV. 2 - Média, desvio-padrão e número de medições efetuadas antes da primeira reparação.

Média	2051,76 cP
Desvio-padrão, S_w	12,05 cP
Nº medições, n	10

De seguida, a Tabela IV. 3 apresenta a variância da repetibilidade (S_r^2), o limite da repetibilidade (r) e o coeficiente da variação de repetibilidade (CV_r), bem como as fórmulas respetivas.

Tabela IV. 3 - Variância, limite e coeficiente da variação da repetibilidade antes da primeira reparação.

	Fórmula	Resultado
S_r^2	$S_r^2 = \frac{(n-1) \times S_w^2}{(n-1)}$	145,22 cP
r	$r = 2,8 \sqrt{S_r^2}$	33,74 cP
CV_r	$CV_r = \frac{S_r}{\bar{\eta}} \times 100$	0,59%

Antes da primeira avaria do viscosímetro Brookfield, um ensaio foi realizado para analisar e caracterizar o comportamento reológico dos produtos. As medições da viscosidade foram efetuadas sem *guard leg*.

Resultados do produto **CG02/21**:

Na Figura IV. 1 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP61.

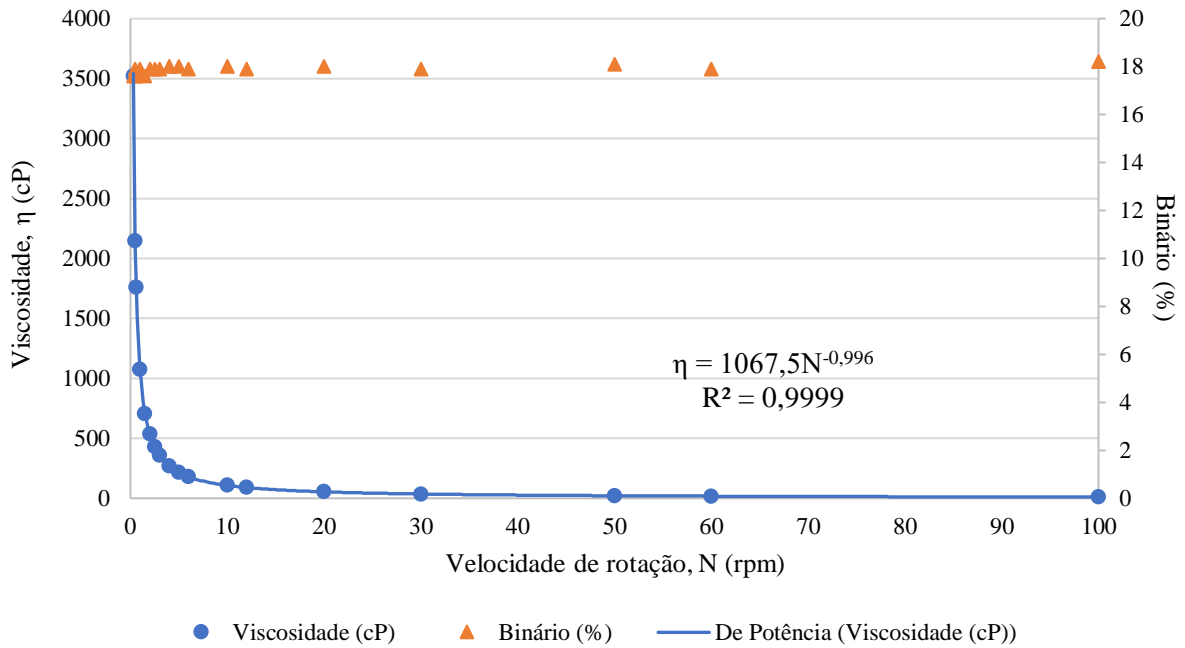


Figura IV. 1 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP61 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,9°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 2 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP62.

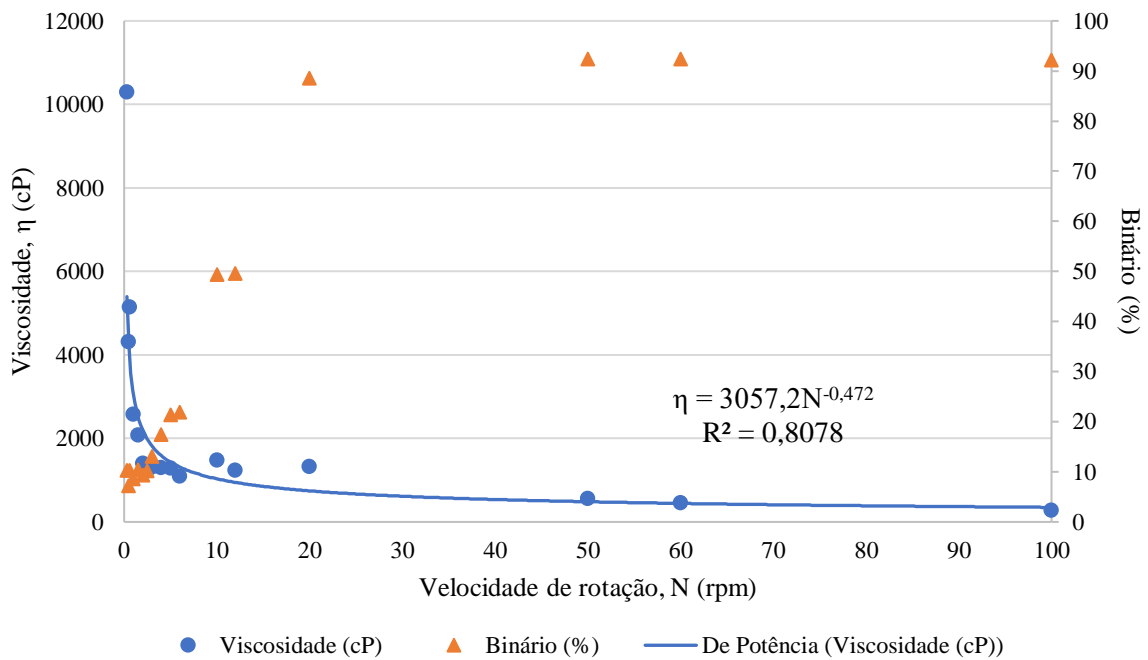


Figura IV. 2 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP62 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,4°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 3 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP63.

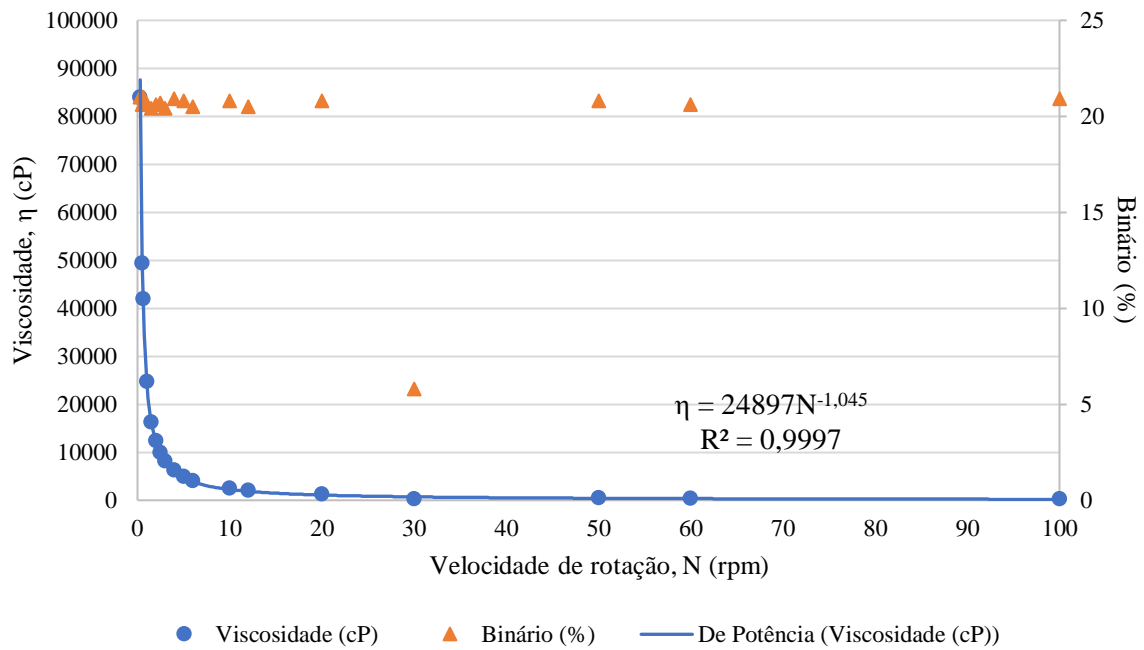


Figura IV. 3 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP63 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,0°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 4 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP64.

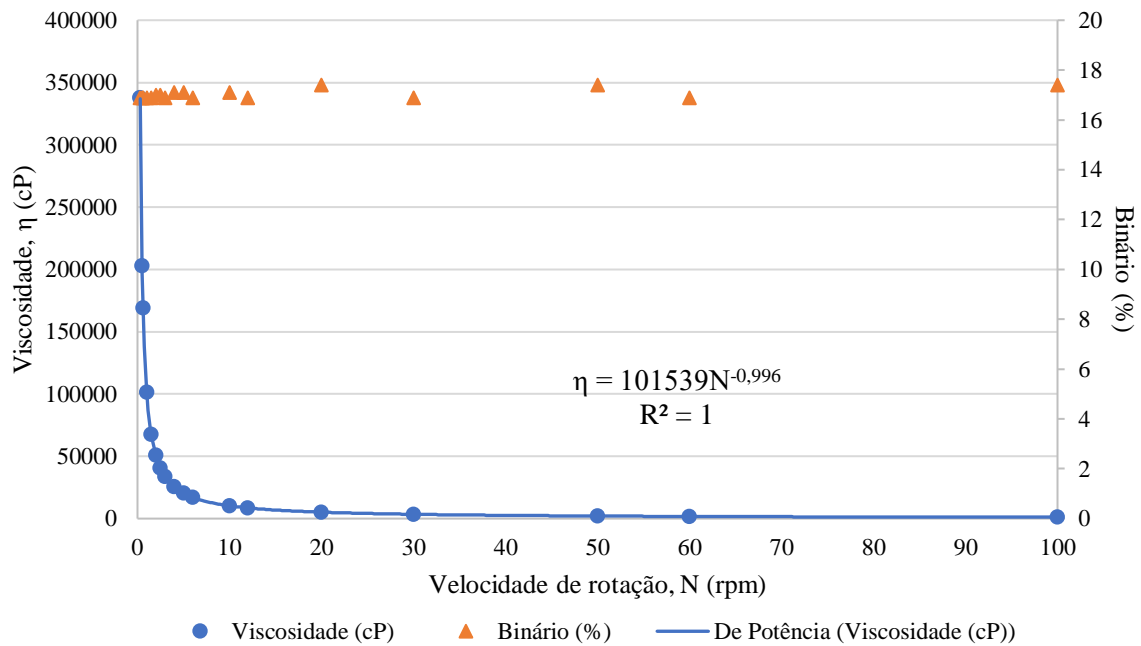


Figura IV. 4 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG02/21, com a haste SP64 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,7°C (1º ensaio).

Na Tabela IV. 4 encontram-se as constantes a e n e o respetivo comportamento reológico obtido para cada haste.

