



**Juliana Isabel Sousa
Cunha**

**Avaliação do comportamento de diferentes
polímeros utilizados para embalagem de ácido
sulfúrico concentrado**



**Juliana Isabel Sousa
Cunha**

**Avaliação do comportamento de diferentes
polímeros utilizados para embalagem de ácido
sulfúrico concentrado**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e co-orientação e do Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Engenheira Sofia Alexandra Fernandes Oliveira, Responsável pelo Laboratório da empresa RNM – Produtos Químicos.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Elizabete Jorge Vieira da Costa

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira

Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

É tempo de agradecimentos a todas as pessoas que tornaram este meu percurso possível:

À minha orientadora, Professora Ana Barros, por todas as sugestões para o trabalho, por todas as críticas e por todo o apoio, bem como ao Professor João Oliveira.

À Engenheira Sofia Oliveira, por toda a paciência, por todo o apoio, por todas as sugestões que deu ao longo deste projeto, que apesar do muito trabalho sempre me conseguiu ajudar.

À equipa RNM, por tornarem este projeto possível e se mostrarem disponíveis para a realização de todos os testes envolvidos neste.

Ao CICECO-Aveiro Institute of Materials pelo acesso facultado a todos os equipamentos utilizados.

À Lisa por todo o tempo despendido e por todas as sugestões dadas ao longo deste projeto.

Ao Hugo, por toda a paciência, por todo o amor e carinho ao longo de toda esta fase.

E por fim, e mais importante, aos meus pais, por acreditarem sempre em mim, por todas as palavras de confiança, pelo amor incondicional e por tornarem tudo isto possível com muito esforço.

O meu muito obrigado a todos!

palavras-chave

Ácido sulfúrico, coloração, concentração, polietileno de alta densidade, aditivos, oxidação, extração

resumo

O ácido sulfúrico é muito utilizado na indústria química inclusive na área da química fina, por esse motivo as condições de armazenamento são essenciais para assegurar a sua qualidade. Uma vez que é frequente o desenvolvimento de coloração do ácido sulfúrico ao longo do seu armazenamento, esta dissertação visa um estudo sistemático do comportamento do ácido sulfúrico em contacto com diferentes reservatórios de polietileno utilizados pela empresa RNM. Assim, foram avaliadas as características do ácido sulfúrico, bem como dos reservatórios de armazenamento, ao longo do tempo.

A avaliação da concentração do ácido foi efetuada seguindo um procedimento baseado na norma ASTM E 223, tendo-se concluído que esta não é significativamente alterada mesmo que o ácido adquira coloração, em condições de temperatura ambiente. O estudo da evolução da cor do ácido ao longo do tempo por espectroscopia no UV-Vis, revelou a presença de substâncias com comprimento de onda máximo de absorção distinto sugerindo que estas vão sendo convertidas em espécies distintas.

Relativamente ao estudo dos plásticos dos reservatórios de armazenamento foram efetuadas análises a várias amostras antes e após o contacto com o ácido recorrendo à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), à microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectrometria dispersiva de raios-X (SEM-EDS), e à calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Adicionalmente foi ainda efetuada uma extração dos aditivos do plástico. Este estudo incluiu um balanço material, a caracterização dos extratos por espectroscopia de FTIR e de UV-Visível e por espectrometria de ressonância magnética de próton (^1H RMN), antes e depois da sua exposição a ácido sulfúrico concentrado.