Tabela IV. 4 - Constantes a e n e comportamento reológico do produto CG02/21, para cada haste (1º ensaio).

Haste	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP61	1067,5	0,004	não Newtoniano Pseudoplástico
SP62	3057,2	0,528	não Newtoniano Pseudoplástico
SP63	24897	-0,045	não Newtoniano Pseudoplástico
SP64	101539	0,004	não Newtoniano Pseudoplástico

Resultados do produto **CG06/21**:

Na Figura IV. 5 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP61.

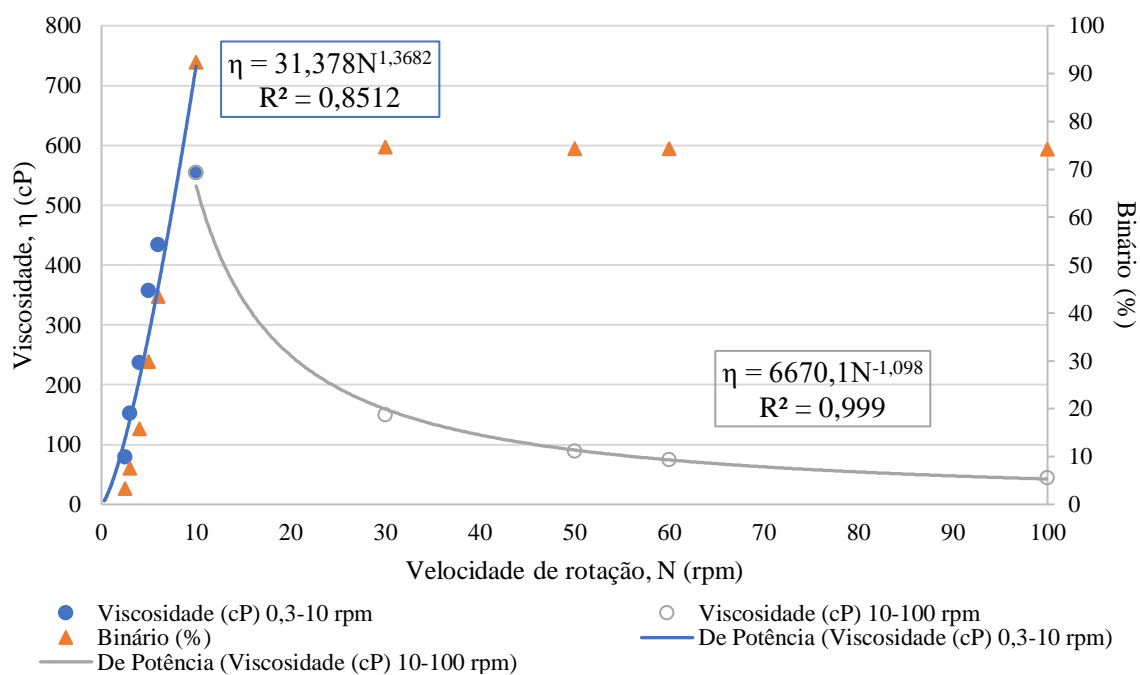


Figura IV. 5 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP61 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,7°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 6 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP62.

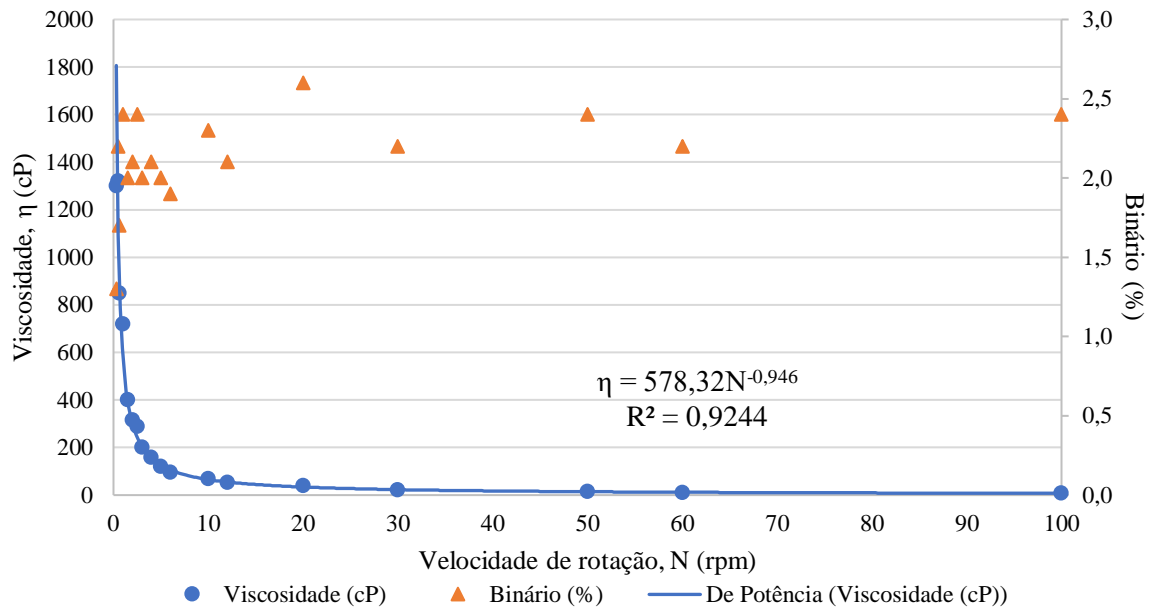


Figura IV. 6 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP62 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 18,7°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 7 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP63.

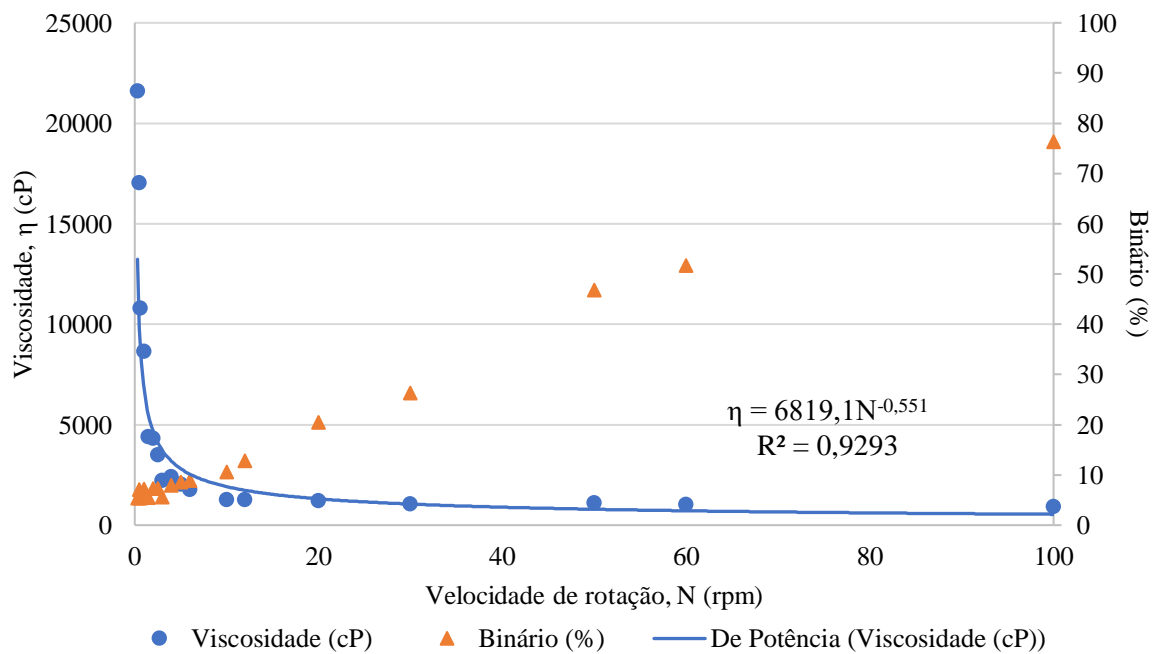


Figura IV. 7 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP63 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 21,4°C (1º ensaio).

Na Figura IV. 8 apresentam-se os resultados obtidos com a haste SP64.

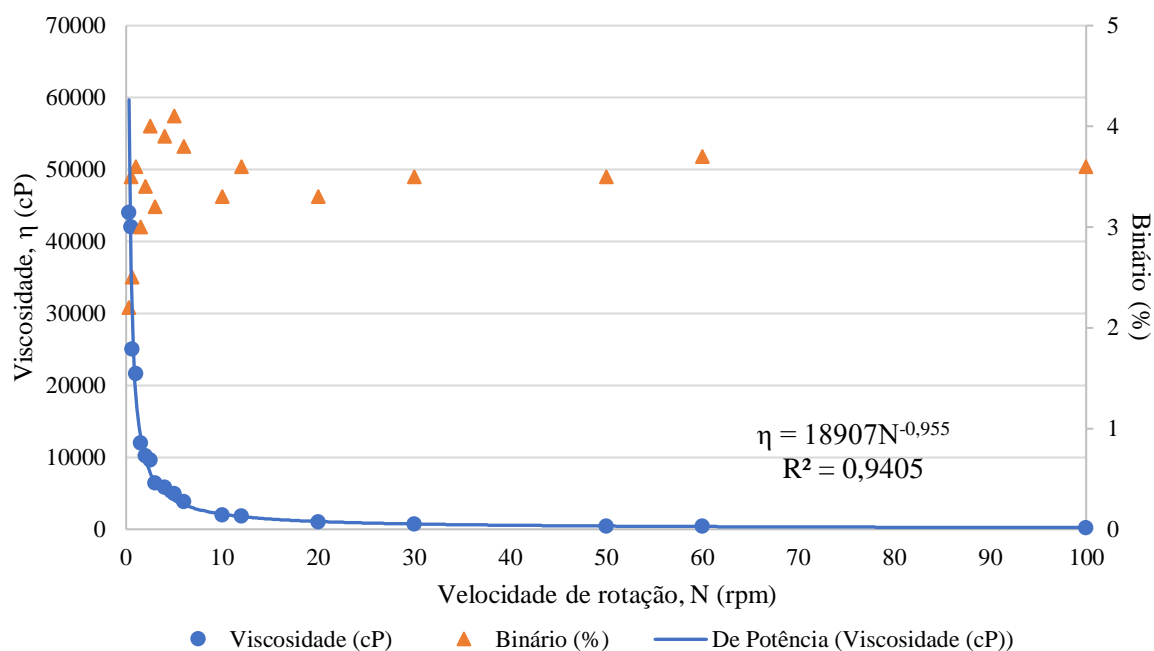


Figura IV. 8 - Representação gráfica do comportamento reológico de CG06/21, com a haste SP64 (sem *guard leg*) e a uma temperatura média de 19,1°C (1º ensaio).

Na Tabela IV. 5 encontram-se as constantes a e n e o respectivo comportamento reológico obtido para cada haste.

Tabela IV. 5 - Constantes a e n e comportamento reológico do produto CG06/21, para cada haste (1º ensaio).

Haste	Velocidades de rotação (rpm)	a (mPa.s.min ⁿ⁻¹)	n	Comportamento reológico
SP61	0,3 – 10	31,378	2,3682	não Newtoniano Dilatante
	10 – 100	6670,1	-0,098	não Newtoniano Pseudoplástico
SP62	0,3 – 100	578,32	0,054	não Newtoniano Pseudoplástico
SP63	0,3 – 100	6819,1	0,449	não Newtoniano Pseudoplástico
SP64	0,3 – 100	18907	0,045	não Newtoniano Pseudoplástico

Em suma, a partir deste primeiro ensaio, conclui-se que os produtos são fluídos não Newtonianos pseudoplásticos. No entanto, sabendo que o viscosímetro rotativo não estava a funcionar corretamente, comprovado com o comportamento irregular do binário, estes resultados foram considerados não fiáveis.

Anexo V – Resultados do Diagrama de Pareto, do Efeito da Velocidade de Rotação, do Efeito da Temperatura e dos Ensaio da Estabilidade

Neste anexo estão tabelas e gráficos que complementam os resultados apresentados no Capítulo 4.

Tabelas para os Diagramas de Pareto

Os dados para a elaboração do Diagrama de Pareto relativo às ocorrências de não conformidade estão apresentados na Tabela V. 1.

Tabela V. 1 - Dados para elaboração do Diagrama de Pareto relativo às não conformidades.

Produto	Peso (%)	Peso acum (%)	fa	Fa	fr (%)	Fr (%)
CG06/21	12,50	12,50	25	25	32,05	32,05
CG02/21	12,50	25,00	16	41	20,51	52,56
CG07/21	12,50	37,50	10	51	12,82	65,38
CG08/21	12,50	50,00	9	60	11,54	76,92
CG01/21	12,50	62,50	6	66	7,69	84,62
CG03/21	12,50	75,00	6	72	7,69	92,31
CG05/21	12,50	87,50	3	75	3,85	96,15
CG04/21	12,50	100,00	3	78	3,85	100,00

Os dados para a elaboração do Diagrama de Pareto relativo às produções dos produtos viscosos apresentam-se na Tabela V. 2.

Tabela V. 2 - Dados para elaboração do Diagrama de Pareto relativo às produções.

Produto	Peso (%)	Peso acum (%)	fa	Fa	fr (%)	Fr (%)
CG06/21	12,5	12,5	60	60	37,27	37,27
CG02/21	12,5	25,0	29	89	18,01	55,28
CG01/21	12,5	62,5	17	106	10,56	65,84
CG03/21	12,5	75,0	14	120	8,70	74,53
CG07/21	12,5	37,5	13	133	8,07	82,61
CG08/21	12,5	50,0	11	144	6,83	89,44
CG05/21	12,5	87,5	11	155	6,83	96,27
CG04/21	12,5	100,0	6	161	3,73	100,00

Tabelas para a Determinação das Temperaturas a utilizar nos Estudos

Os valores das temperaturas diárias mínima, média e máxima estão apresentados nas seguintes tabelas e os meses estão divididos por estações do ano: o inverno, constituído por dezembro, janeiro e fevereiro, encontra-se na Tabela V. 3; a primavera, consistindo em março, abril e maio, apresenta-se na Tabela V. 4; o verão, que engloba o junho, julho e agosto, está na Tabela V. 5; e o outono, contendo o setembro, outubro e novembro, apresenta-se na Tabela V. 6. Os dados foram recolhidos do serviço meteológico Técnico do Instituto Superior Técnico [38].

Tabela V. 3 - Temperaturas diárias mínima, média e máxima, no inverno, em Lisboa [38].

Dia	Dezembro			Janeiro			Fevereiro		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
1	11,1	14,1	18,1	5,7	9,1	12,8	13,8	14,4	15,8
2	10,8	13,7	18,0	6,8	9,1	11,1	10,8	15,2	19,8
3	8,5	11,6	15,8	10,0	12,5	17,1	11,8	15,8	21,0
4	5,5	9,4	13,4	8,8	11,8	14,6	10,1	13,1	16,2
5	5,3	8,3	11,4	6,6	9,7	12,9	10,7	13,9	19,8
6	8,4	10,6	12,4	5,5	9,8	13,6	10,1	13,3	17,8
7	11,8	13,2	14,7	6,6	9,6	14,0	10,4	13,4	17,7
8	11,3	12,8	14,2	7,8	11,3	15,4	11,6	13,0	15,2
9	10,6	12,8	15,4	11,0	13,0	15,3	10,6	13,0	16,5
10	13,4	15,0	15,9	8,8	10,7	13,8	11,3	13,5	17,1
11	14,1	14,9	16,0	7,2	10,3	13,8	11,6	12,9	16,9
12	14,1	15,3	17,3	4,4	9,3	13,9	11,5	12,8	14,6
13	13,5	14,2	14,8	4,2	8,9	13,4	12,0	13,3	16,4
14	11,9	13,6	16,6	8,8	12,2	14,7	9,3	12,7	17,3
15	11,2	13,2	15,4		14,8	16,0	10,2	13,7	17,9
16	10,8	12,4	14,8		14,0	15,6	11,1	13,7	15,6
17	9,8	12,6	16,7	11,5	13,0	15,4	10,0	13,5	16,1
18	7,5	11,5	14,2	12,1	14,1	16,1	9,2	10,9	13,7
19	11,8	13,6	17,0	9,2	12,6	15,7	7,5	13,1	18,5
20	11,2	13,4	15,9	6,2	8,1	11,2	8,4	13,1	17,9
21	12,1	13,7	17,8	6,3	9,0	12,8	10,1	15,0	20,6
22	9,1	11,6	15,6	7,9	8,8	10,7	11,4	16,2	11,4
23	10,4	12,4	15,4	6,7	8,9	12,7	11,6	16,9	22,7
24	8,5	10,3	12,4	7,8	9,7	12,2	10,8	15,4	20,4
25	6,3	9,5	13,4	8,6	10,5	13,8	10,1	12,5	15,8
26	5,7	7,9	10,8	9,0	12,0	15,5	10,2	11,9	15,0
27	4,3	9,4	12,6	11,8	13,4	14,5	10,2	13,6	18,1
28	9,1	11,1	13,2	13,2	14,0	15,4	8,9	12,6	18,9
29	8,1	9,7	11,8	12,8	13,7	14,9	12,8	14,1	17,0
30	7,2	9,7	13,4	12,4	13,4	15,3			
31	8,3	8,9	9,7	13,9	14,4	14,9			

Tabela V. 4 - Temperaturas diárias mínima, média e máxima, na primavera, em Lisboa [38].

Dia	Março			Abril			Maio (2019)		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
1	13,2	14,1	14,8	6,5	9,0	12,1	12,3	15,4	20,5
2	11,9	13,7	15,2	7,2	12,2	17,4	12,9	18,9	28,6
3	11,9	14,2	17,1	9,5	14,0	18,6	14,9	20,7	26,4
4	13,9	15,1	17,6	11,2	13,9	17,2	13,9	18,8	26,4
5	11,6	13,4	15,2	13,2	14,8	16,7	12,6	16,9	20,9
6	10,6	12,3	14,9	12,8	14,1	15,3	12,8	15,2	18,7
7	9,6	12,9	17,6	13,6	15,4	18,2	14,1	15,1	16,5
8	9,4	12,6	17,9	12,4	14,8	18,4	13,2	14,6	16,2
9	10,5	13,5	18,1	13,4	14,7	16,2	13,4	15,2	17,3
10	10,5	15,6	22,8	13,1	15,8	20,4	13,5	16,2	19,8
11	12,4	18,2	25,5	12,2	14,7	19,4	12,6	18,8	26,5
12	11,7	15,5	19,8	11,9	15,0	20,3	18,0	24,7	31,8
13	10,7	12,4	15,6	10,9	12,6	16,0	20,2	25,8	32,9
14	11,4	15,2	22,3	10,7	13,5	18,8	18,4	23,6	28,8
15	9,3	12,4	16,5	10,9	13,1	15,4	14,1	20,8	27,9
16	8,9	10,9	13,3	11,7	14,1	16,7	12,8	14,7	18,4
17	9,4	12,9	16,5	12,8	14,7	17,1	12,2	13,9	17,0
18	13,4	17,0	21,7	11,1	14,8	19,5	11,8	13,9	16,8
19	12,5	15,4	20,5	11,9	14,0	17,3	12,6	15,4	20,0
20	10,4	11,9	13,4	10,8	12,9	14,8	11,8	15,4	19,4
21	9,2	11,5	16,4	9,7	13,2	17,0	14,7	16,9	21,8
22	8,6	12,2	18,3	11,9	13,9	17,6	13,8	17,4	22,8
23	11,1	14,0	18,5	11,8	14,9	20,5	13,6	16,6	21,7
24	11,0	15,0	19,2	12,5	15,3	20,7	13,8	16,7	20,4
25	11,1	14,6	21,1	12,6	14,3	17,6	15,4	20,0	26,2
26	10,4	12,4	15,4	11,9	14,0	17,1	16,9	21,2	28,1
27	9,9	12,3	17,2	11,8	13,9	17,2	14,3	17,2	21,7
28	8,9	12,4	16,8	11,7	14,4	17,9	13,9	19,5	26,4
29	10,3	13,2	17,1	12,9	14,5	17,4	19,2	24,1	30,1
30	7,5	11,1	12,7	13,5	15,4	18,1	21,2	26,4	32,6
31	6,0	8,4	11,7				18,8	25,1	32,9

Tabela V. 5 - Temperaturas diárias mínima, média e máxima, no verão, em Lisboa [38].

Dia	Junho (2019)			Julho (2019)			Agosto (2019)		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
1	19,7	24,9	30,2	15,7	17,9	21,3	16,1	19,2	25,3
2	18,4	25,0	32,8	16,1	18,2	20,9	16,4	19,1	24,3
3	14,8	18,9	24,7	15,9	18,1	21,9	16,3	19,8	25,0
4	14,3	16,8	19,4	16,0	17,5	19,9	16,7	19,2	23,7
5	13,3	15,3	18,5	15,8	18,1	21,0	16,0	20,1	25,6
6	13,1	14,7	17,6	16,7	18,5	21,6	18,3	20,6	24,1
7	12,6	15,1	18,9	16,7	18,8	21,9	18,6	20,1	23,1
8	12,1	15,1	20,4	16,1	18,6	22,0			
9	12,6	16,1	20,2	17,2	20,3	27,2	16,7	20,3	22,8
10	13,3	16,0	20,5	18,0	23,3	32,5	16,9	19,4	24,8
11	13,4	16,0	19,9	20,5	27,0	34,7	16,1	18,4	22,2
12	12,7	15,5	19,8	17,6	21,3	25,8	15,1	18,6	23,8
13	12,5	14,9	18,3	17,2	19,4	22,9	16,0	19,4	25,4
14	12,7	15,1	18,1	17,3	19,4	23,7	16,2	21,2	28,0
15	13,2	16,1	20,9	16,9	18,7	21,7	18,3	22,7	29,6
16	12,9	16,4	23,5	16,5	17,8	21,8	17,2	20,7	26,6
17	12,5	15,8	19,9	15,9	17,5	20,4	17,5	21,2	29,6
18	15,0	17,3	19,7	15,6	19,7	26,2	16,3	20,5	24,9
19	15,8	18,1	21,1	16,6	19,7	25,0	15,5	18,1	22,7
20	14,6	16,7	20,1	16,4	19,8	26,7	15,6	20,4	27,8
21	14,1	17,3	21,9	16,4	20,6	27,9	18,4	23,7	30,4
22	13,7	17,7	22,3	17,1	21,8	30,4	20,4	25,9	33,2
23	16,6	17,2	17,9	16,7	21,0	28,2	21,6	26,0	33,6
24	15,8	17,9	22,6	16,7	21,7	29,6	16,7	23,5	30,1
25	16,3	19,1	24,4	17,9	20,1	23,7	16,1	19,1	26,3
26	16,1	18,1	22,8	17,2	18,9	21,9	16,6	20,4	27,2
27	15,6	18,5	21,4	16,7	18,8	21,6	17,2	19,5	22,7
28	15,4	19,7	26,5	16,6	19,4	23,6	16,9	20,1	27,8
29	16,3	19,4	23,9	16,1	19,0	22,2	16,1	21,0	29,7
30	16,0	18,3	22,4	15,3	18,0	22,6	17,4	22,2	30,0
31				15,6	19,3	25,0	16,7	20,0	26,8

Tabela V. 6 - Temperaturas diárias mínima, média e máxima, no outono, em Lisboa [38].