Através da análise SEM-EDS, pode-se concluir que existe oxidação do plástico provocada pelo ácido sulfúrico. Através da análise FTIR-ATR comprovou-se a presença de aditivos nas amostras de plástico, quando comparadas com uma amostra de polietileno virgem, assim como por DSC. Após a extração destes aditivos e colocação em contacto com o ácido sulfúrico verifica-se que adquirem coloração e os espectros de FTIR-ATR e de ^1H RMN confirmam a ocorrência de oxidação, pelo que se pode concluir que a coloração obtida nas embalagens é proveniente do contacto do ácido com os aditivos dos reservatórios de plástico.

keywords

sulfuric acid, coloring, concentration, high-density polyethylene, additives, oxidation, extraction

abstract

Sulfuric acid is widely used in the chemical industry including in the production of fine chemicals, for that reason adequate storage conditions are essential to ensure its quality. As it is common to observe the development of color after long storage times, this thesis aims to study systematically the behavior of sulfuric acid in contact with several polyethylene containers used at the RNM company over time. For that purpose, the characteristics of both sulfuric acid and storage containers were evaluated over time.

The acid concentration was monitored following a procedure based on the ASTM E 223 standard, and it was concluded that the concentration does not significantly change even though the acid presents coloring, at room temperature conditions. The development of color over time was assessed by UV-Vis spectroscopy. This study revealed the presence of substances whose maximum wavelength absorption varies with the storage time suggesting the conversion of the chemical species into distinct ones.

As regards the study of the plastic reservoirs, several samples have been analyzed before and after being exposed to sulfuric acid using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscopy coupled with X-ray dispersive spectrometry (SEM-EDS) and differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, an extraction of the plastic additives was performed. This study included a mass balance and analyses by FTIR and UV-Vis spectroscopy and proton magnetic nuclear resonance spectrometry (^1H NMR), before and after contact with concentrated sulfuric acid.

From the SEM-EDS results it was possible to conclude that the sulfuric acid oxidizes the plastic. Furthermore, the FTIR-ATR and DSC have proven that additives are present in the plastic samples, when compared with a virgin polyethylene sample. After the extraction of such additives and contact with the sulfuric acid the coloring was observed and the FTIR-ATR and the ^1H -NMR spectra confirmed that oxidation occurs. Thus, it was possible to conclude that the coloring observed during storage results from the contact of the sulfuric acid with the plastic container's additives.

Índice

Índice.....	xii
Índice de Figuras	xiv
Índice de Tabelas.....	xvi
Simbologia	xvii
Acrónimos	xviii
1. Enquadramento e objetivos	1
2. Introdução	3
2.1. O ácido sulfúrico	3
2.2. Tratamento estatístico	4
2.2.1. Teste <i>t</i>	4
2.2.2. Análise de variância a um parâmetro (ANOVA)	5
2.3. Armazenamento do ácido sulfúrico no mundo.....	5
2.4. Armazenamento do ácido sulfúrico na empresa.....	8
2.5. O polietileno.....	9
2.6. Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis).....	11
2.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR).....	11
2.8. Microscopia eletrónica de varrimento.....	12
2.9. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	12
2.10. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	12
2.11. Ferramentas básicas da qualidade	13
2.11.1. Diagramas de causa-efeito.....	13
2.11.2. Formulário de recolha de dados	14
2.11.3. Diagrama de Pareto	14
3. Metodologias.....	15
3.1. Metodologia para o estudo das características do ácido sulfúrico	15
3.1.1. Determinação da concentração.....	15
3.1.2. Metodologia para a determinação do teor de metais	16
3.2. Metodologia para realização de testes.....	16
3.2.1. Interação entre os reservatórios e o ácido.....	16
3.2.2. Simulação de Descarga	17
3.3. Metodologia para a avaliação da cor.....	18
3.4. Metodologia para o estudo dos plásticos.....	19