Dia	Setembro (2019)			Outubro (2018)			Novembro		
	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)	T _{min} (°C)	T _m (°C)	T _{máx} (°C)
1	16,7	20,3	27,1	17,2	21,6	28,5			
2	16,5	23,0	30,4	19,1	23,5	30,9	14,7	16,7	19,5
3	20,3	25,8	30,7	19,0	23,9	31,1	12,3	14,0	16,4
4	18,6	25,9	33,9	17,8	22,9	26,7	10,9	11,7	12,9
5	17,5	23,9	33,1	18,0	23,2	31,5	10,9	13,7	18,0
6	20,8	24,9	32,2	17,0	20,0	22,0	12,0	13,7	15,0
7	20,4	24,0	30,0				13,5	15,5	17,9
8	19,7	23,1	27,0				14,6	15,8	17,4
9	15,8	18,6	22,6	15,9	19,5	25,8	13,6	15,5	18,8
10	14,8	16,8	19,8	16,1	17,9	19,9	10,7	13,7	17,4
11	15,7	20,4	26,9	15,9	18,3	20,9	10,6	14,2	17,9
12	19,7	24,7	30,7	16,5	19,0	21,4	12,9	15,9	20,0
13	20,5	25,2	30,4	15,4	19,1	24,1	12,3	14,6	17,0
14	19,4	23,4	29,5				14,2	16,3	17,5
15	19,7	22,4	27,0				14,7	16,9	19,7
16	15,7	18,5	21,6				14,0	16,0	18,7
17	16,4	19,4	24,3	13,1	16,1	20,1	11,6	14,9	19,7
18	17,0	19,0	22,9	12,9	16,1	20,3	12,3	15,8	18,4
19	16,3	18,6	22,9	14,9	18,3	22,1	15,4	18,9	23,2
20	16,6	18,3	21,5	15,3	18,3	22,9	14,7	17,5	20,7
21	16,4	18,2	20,8	14,7	17,3	21,3	12,0	15,0	18,8
22	15,8	17,7	20,7	13,6	18,7	25,9	10,8	14,1	18,2
23	15,5	18,1	21,1	15,8	18,9	24,8	10,5	13,9	18,1
24	16,6	18,7	23,2	15,7	19,6	25,6	9,0	13,2	17,6
25	15,5	17,7	21,3	16,6	19,7	24,1	9,9	12,1	15,3
26	15,4	18,2	23,1	14,2	17,3	22,1	9,0	11,2	14,3
27	15,4	18,6	24,2				8,9	12,0	16,1
28	15,2	18,7	25,4				11,2	12,7	15,0
29	14,1	18,3	25,6				9,0	11,0	12,4
30	17,0	19,5	24,3				9,9	12,4	14,6
31									

Segundo e Terceiro Ensaio do Efeito da Velocidade de Rotação

Cálculo da Repetibilidade depois da primeira reparação do viscosímetro *Brookfield*:

Primeiro, efetuaram-se dez medições da viscosidade, as quais se apresentam na Tabela V. 7.

Tabela V. 7 - Medições para a determinação da repetibilidade do viscosímetro *Brookfield* depois da primeira reparação.

η (cP)	T (°C)	Binário (%)
1255	20,8	52,3
1255	20,8	52,3
1255	20,8	52,3
1252	20,8	52,2
1250	20,8	52,1
1245	20,8	51,9
1240	20,8	51,7
1238	20,8	51,6
1233	20,8	51,4
1231	20,8	51,3

A Tabela V. 8 contém a média e o desvio-padrão das dez medições.

Tabela V. 8 - Média, desvio-padrão e número de medições efetuadas depois da primeira reparação.

Média	1245,4 cP
Desvio-padrão, S_w	9,35 cP
Nº medições, n	10

De seguida, a Tabela V. 9 apresenta a variância da repetibilidade (S_r^2), o limite da repetibilidade (r) e o coeficiente da variação de repetibilidade (CV_r), bem como as fórmulas respetivas.

Tabela V. 9 - Variância, limite e coeficiente da variação da repetibilidade depois da primeira reparação.

	Fórmula	Resultado
S_r^2	$S_r^2 = \frac{(n-1) \times S_w^2}{(n-1)}$	87,38 cP
r	$r = 2,8 \sqrt{S_r^2}$	26,17 cP
CV_r	$CV_r = \frac{S_r}{\bar{\eta}} \times 100$	0,75%

Terceiro ensaio do produto CG02/21:

As seguintes tabelas correspondem aos valores registados de viscosidade, temperatura e binário do produto CG02/21, tal como a média e desvio-padrão da viscosidade e média do binário.

A Tabela V. 10 contém os valores obtidos com a haste SP61. Na Tabela V. 11 encontram-se os resultados com a haste SP62. Na Tabela V. 12 estão representados os resultados com a haste SP63. Por fim, a Tabela V. 13 tem os valores obtidos com a haste SP64.

Tabela V. 10 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG02/21 com a haste SP61 (3º ensaio).

SP61						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	$\bar{\eta}$ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	19,3	2940	2920,00	20,00	14,7	14,60
	19,3	2900			14,5	
	19,3	2920			14,6	
1	19,3	3006	3008,00	3,46	50,1	50,13
	19,3	3006			50,1	
	19,3	3012			50,2	
2,5	19,4	EEEE				
	19,4	EEEE				
	19,4	EEEE				

Tabela V. 11 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG02/21 com a haste SP62 (3º ensaio).

SP62						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	$\bar{\eta}$ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	19,5	2900	2933,33	57,74	2,9	2,9
	19,6	2900			2,9	
	19,6	3000			3,0	
1	19,7	3150	3160,00	17,32	10,5	10,53
	19,7	3150			10,5	
	19,7	3180			10,6	
2,5	19,8	3216	3216,00	0,00	26,8	26,80
	19,8	3216			26,8	
	19,8	3216			26,8	
5	19,9	3228	3230,00	3,46	53,8	53,83
	19,9	3234			53,9	
	19,9	3228			53,8	
10	20,0	EEEE				
	20,0	EEEE				
	20,0	EEEE				

Tabela V. 12 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG02/21 com a haste SP63 (3° ensaio).

SP63						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	η̄(cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	20,0	2400			0,6	
	20,1	2800	2666,67	230,94	0,7	0,67
	20,2	2800			0,7	
1	20,2	2880			2,4	
	20,2	2880	2920,00	69,28	2,4	2,43
	20,2	3000			2,5	
2,5	20,3	3120			6,5	
	20,3	3120	3104,00	27,71	6,5	6,47
	20,3	3072			6,4	
5	20,3	3144			13,1	
	20,3	3120	3120,00	24,00	13	13,00
	20,3	3096			12,9	
10	20,3	3072			25,6	
	20,4	3060	3060,00	12,00	25,5	25,50
	20,4	3048			25,4	
30	20,4	2832			70,8	
	20,4	2820	2824,00	6,93	70,5	70,60
	20,4	2820			70,5	
60	20,4	EEEE				
	20,4	EEEE				
	20,4	EEEE				

Tabela V. 13 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG02/21 com a haste SP64 (3° ensaio).

SP64						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	η̄(cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	20,1	4000			0,2	
	20,2	4000	4000,00	0,00	0,2	0,20
	20,2	4000			0,2	
1	20,3	3000			0,5	
	20,4	3600	3400,00	346,41	0,6	0,57
	20,4	3600			0,6	
2,5	20,5	3600			1,5	
	20,5	3600	3680,00	138,56	1,5	1,53
	20,6	3840			1,6	
5	20,6	3600			3,0	
	20,7	3600	3600,00	0,00	3,0	3,00
	20,7	3600			3,0	
10	20,7	3540			5,9	
	20,7	3480	3520,00	34,64	5,8	5,87
	20,7	3540			5,9	
30	20,8	3400			17,0	
	20,8	3380	3386,67	11,55	16,9	16,93
	20,8	3380			16,9	
60	20,8	3110			31,1	
	20,8	3090	3096,67	11,55	30,9	30,97
	20,8	3090			30,9	
100	20,8	2610			43,5	
	20,9	2604	2604,00	6,00	43,4	43,40
	20,9	2598			43,3	

Terceiro ensaio do produto CG06/21:

As seguintes tabelas correspondem aos valores registados de viscosidade, temperatura e binário do produto CG06/21, tal como a média e desvio-padrão da viscosidade e média do binário.

A Tabela V. 14 contém os valores obtidos com a haste SP61. Na Tabela V. 15 encontram-se os resultados com a haste SP62. Na Tabela V. 16 estão representados os resultados com a haste SP63. Por fim, a Tabela V. 17 tem os valores obtidos com a haste SP64.

Tabela V. 14 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG06/21 com a haste SP61 (3º ensaio).

SP61						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	$\bar{\eta}$ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	22,3	1520			7,6	
	22,3	1480	1480,0	40,00	7,4	7,40
	22,2	1440			7,2	
1	22,2	1530			25,5	
	22,2	1542	1522,0	24,98	25,7	25,37
	22,2	1494			24,9	
2,5	22,3	1524			63,5	
	22,3	1531	1526,3	4,04	63,8	63,60
	22,3	1524			63,5	

Tabela V. 15 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG06/21 com a haste SP62 (3º ensaio).

SP62						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	$\bar{\eta}$ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	22,3	1520			7,6	
	22,3	1480	1533,3	57,74	7,4	1,5
	22,2	1440			7,2	
1	22,2	1530			25,5	
	22,2	1542	1710,0	0,00	25,7	5,7
	22,2	1494			24,9	
2,5	22,3	1524			63,5	
	22,3	1531	1764,0	0,00	63,8	14,7
	22,3	1524			63,5	
5	22,2	1776			29,6	
	22,2	1770	1772,0	3,46	29,5	29,5
	22,2	1770			29,5	
10	22,2	1773			59,1	
	22,3	1773	1772,0	1,73	59,1	59,1
	22,3	1770			59,0	

Tabela V. 16 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG06/21 com a haste SP63 (3° ensaio).

SP63						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	η̄ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	22,3	1520			7,6	
	22,3	1480	1200,0	0,00	7,4	0,3
	22,2	1440			7,2	
1	22,2	1530			25,5	
	22,2	1542	1760,0	69,28	25,7	1,5
	22,2	1494			24,9	
2,5	22,3	1524			63,5	
	22,3	1531	1792,0	27,71	63,8	3,7
	22,3	1524			63,5	
5	22,3	1800			7,5	
	22,2	1824	1808,0	13,86	7,6	7,5
	22,2	1800			7,5	
10	22,2	1824			15,2	
	22,2	1812	1812,0	12,00	15,1	15,1
	22,2	1800			15,0	
30	22,2	1816			45,4	
	22,1	1816	1817,3	2,31	45,4	45,43
	22,1	1820			45,5	
60	22,1	1812			90,6	
	22,1	1810	1810,0	2,00	90,5	90,50
	22,1	1808			90,4	

Tabela V. 17 - Valores de viscosidade, temperatura e binário obtidos para o produto CG06/21 com a haste SP64 (3° ensaio).

SP64						
N(rpm)	T (°C)	η (cP)	η̄ (cP)	Desvio-padrão (cP)	Binário (%)	Binário médio (%)
0,3	22,3	1520			7,6	
	22,3	1480	0,0	0,00	7,4	0,0
	22,2	1440			7,2	
1	22,2	1530			25,5	
	22,2	1542	2000,0	346,41	25,7	0,3
	22,2	1494			24,9	
2,5	22,3	1524			63,5	
	22,3	1531	2000,0	138,56	63,8	0,8
	22,3	1524			63,5	
5	22,2	1920			1,6	
	22,1	2160	2040,0	120,00	1,8	1,7
	22,1	2040			1,7	
10	22,0	2100			3,5	
	22,0	2040	2080,0	34,64	3,4	3,5
	22,0	2100			3,5	
30	22,0	2040			10,2	
	22,0	2040	2040,0	0,00	10,2	10,20
	22,1	2040			10,2	
60	22,1	2040			20,4	
	22,1	2040	2040,0	0,00	20,4	20,40
	22,1	2040			20,4	
100	22,1	2028			33,8	
	22,1	2028	2028,0	0,00	33,8	33,80
	22,1	2028			33,8	

Cálculo da Repetibilidade depois da segunda reparação do viscosímetro *Brookfield*:

Primeiro, efetuaram-se dez medições da viscosidade, as quais se apresentam na Tabela V. 18.

Tabela V. 18 - Medições para a determinação da repetibilidade do viscosímetro *Brookfield* depois da segunda reparação.

η (cP)	T (°C)	Binário (%)
1840	19,2	76,7
1821	19,2	75,9
1812	19,2	75,5
1804	19,3	75,2
1797	19,3	74,9
1792	19,3	74,7
1788	19,4	74,5
1785	19,4	74,4
1783	19,4	74,3
1231	20,8	51,3

A Tabela V. 19 contém a média e o desvio-padrão das dez medições.

Tabela V. 19 - Média, desvio-padrão e número de medições efetuadas depois da segunda reparação.

Média	1800,2 cP
Desvio-padrão, S_w	19,24 cP
Nº medições, n	10

De seguida, a Tabela V. 20 apresenta a variância da repetibilidade (S_r^2), o limite da repetibilidade (r) e o coeficiente da variação de repetibilidade (CV_r), bem como as fórmulas respetivas.

Tabela V. 20 - Variância, limite e coeficiente de variação da repetibilidade depois da segunda reparação.

	Fórmula	Resultado
S_r^2	$S_r^2 = \frac{(n-1) \times S_w^2}{(n-1)}$	370,18 cP
r	$r = 2,8 \sqrt{S_r^2}$	53,87 cP
CV_r	$CV_r = \frac{S_r}{\bar{\eta}} \times 100$	1,07%

Cálculo da Repetibilidade do Copo Ford:

Primeiro, efetuaram-se dez medições da viscosidade, as quais se apresentam na Tabela V. 21.

Tabela V. 21 - Medições para a determinação da repetibilidade do Copo Ford.

Medição	Δt (min:s)	T (°C)	v (cSt)	η (cP)
1	9:22	19,1	2144,2	2176,3
2	9:04	19,2	2074,9	2106,0
3	8:19	19,5	1901,9	1930,4
4	8:18	19,1	1898,0	1926,5
5	8:04	19,4	1844,2	1871,8
6	8:02	18,8	1836,5	1864,0
7	8:24	18,5	1921,1	1949,9
8	7:54	19,1	1805,7	1832,8
9	8:17	18,5	1894,2	1922,6
10	7:56	19,2	1813,4	1840,6

A Tabela V. 22 contém a média e o desvio-padrão das dez medições.

Tabela V. 22 - Média, desvio-padrão e número de medições efetuadas.

Média	1942,1 cP
Desvio-padrão, S_w	113,45 cP
Nº medições, n	10

De seguida, a Tabela V. 23 apresenta a variância da repetibilidade (S_r^2), o limite da repetibilidade (r) e o coeficiente da variação de repetibilidade (CV_r), bem como as fórmulas respetivas.

Tabela V. 23 - Variância, limite e coeficiente de variação da repetibilidade no Copo Ford.

	Fórmula	Resultado
S_r^2	$S_r^2 = \frac{(n-1) \times S_w^2}{(n-1)}$	12871,70 cP
r	$r = 2,8 \sqrt{S_r^2}$	317,67 cP
CV_r	$CV_r = \frac{S_r}{\bar{\eta}} \times 100$	5,84%

Evolução da Viscosidade nos Ensaio da Estabilidade

Relativamente à **viscosidade no Copo Ford** apresentada nas figuras seguintes é a viscosidade dinâmica obtida através do cálculo presente no Capítulo 3.2.1 (Equações 3.1 e 3.2) antes de ser corrigida para 20°C.

Produto CG02/21:

A Figura V. 1, a Figura V. 2 e a Figura V. 3 apresentam os valores obtidos com o Copo Ford para o LT1, LT2 e LT3, respetivamente.

A Figura V. 4, a Figura V. 5 e a Figura V. 6 apresentam os valores obtidos com o viscosímetro *Brookfield* para o LT1, LT2 e LT3, respetivamente.

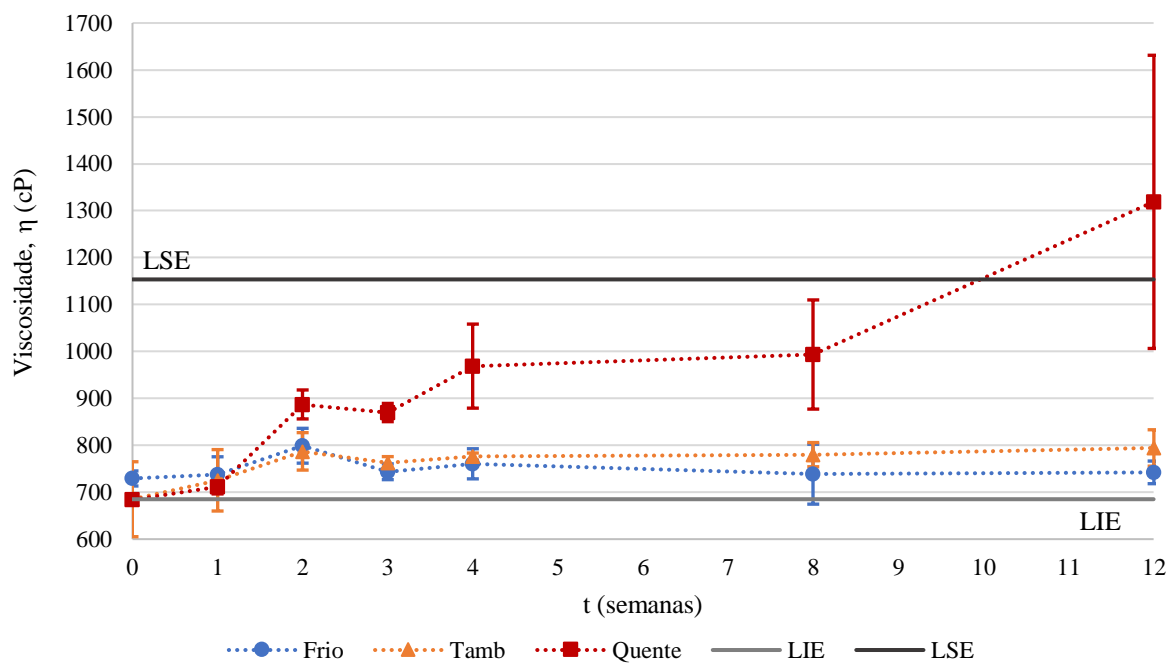


Figura V. 1 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT1 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

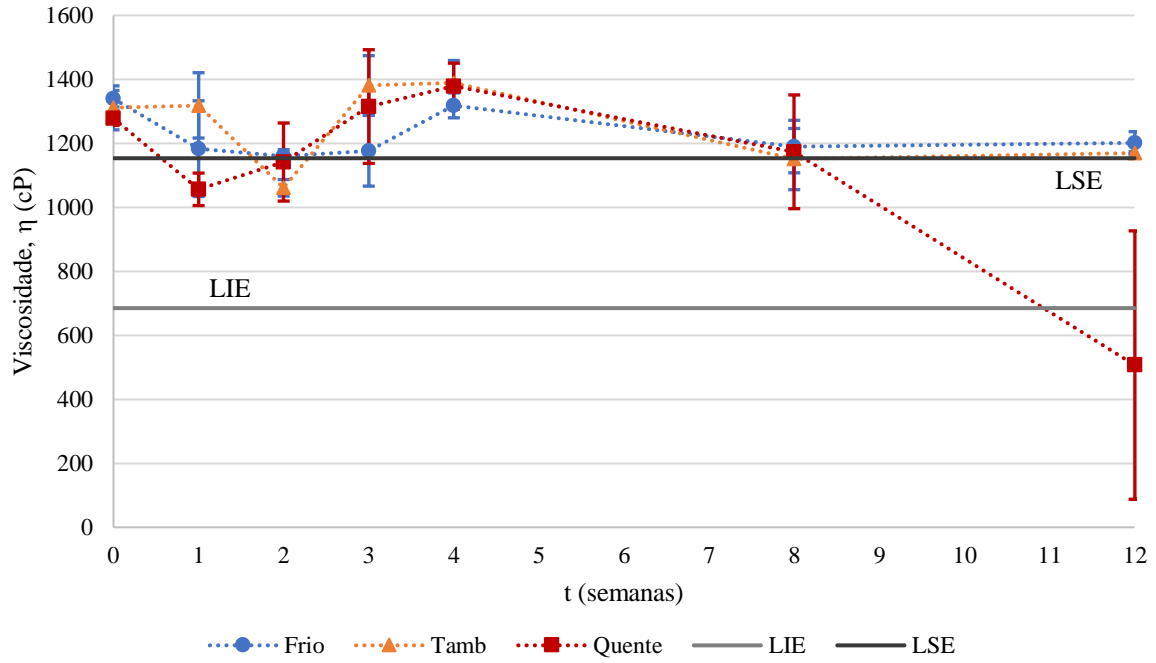


Figura V. 2 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT2 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