3.4.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância atenuada (FTIR-ATR)	19
3.4.2.	Microscopia eletrônica de varrimento	20
3.4.3.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	20
3.5.	Metodologia para a extração dos aditivos dos plásticos.....	20
3.6.	Ressonância magnética nuclear (RMN)	21
4.	Resultados e análise de resultados	23
4.1.	Identificação das causas do problema	23
4.2.	Propriedades do ácido sulfúrico	24
4.2.1.	Determinação da concentração.....	24
4.2.2.	Determinação do teor de metais	27
4.3.	Testes efetuados	28
4.3.1.	Testes em IBC e Bilhas	28
4.3.2.	Interação entre os reservatórios e o ácido.....	30
4.4.	Avaliação da cor.....	32
4.5.	Estudo dos plásticos	38
4.5.1.	SEM.....	39
4.6.	Extração de aditivos do plástico.....	45
5.	Conclusão e sugestões de trabalho futuro	57
6.	Referências Bibliográficas	59
	ANEXOS.....	61
A.	Exemplo de cálculo teste t	63
B.	Exemplo de cálculo ANOVA.....	65
C.	Tabelas de concentração relativas aos testes experimentais.....	67
D.	Tabelas de concentração relativas aos testes experimentais.....	75
E.	Espectros de FTIR obtidos na extração.....	79
F.	Repetições da extração	81

Índice de Figuras

Figura 1 – Estrutura de Lewis do ácido sulfúrico	3
Figura 2 – Percurso do ácido sulfúrico na empresa.....	4
Figura 3 - Fotografia de tanque de armazenamento vertical de polietileno[6].....	6
Figura 4 - Fotografia de SAFE-Tank[7]. A ampliação mostra o detalhe da tampa do tanque.	7
Figura 5 – Tanques IBC de 1000 L	8
Figura 6- Exemplo de uma bilha de 25 L utilizada na empresa RNM	9
Figura 7- Reação de polimerização do etileno para obtenção do polietileno.....	9
Figura 8 – Esquema ATR. Adaptado da referência [13].....	12
Figura 9 – Exemplo de um diagrama de Pareto [20].....	14
Figura 10 - Início dos testes de interação do ácido com os reservatórios para o caso de IBC	17
Figura 11 - Início dos testes de interação do ácido com os reservatórios para o caso de bilhas .	17
Figura 12 – Aspeto inicial do ácido sulfúrico relativamente ao a) IBC e b) IBC 2	18
Figura 13 - Amostra de bilha à esquerda e IBC à direita que foram cheias com ácido sulfúrico, correspondendo a parte de baixo à parte em contacto com o ácido.	19
Figura 14 - Diagrama de causa-efeito usando a) IBC e b) usando bilhas	24
Figura 15 - Aspeto do ácido sulfúrico no copo de vidro ao fim de 22 dias de armazenamento..	31
Figura 16 - Aspeto do ácido sulfúrico colocado em contacto com os diferentes reservatórios a) IBC e b) bilhas ao final de 40 dias de exposição.....	31
Figura 17 – Gráfico de barras correspondente à alteração das concentrações das diferentes amostras colocadas em ácido ao longo do tempo nos Ensaios 1 e 4.....	32
Figura 18 – Espectros normalizados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico incolor e para as amostras com uma cor mais acentuada utilizando células de vidro	33
Figura 19 - Evolução da cor ao longo do tempo para várias amostras.....	33
Figura 20 - Resultados obtidos para as amostras que já apresentavam coloração evidente.....	34
Figura 21- Espectro normalizado obtidos, com células de quartzo, para uma amostra escura (bilha 3), uma amostra amarelada (bilha 4) e uma amostra transparente (IBC translúcido)	34
Figura 22 – Ampliação do espectro da Figura 21 na zona de comprimentos de onda entre 400 e 890 nm.....	35
Figura 23 – Espectros normalizados obtidos para amostras de IBC ao fim de 4 dias (IBC transl – 4 dias), 27 dias (IBC transl – 27 dias) e 60 dias de armazenamento (IBC transl – 60 dias)	36
Figura 24 – Ampliação do espectro da Figura 22 (normalizado).....	36
Figura 25 – Espectros normalizados obtidos para amostras de bilhas novas ou dedicadas ao fim de 11 dias (Bilha dedicada – 11 dias/ Bilha nova – 11 dias), 18 dias (Bilha dedicada – 18 dias) e 38 dias de armazenamento (Bilha dedicada – 38 dias/ Bilha nova – 38 dias).....	37
Figura 26 – Ampliação do espectro da Figura 25 (normalizado).....	37
Figura 27 - Topografia da superfície de uma amostra de bilha, a) superfície em contacto com ácido sulfúrico e b) superfície que não esteve em contacto com ácido.....	39
Figura 28 - Topografia da superfície de uma amostra de IBC, a) superfície em contacto com ácido sulfúrico e b) superfície que não esteve em contacto com ácido.....	39
Figura 29 – Topografia da superfície de uma amostra de IBC, ambas em contacto com ácido sulfúrico, a) parte interior e b) parte exterior	40
Figura 30 - Resultados obtidos a partir de SEM-EDS de uma amostra de bilha, correspondendo a imagem à esquerda à parte em contacto com ácido sulfúrico e a imagem à direita à parte que não esteve em contacto com ácido	40