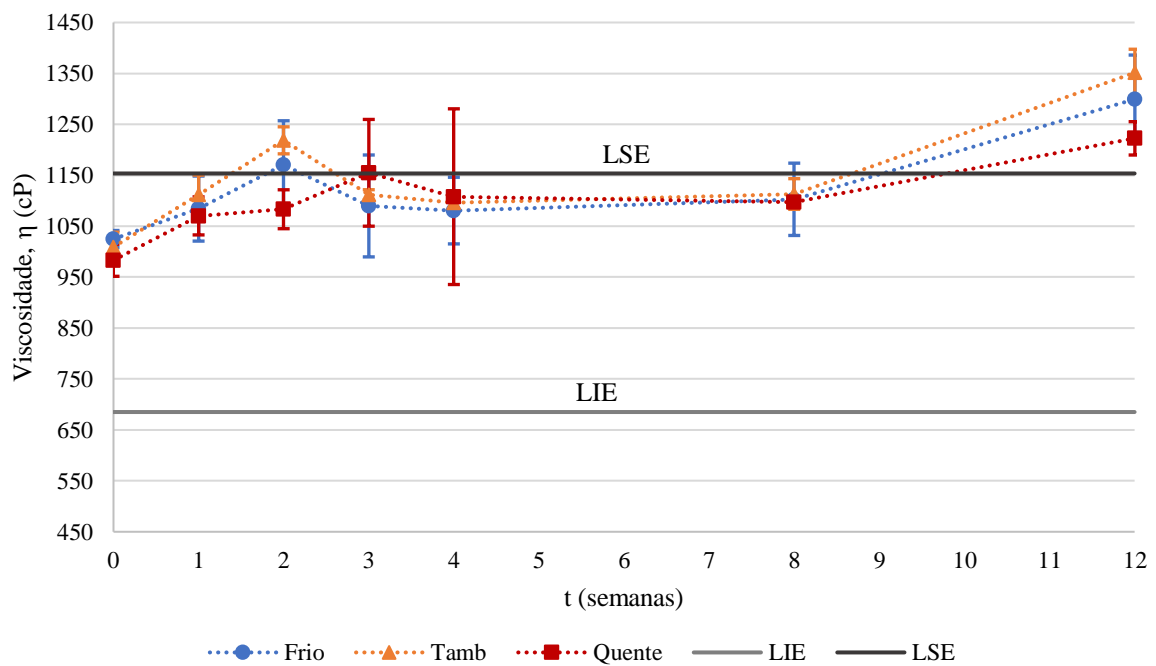


Figura V. 3 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT3 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

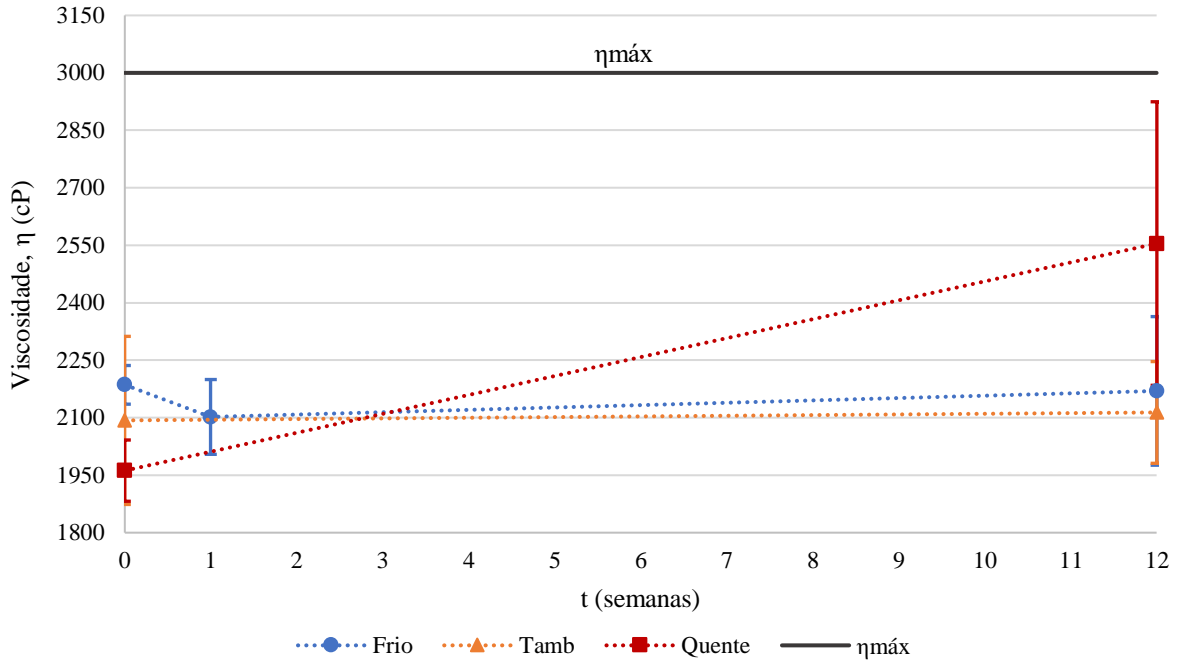


Figura V. 4 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT1 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

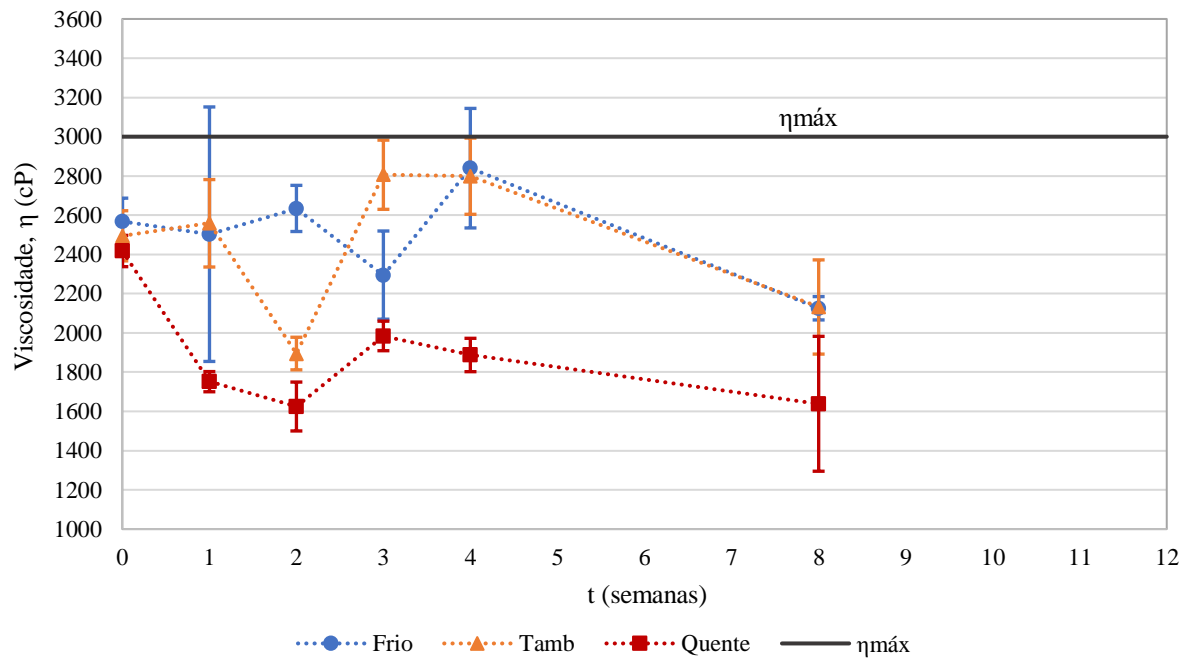


Figura V. 5 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT2 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

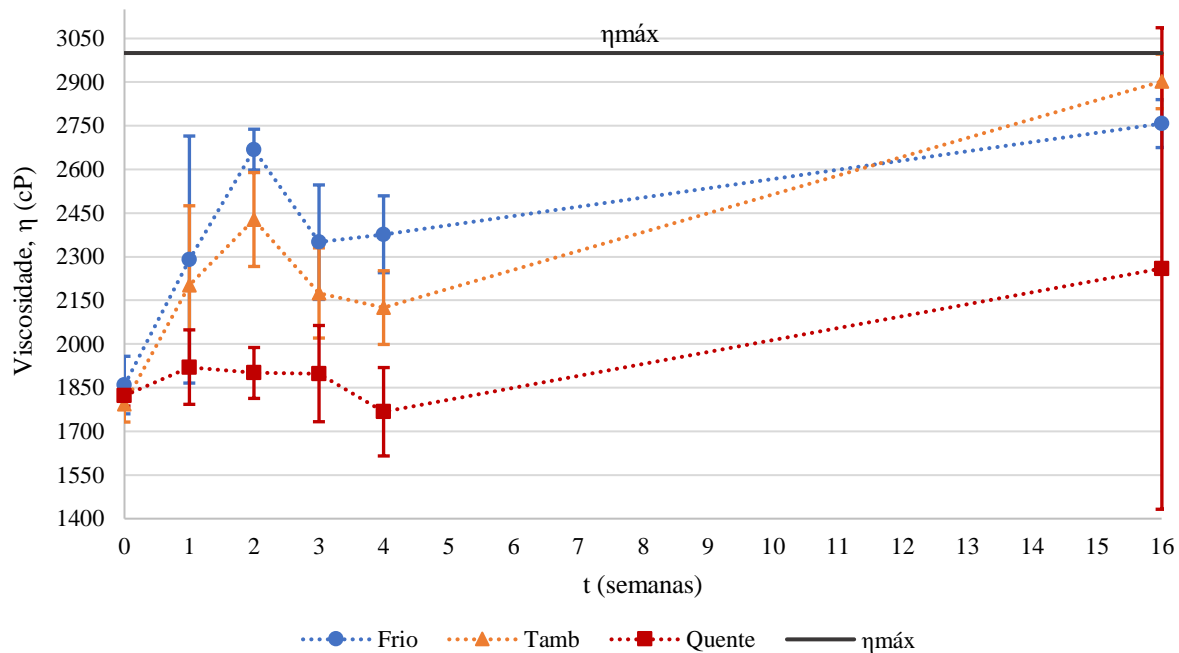


Figura V. 6 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT3 do produto CG02/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Produto CG06/21:

A Figura V. 7, a Figura V. 8 e a Figura V. 9 apresentam os valores obtidos com o Copo Ford para o LT1, LT2 e LT3, respetivamente.