Figura 31 - Resultados obtidos a partir de SEM-EDS de uma amostra de IBC, correspondendo a imagem à esquerda à parte em contacto com ácido sulfúrico e a imagem à direita à parte que não esteve em contacto com ácido.....	41
Figura 32 -Espetros obtidos para as amostras de IBC com e sem contacto com ácido e de uma amostra polietileno virgem (normalizado)	42
Figura 33 - Ampliação dos espetros anteriores na zona de 1850 cm ⁻¹ a 1550 cm ⁻¹	42
Figura 34 - Espetros obtidos para as amostras de bilha com e sem contacto com ácido e de uma amostra polietileno virgem (normalizado)	43
Figura 35 - Ampliação dos espetros anteriores na zona de 1350 cm ⁻¹ a 850 cm ⁻¹	44
Figura 36 - Resultados obtido por DSC de amostras de IBCs antes e após a extração comparando com o polietileno virgem.....	44
Figura 37 – Resultados obtido por DSC de amostras de bilhas em contacto e sem contato com ácido sulfúrico comparando com o polietileno virgem	45
Figura 38 – Espetros normalizados do extrato de amostras de IBC utilizando vários solventes (normalizados).....	46
Figura 39 - Espetros normalizados do extrato de amostras de bilhas utilizando vários solventes (normalizados).....	47
Figura 40 – Espetro ¹ H RNM obtido do extrato referente à amostra de bilha cuja extração foi feita com etanol.....	47
Figura 41 – Espetros normalizados obtidos das amostras de IBC após extração com os vários solventes	48
Figura 42 - Ampliação dos espetros anteriores na zona dos 1850 cm ⁻¹	48
Figura 43 – Espetros normalizados obtidos das amostras de bilhas após extração com os	49
Figura 44 - Ampliação dos espetros anterior na zona dos 1850 cm ⁻¹ e 1600 cm ⁻¹	49
Figura 45 - Espetros normalizados correspondentes ao extrato de uma amostra de IBC extraída configura 21m etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C	50
Figura 46 - Espetros normalizados correspondentes ao extrato da amostra de bilha em extraída com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C	51
Figura 47 - Espetro do extrato de uma amostra de IBC em contacto com éter de petróleo	52
Figura 48 - Espetro do extrato de uma amostra de IBC em contacto com éter de petróleo após	52
Figura 49 - Espetro do extrato de uma amostra de bilha em contacto com éter de petróleo.....	52
Figura 50 - Espetro do extrato de uma amostra de bilha em contacto com éter de petróleo após contacto com ácido.....	53
Figura 51 - Espectro obtido de amostras de extratos de IBC e de bilha após contacto com ácido sulfúrico e posterior colocação a 105 °C.....	53
Figura 52 – Espetros obtidos por RMN do resíduo após tratamento com ácido sulfúrico.....	54
Figura 53 - Espetros obtidos por RMN do resíduo após tratamento com ácido sulfúrico e posterior aquecimento a 105 °C.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes tipos de reservatórios utilizados	6
Tabela 2 - Características das diferentes embalagens utilizadas na empresa	9
Tabela 3 - Massa da toma de amostra de ácido sulfúrico a pesar.....	15
Tabela 4 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 1 (lote 14000723)	25
Tabela 5 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 2 (lote 14002011)	25
Tabela 6 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 3 (lote 16000332)	25
Tabela 7 – Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 4 (lote 16003540)	26
Tabela 8 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme do IBC (lote 16004221)	26
Tabela 9 - Comparação das concentrações obtidas com as concentrações dada pelo fornecedor	27
Tabela 10 – Resultados obtidos através do teste t	27
Tabela 11 - Resultados obtidos relativamente à quantificação de ferro e crómio na amostra de ácido sulfúrico da bilha 3	27
Tabela 12 – Resultados referentes à simulação de ácido sulfúrico em diferentes IBCs	28
Tabela 13 - Resultados referentes à simulação de ácido sulfúrico em diferentes bilhas	29
Tabela 14 - ANOVA relativa à comparação das concentrações do IBC 1.....	29
Tabela 15 - ANOVA relativa à comparação das concentrações do IBC 2.....	29
Tabela 16 - ANOVA relativa à comparação das concentrações da bilha nova.....	30
Tabela 17 - ANOVA relativa à comparação das concentrações da bilha dedicada	30
Tabela 18 – Diferenças entre a espessura final e inicial para IBC e bilhas nos Ensaios 1 e 4	38
Tabela 19 – Massa inicial e final para os ensaios 1 e 4.....	38
Tabela 20 – Massas de resíduo obtidas após extração para o caso de IBCs e bilhas	46

Simbologia

$c_{fornecedor}$	– Concentração de ácido sulfúrico dada pelo fornecedor	(%)
$c_{H_2SO_4}$	– Concentração de ácido sulfúrico calculada	(%)
$\bar{c}_{H_2SO_4}$	– Concentração média de ácido sulfúrico calculada	(%)
c_{obtida}	– Concentração de ácido sulfúrico obtida pelo método de titulação para cada amostra	(%)
E_r	– Erro relativo	(%)
F	– Valor de F calculado referente à ANOVA	
$F_{critico}$	– Valor de F tabelado	
f	– Fator de diluição	
gl	– Graus de liberdade	
m	– número de grupos utilizados no cálculo da ANOVA	
$m_{amostra}$	– Massa da amostra pesada	(g)
MQ	– Média quadrática entre e dentro de grupos (entre e intra dias)	
N	– Tamanho da amostra total	
N_{NaOH}	– Normalidade do hidróxido de sódio	(N)
SQ	– Soma de quadrados entre grupos ou dentro de grupos	
Sx_{lab}	– Desvio padrão associado á média aritmética dos valores obtidos	
t	– Valor correspondente ao teste de hipótese t	
$t_{tabelado}$	– Valor da distribuição t tabelado associado à distribuição t de Student	
$v_{inicial}$	– Volume inicial na bureta	(mL)
v_{final}	– Volume final na bureta	(mL)
v_{gasto}	– Volume gasto na titulação	(mL)
v_{medio}	– Volume médio gasto na titulação	(mL)
\bar{x}	– Média aritmética dos valores considerados	
X_{lab}	– Média aritmética dos valores de concentração obtidos	(%)
X_v	– Valor da concentração aceite como verdadeiro	(%)
α	– Nível de significância	(%)
λ	– Comprimento de onda	(nm)

Acrónimos

ANOVA – Análise de variância a um parâmetro

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

FTIR-ATR – Espectroscopia de reflexão total atenuada com transformada de Fourier

HDPE – Polietileno de alta densidade

ICP - AES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IV – Infravermelho

LDPE – Polietileno de baixa densidade

RMN – Ressonância magnética nuclear

SEM-EDS – Microscopia eletrônica de varrimento acoplado com espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

u.a. – Unidades arbitrárias

UV – Ultravioleta

UV-vis – Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível

XLPE – Polietileno de alta densidade reticulado

1. Enquadramento e objetivos

O ácido sulfúrico é um dos produtos químicos mais utilizados no ramo da indústria química em que muitas vezes são utilizados processos que necessitam de rigor. Assim, é necessário que os produtos a utilizar tenham um elevado grau de pureza. Para esta finalidade é necessário que se tenham em atenção as condições de armazenamento.