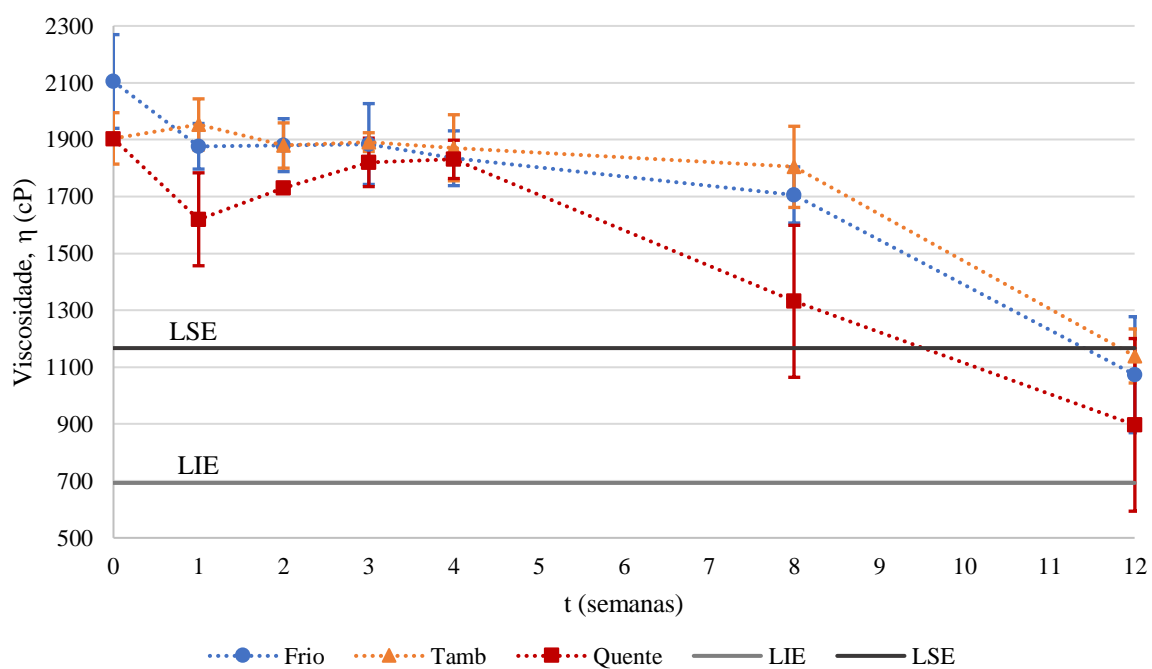


Figura V. 7 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT1 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

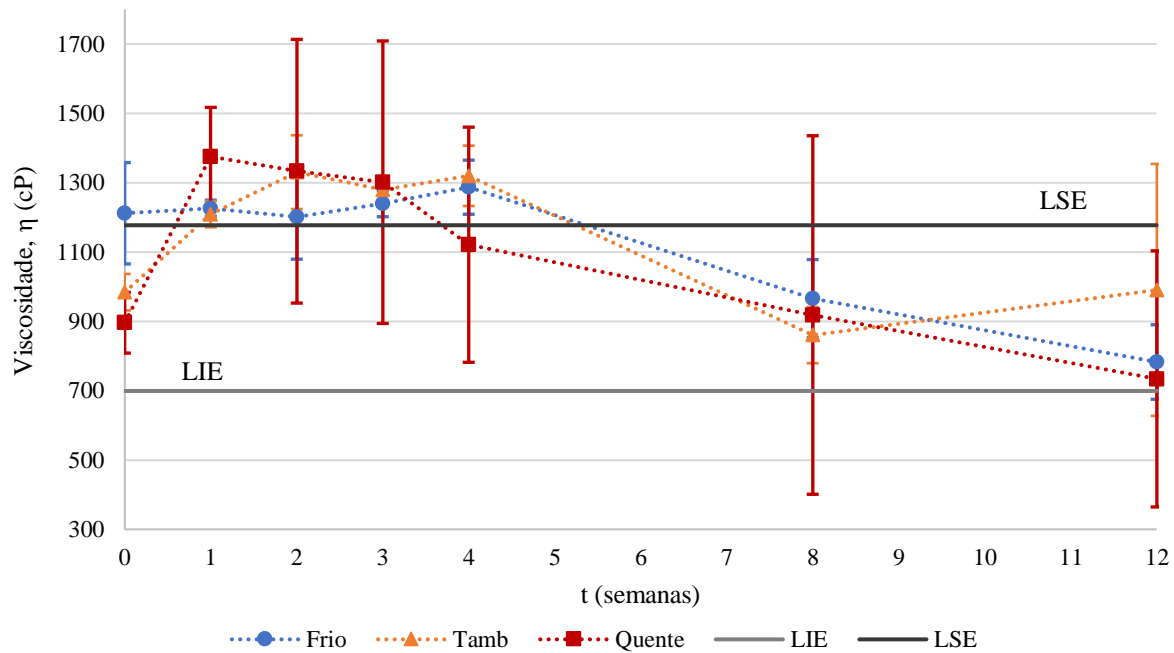


Figura V. 8 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT2 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

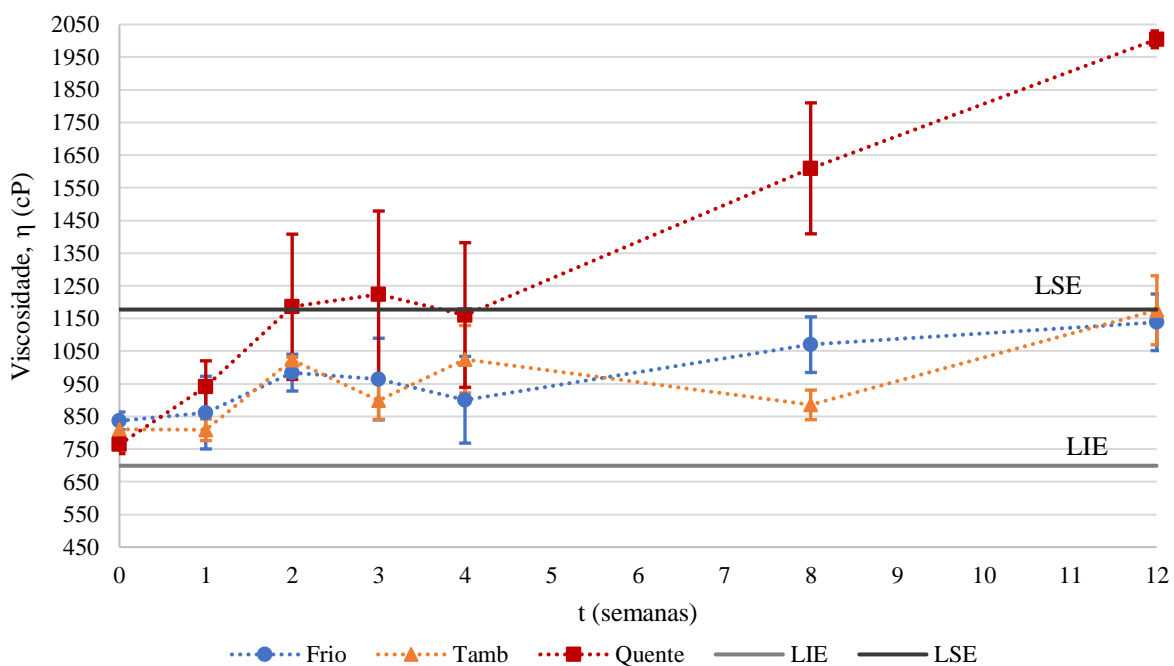


Figura V. 9 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no Copo Ford do LT3 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

A Figura V. 10, a Figura V. 11 e a Figura V. 12 apresentam os valores obtidos com o viscosímetro *Brookfield* para o LT1, LT2 e LT3, respetivamente.

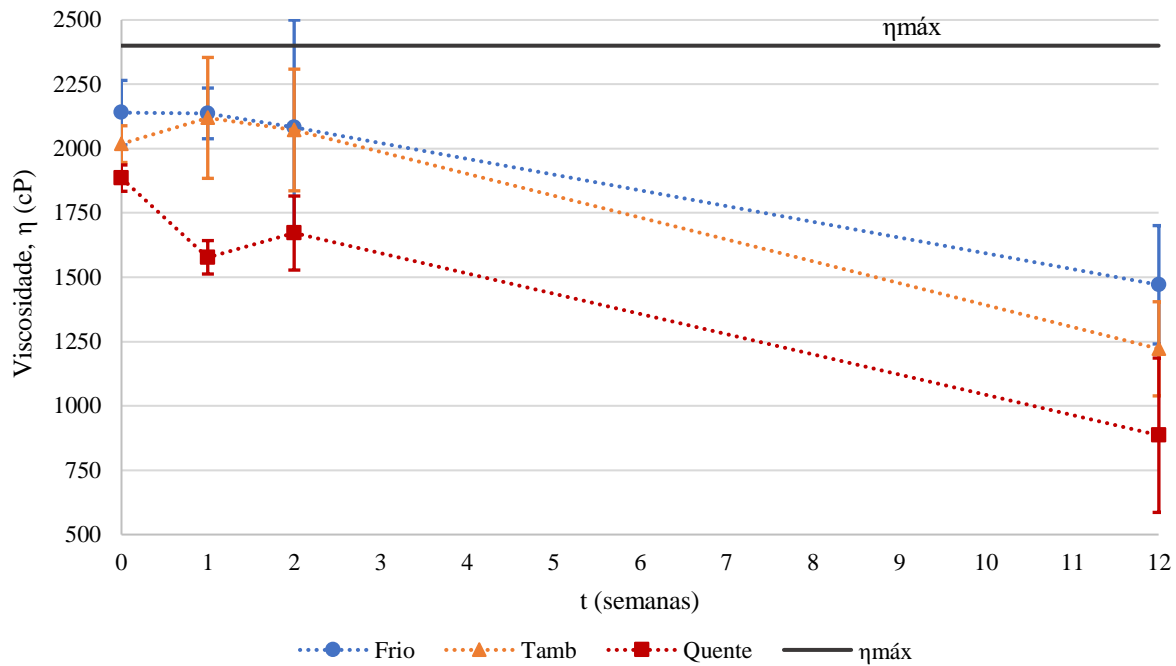


Figura V. 10 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT1 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

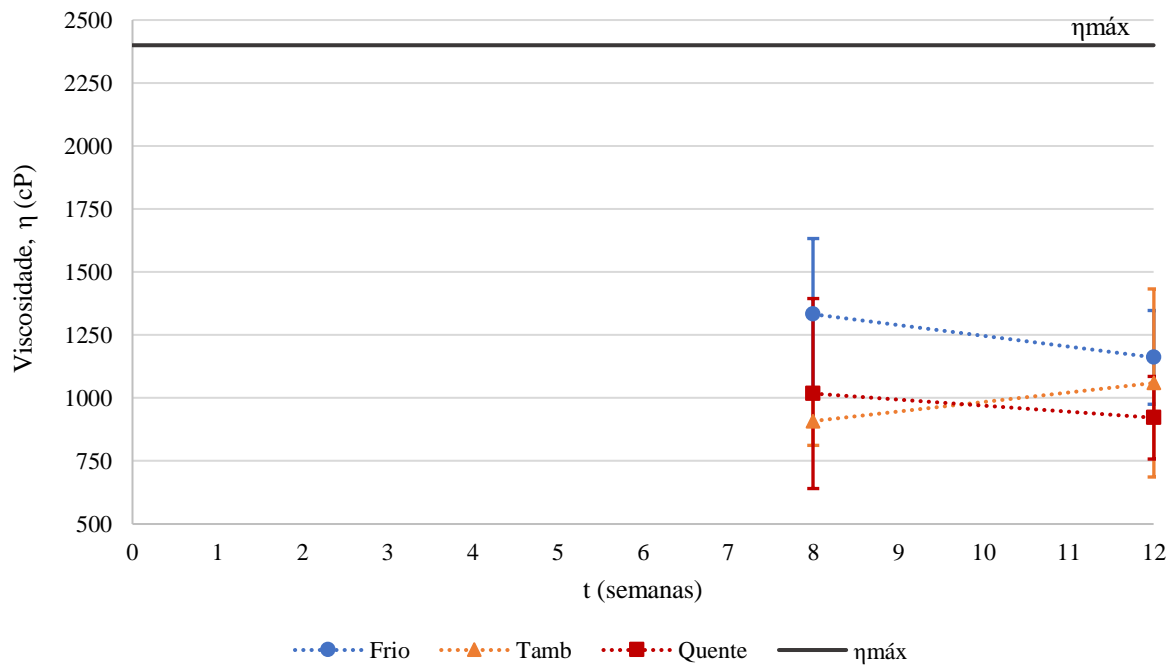


Figura V. 11 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT2 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