A RNM Produtos Químicos[1] atua em diversas áreas como produção e distribuição de produtos químicos, armazenagem e transporte de mercadorias perigosas, formulações, diluições, análises químicas, gestão de existências, embalagens à medida e desenvolvimento de produtos.

É sediada na Rua da Fábrica, 123, Carreira, Vila Nova de Famalicão, no entanto apresenta, também, outros pontos importantes na Península Ibérica, com no total 22 000 m² de infraestruturas industriais em Famalicão, 3000 m² de infraestruturas em Valência e ainda quatro terminais de granéis líquidos em Valência, Cartagena, Aveiro e Vigo. Apresenta infraestruturas sempre em constante evolução, permitindo uma grande capacidade de armazenagem, recursos de suporte, logística e apoio laboratorial.

Neste momento, a RNM conta com 90 colaboradores, mais de mil clientes e cerca de 200000 toneladas movimentados por ano. Todo o Grupo segue o Sistema Integrado de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança, com base em normas como ISO 9001, ISO 14001, SQAS.

Inicialmente, em 2006 foi fundada a RNM – Transportes Químicos, direcionada ao transporte de produtos químicos, de variados produtos embalados, cisternas e contentores, tanto por via ferroviária, como rodoviária e ainda por via marítima, assegurando o cumprimento de todas as normas e políticas de segurança, qualidade e meio ambiente desde a origem até ao destino. Mais tarde, em 2014 surge a RNM – Logística, devido à necessidade de aumento das capacidades de armazenagem, de importação e de exportação dos seus produtos. A origem desta empresa deu-se no setor têxtil, mas posteriormente, a empresa alargou a sua oferta para várias outras áreas industriais, como, a pasta de papel, a cortiça, os cosméticos, os alimentos, os detergentes, os plásticos, a borracha, a química e petroquímica, a construção, as tintas e os tratamentos de águas.

Em 2015, a empresa aumentou a suas áreas de intervenção na indústria têxtil, através da aquisição da Tuebingen Chemical Company, SA. Assim, neste momento, a RNM é a única empresa em Portugal que apresenta uma Solução Integrada com todos os produtos para qualquer indústria têxtil do mercado. Neste momento, a empresa faz parte dos dez melhores operadores de compostos químicos da Península Ibérica e os níveis de qualidade dos produtos têm que ser muito elevados. Assim, este trabalho surge pela necessidade de implementação de um método analítico para a determinação da concentração do ácido sulfúrico em concentrações elevadas, 98 %, uma vez que o método utilizado, pelo densímetro digital, que tem por base a interpolação entre da densidade

e a concentração, não é válido para concentrações acima de 80 % de ácido sulfúrico. E, ainda, por terem sido reportadas várias reclamações à empresa, devido ao facto do ácido sulfúrico chegar ao cliente com uma coloração por vezes amarelada, acastanhada, avermelhada ou mesmo preta. Assim, pretendia-se identificar as possíveis causas desta coloração, bem como o estudo das alterações das características do mesmo e dos respetivos reservatórios.

O trabalho desenvolvido foi estruturado do seguinte modo: no primeiro capítulo é feito o enquadramento da dissertação, no segundo capítulo é feita uma introdução aos materiais em estudo, como o ácido sulfúrico e respetivos reservatórios de armazenamento utilizados no mundo e os utilizados na empresa, bem como o material utilizado no fabrico destes e técnicas utilizadas na sua caracterização. No terceiro capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na caracterização dos materiais referidos anteriormente. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos e, por fim, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões e propostas algumas sugestões de trabalho futuro.

2. Introdução

2.1. O ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico, de fórmula química H_2SO_4 é um ácido mineral, solúvel em água, é incolor e inodoro extremamente tóxico, quando puro. Por esse motivo, há referência à adição de corantes para alertar os utilizadores sobre a sua perigosidade^[2]. Na Figura 2 encontra-se representada a estrutura de Lewis do ácido sulfúrico.

Inicialmente, o ácido era obtido através da seca de minerais, como sulfatos de ferro e sulfatos de cobre hidratados que quando sofrem calcinação decompõem-se e óxidos de ferro e cobre emitindo água e trióxido de enxofre que combinados originam ácido sulfúrico diluído. Atualmente, há vários processos de produção deste ácido, sendo que o processo mais utilizado para a produção de ácido sulfúrico concentrado é o processo de contacto em que são necessários os reagentes enxofre, oxigénio e água. Inicialmente, dá-se a purificação e combustão do enxofre, seguidamente a conversão de SO_2 e posteriormente a absorção do SO_3 . [3]

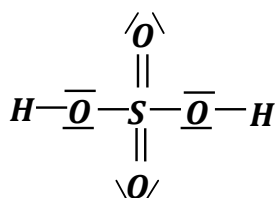


Figura 1 – Estrutura de Lewis do ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico apresenta uma densidade de $1,8356 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, uma temperatura de fusão de $10,38 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma temperatura de ebulição de $337 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta substância apresenta alguns comportamentos distintos de acordo com a sua concentração: para concentrações abaixo de 90 % este apresenta um comportamento de ácido forte e não apresenta poder desidratante e para valores de concentração acima de 90 % este deixa de ter carácter ácido e apresenta um poder desidratante mais elevado.

Na RNM, trabalha-se essencialmente com ácido sulfúrico concentrado, ou seja a 98 %. A empresa recebe o ácido sulfúrico do fornecedor, que é transportado em cisternas, este é enviado para um depósito e só posteriormente é colocado em diferentes reservatórios, em IBCs (contentores intermediários para mercadorias a granel) ou em bilhas, de acordo com a necessidade do cliente. Tal como ilustrado na Figura 2, a transferência do ácido da cisterna para o depósito é feita através de uma mangueira revestida com politetrafluoretileno (PTFE), seguidamente passa por uma tubagem de aço inox (liga de ferro-crómio) 304 L e entra então no depósito através de uma bomba também de aço inox. O enchimento é feito através de uma máquina de enchimento, em que o ácido atravessa ainda uma outra tubagem e uma mangueira do mesmo material referido anteriormente.



Figura 2 – Percurso do ácido sulfúrico na empresa

Resumidamente, o ácido sulfúrico da empresa está em contacto com: aço inox 304 L, politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de alta densidade (HDPE). Sendo uma substância muito utilizada na indústria química, por exemplo, na produção de ácido fosfórico, nas refinarias de petróleo, em baterias de automóveis, no fabrico de fertilizantes, explosivos, tintas e papel e também faz parte da composição de alguns medicamentos, é necessário ter em conta algumas propriedades como concentração (grau de pureza) determinada a partir de métodos analíticos bem como a cor que pode ser avaliada pela técnica de espectroscopia de ultravioleta-visível e ainda o teor de metais.

A análise das propriedades, como a concentração, se forem estudadas ao longo do tempo necessitam de ser sujeitas a um tratamento estatístico de modo a detetar diferenças destas ao longo do tempo.

2.2. Tratamento estatístico

A estatística está relacionada com um conjunto de métodos utilizados na recolha e interpretação de dados relativos a uma determinada área em situações em que a variabilidade e a incerteza estão presentes. Assim, podem ser utilizados vários métodos para avaliar os dados obtidos, sendo neste caso, abordados o teste t e ainda a análise de variância a um parâmetro (ANOVA).