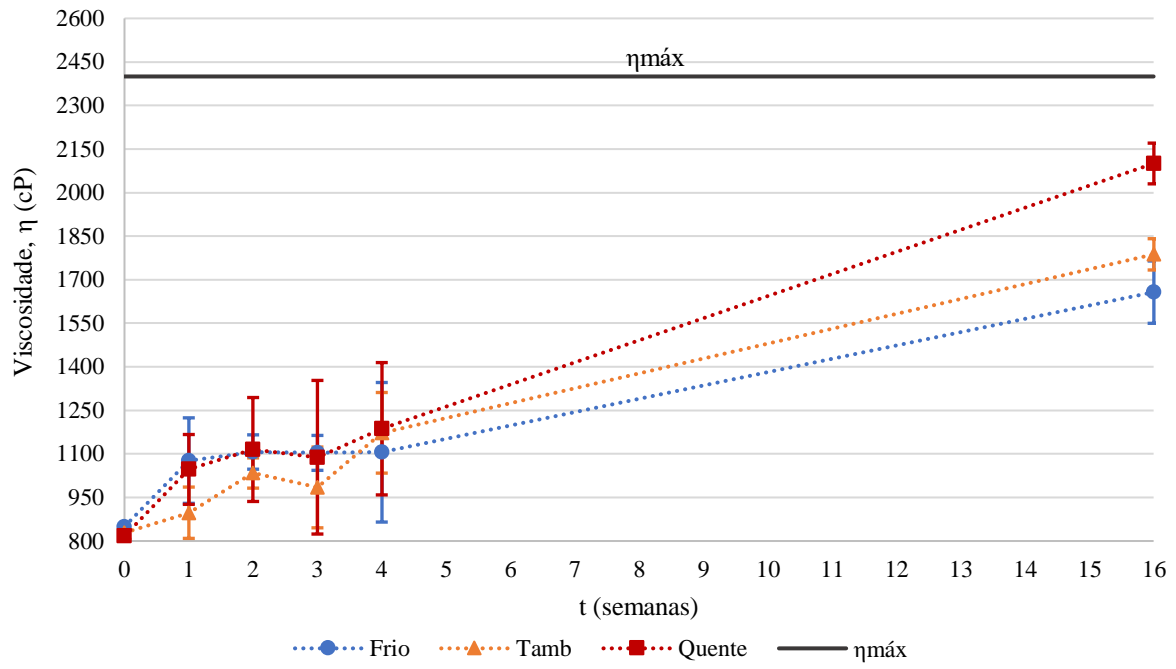


Figura V. 12 - Representação gráfica da evolução da viscosidade medida no viscosímetro *Brookfield* do LT3 do produto CG06/21, com os valores médios e barras de erro com grau de confiança de 95%.

Anexo VI – Método da Validação do Viscosímetro *Brookfield*

Neste anexo descreve-se o método da validação do viscosímetro rotativo *Brookfield LV DV-II+*, de forma a verificar o funcionamento do equipamento. O método consiste na medição da viscosidade, variando a velocidade de rotação, passando por todas as diferentes velocidades, por ordem crescente. Este processo é repetido para cada haste. A temperatura das amostras é um fator importante a considerar.

Os MRI utilizados são a glicerina e o poliacrilato de sódio. A glicerina é um fluido Newtoniano, logo espera-se que a viscosidade seja constante independentemente da velocidade de rotação [19]. O poliacrilato de sódio é um fluido não Newtoniano pseudoplástico, por isso prevê-se que a viscosidade diminua com o aumento da velocidade de rotação [20].

O procedimento experimental segue os passos descritos de seguida para os dois MRI, variando as velocidades pela seguinte ordem: 0,3 / 0,5 / 0,6 / 1 / 1,5 / 2 / 2,5 / 3 / 4 / 5 / 6 / 10 / 12 / 20 / 30 / 50 / 60 / 100 ; e com cada uma das quatro hastes do equipamento.

Procedimento experimental:

1. Garantir que o viscosímetro está nivelado
2. Montar o *guard leg* e ligar o sensor de temperatura *DVP-94Y* ao viscosímetro
3. Ligar o equipamento no interruptor localizado na parte posterior do lado esquerdo. Aparecerá no mostrador: “BROOKFIELD DVII+ LV VISCOMETER” (Figura VI. 1) e depois “BROOKFIELD DVII+ VERSION: 4.1” (Figura VI. 2)



Figura VI. 1 - Indicação "BROOKFIELD DVII+ LV VISCOMETER"



Figura VI. 2 - Indicação "BROOKFIEL DVII+ VERSION: 4.1"

4. De seguida, aparecerá: “REMOVE SPINDLE – PRESS ANY KEY” (Figura VI. 3)



Figura VI. 3 - Indicação para remover haste.

Retirar a haste (se colocada) e pressionar qualquer tecla, começando o AJUSTE AUTOMÁTICO DO ZERO (“AUTOZEROING VISCOMETER”) (Figura VI. 4)



Figura VI. 4 - Indicação do Autozeroing.

5. Depois de cerca de 15 segundos, aparecerá a indicação: “REPLACE SPINDLE – PRESS ANY KEY” (Figura VI. 5). Colocar a haste pretendida no viscosímetro



Figura VI. 5 - Indicação para colocar a haste.

6. Pressionar qualquer tecla, obtendo a indicação no mostrador como na Figura VI. 6:



Figura VI. 6 - Mostrador do viscosímetro.

7. Carregar na tecla “MOTOR ON/OFF” para desligar o motor de rotação
8. Introduzir o código respetivo à haste colocada:
 - a. Pressionar a tecla “SELECT SPINDLE”. A letra S começará a piscar no canto superior direito
 - b. Carregar na tecla ↑ ou ↓ até aparecer o código pretendido
 - c. Pressionar novamente a tecla “SELECT SPINDLE” para confirmar seleção. A letra S parará de piscar
9. Selecionar a velocidade de rotação da haste:
 - a. Pressionar a tecla ↑ ou ↓. Aparecerá a velocidade anteriormente selecionada no canto inferior esquerdo.

- b. Pressionando as mesmas teclas, selecionar a velocidade pretendida
 - c. Carregar na tecla “SET SPEED” para confirmar seleção
10. Para selecionar a medição pretendida (neste caso, a viscosidade), pressionar a tecla “SELECT DISPLAY” até aparecer a unidade cP no canto superior direito (Figura VI. 7)



Figura VI. 7 - Mostrador do viscosímetro com viscosidade selecionada.

11. Mergulhar a haste e o sensor numa amostra de 500 mL
12. Carregar na tecla “MOTOR ON/OFF” para ligar o motor de rotação
13. Deixar o motor ligado durante 30 segundos. Após este tempo, registar o valor da viscosidade e da temperatura
14. Carregar na tecla “MOTOR ON/OFF” para desligar o motor de rotação. Deixar o fluido repousar durante 30 segundos.
15. Repetir passo 9 para selecionar a velocidade de rotação seguinte.
16. Repetir os passos 12 a 15 até chegar à velocidade mais elevada (100 rpm)
17. Repetir procedimento para as restantes hastes

Após recolha dos dados, representa-se graficamente a viscosidade e o binário em função da velocidade de rotação e compara-se com o comportamento esperado.

Anexo VII – Resultados do Cálculo do pH a 1% (p/p) das Amostras do LT2 do Produto CG06/21

Neste anexo estão apresentados os resultados do cálculo do pH a 1% (p/p) das amostras do LT2 do produto CG06/21.

O pH destas amostras foi ácido ao longo das 12 semanas de estudo. Porém, reparou-se que o pH a 1% (p/p) apresentou-se neutro. Assim, calculou-se o $pH_{1\%}$ a partir dos valores de pH obtidos experimentalmente pelo seguinte método:

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} \quad (VII.1)$$

Como as amostras são diluídas a 1% e assumindo que a densidade é 1,

$$[H^+]_{1\%} = \frac{[H^+]}{100} \quad (VII.2)$$

$$pH_{1\%} = -\log[H^+]_{1\%} \quad (VII.3)$$

A seguir apresentam-se os resultados da condição Frio na Tabela VII. 1, da condição Tamb na Tabela VII. 2 e da condição Quente na Tabela VII. 3, para além dos valores do pH a 1% (p/p) obtidos experimentalmente.

Tabela VII. 1 - Resultados do cálculo do pH a 1% (p/p) da condição Frio do LT2 do produto CG06/21, ao longo de 12 semanas.

		Frio						
t		0	1	2	3	4	8	12
	pH	6,43	6,20	6,07	5,83	5,70	5,30	4,93
	[H⁺]	3,69E-07	6,31E-07	8,57E-07	1,47E-06	2,00E-06	5,01E-06	1,17E-05
	[H⁺]_{1%}	3,69E-09	6,31E-09	8,57E-09	1,47E-08	2,00E-08	5,01E-08	1,17E-07
	pH_{1%} (calc)	8,43	8,20	8,07	7,83	7,70	7,30	6,93
	pH_{1%} (exp)	7,80	8,03	7,93	8,13	7,90	7,90	7,63

Tabela VII. 2 - Resultados do cálculo do pH a 1% (p/p) da condição Tamb do LT2 do produto CG06/21, ao longo de 12 semanas.

		Tamb						
t		0	1	2	3	4	8	12
	pH	6,47	5,70	5,43	5,13	4,90	4,50	4,43
	[H⁺]	3,42E-07	2,00E-06	3,69E-06	7,36E-06	1,26E-05	3,16E-05	3,69E-05
	[H⁺]_{1%}	3,42E-09	2,00E-08	3,69E-08	7,36E-08	1,26E-07	3,16E-07	3,69E-07
	pH_{1%} (calc)	8,47	7,70	7,43	7,13	6,90	6,50	6,43
	pH_{1%} (exp)	7,80	8,07	7,97	8,00	7,70	7,73	7,60

Tabela VII. 3 - Resultados do cálculo do pH a 1% (p/p) da condição Quente do LT2 do produto CG06/21, ao longo de 12 semanas.

t	Quente						
	0	1	2	3	4	8	12
pH	5,63	4,30	4,43	4,57	4,66	4,90	5,03
[H⁺]	2,33E-06	5,01E-05	3,69E-05	2,72E-05	2,19E-05	1,26E-05	9,26E-06
[H⁺]_{1%}	2,33E-08	5,01E-07	3,69E-07	2,72E-07	2,19E-07	1,26E-07	9,26E-08
pH_{1%} (calc)	7,63	6,30	6,43	6,57	6,66	6,90	7,03
pH_{1%} (exp)	7,67	7,57	7,43	7,60	7,73	7,40	7,23

Como esperado, nota-se o aumento do pH_{1%} calculado em relação ao pH das amostras puras, uma vez que a concentração dos iões hidrogénio diminui quando a diluição do produto.

Comparando o pH_{1%} calculado com o experimental, observa-se uma diferença entre os valores das duas variáveis. Em geral, a partir de certa semana, os valores experimentais apresentam-se superiores aos calculados. Quanto à condição Frio, este fenómeno acontece a partir da semana 3, enquanto na condição Tamb, ocorre na semana 1. Em relação à condição Quente, observa-se logo no instante zero, embora é mais evidente a partir da semana 1. Este caso pode dever-se ao contacto com dióxido de carbono presente no ar e que é incorporado nas amostras durante as análises e com auxílio da agitação.



2021

CLARA BARROSA GONÇALVES
NUNES GODINHO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
PRODUTOS DE LIMPEZA E DESINFECÇÃO