2.2.1. Teste t

O teste t é utilizado em casos em que se pretende verificar se há diferenças significativas entre o valor obtido num dada experiência e um valor de referência dado. O valor de t é dado por:

$$t = \frac{(X_{lab} - X_v) \cdot \sqrt{N}}{Sx_{lab}} \quad (1)$$

em que N corresponde ao número de amostras ensaiadas e Sx_{lab} corresponde ao desvio padrão associado à média aritmética dos valores obtidos.

O valor de t é comparado, posteriormente com um valor tabelado, $t_{tabelado}$, para um grau de confiança de 0,05 e para $(N - 1)$ graus de liberdade e considera-se que não há diferenças significativas nos ensaios, ou seja não há evidência de erros sistemáticos quando $|t| < t_{tabelado}$. [4]

2.2.2. Análise de variância a um parâmetro (ANOVA)

Neste tipo de teste são analisadas experiências com vários grupos de observações classificados através de um só, por exemplo, amostras de ácido sulfúrico do mesmo lote retiradas ao longo do tempo. Existem algumas variações da ANOVA no entanto neste caso apenas será utilizada a ANOVA a um parâmetro. Inicialmente, é calculada a soma de quadrados total, posteriormente é calculada a soma de quadrados entre grupos e finalmente é calculada a soma de quadrados dentro de grupos. Com estes valores e consoante os número de grupos e o número de graus de liberdade, é calculado um valor de F , que posteriormente é comparado com um valor $F_{critico}$ (tabelado). Assim, se F for inferior ao $F_{critico}$, não há diferenças significativas entre os resultados obtidos em cada observação. [5]

2.3. Armazenamento do ácido sulfúrico no mundo

Dado que o ácido sulfúrico é um composto químico com uma massa volúmica relativamente elevada, que apresenta propriedades de oxidante agressivo é necessário ter alguns cuidados no seu armazenamento. A escolha do reservatório a utilizar depende de vários fatores como o grau de pureza do ácido, a concentração do ácido, a temperatura de armazenamento e a exposição à luz. As condições de armazenamento são ainda ditadas pelo mercado, custo e volume dos reservatórios.

Na Tabela 1 são apresentados alguns reservatórios do armazenamento de ácido sulfúrico, que são posteriormente explicados em detalhe. Adicionalmente, são também utilizadas bilhas, que são reservatórios equivalentes aos IBCs (normalmente 1000 L) mas de menor volume (25 L).

Tabela 1 - Diferentes tipos de reservatórios utilizados

<i>Reservatório</i>	Material do reservatório	Outras características
<i>Tanques de armazenamento verticais (ACE ROTO-MOULD)</i>	Polietileno	Inibidores de UV
<i>Tanque XLPE “Poly processing”</i>	XLPE	
<i>Tanque XLPE “Safe Tank”</i>	XLPE	
<i>OR-1000</i>	Superfície interna – PE média densidade	
<i>IBC</i>	Superfície externa – XLPE HDPE	Inibidores de UV
<i>Tanque de armazenamento em aço-carbono</i>	Aço-carbono	Com revestimento fenólico ou com revestimento de vidro*

* Dependendo da concentração do ácido a armazenar

Os tanques de armazenamento verticais de plástico (*ACE ROTO-MOULD*) são constituídos por polietileno e apresentam vantagens de durabilidade e resistência a ruturas, por exemplo, provocadas por tensões mecânicas. Estes reservatórios possuem na sua constituição inibidores de radiação UV, impedindo o contacto direto do produto com a luz solar.



Figura 3 - Fotografia de tanque de armazenamento vertical de polietileno[6]

Um outro tipo de tanque utilizado, o *Poly Processing*, é constituído por polietileno de alta densidade reticulado (XLPE) e é capaz de suportar o peso elevado do ácido sulfúrico. O XLPE é obtido pela reação de reticulação do polietileno, sendo esta realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas de polietileno, formando uma rede tridimensional termofixa.

Uma outra variante desta gama de tanques de armazenamento é o *SAFE-Tank*, também constituído por XLPE. Basicamente é um tanque dentro de outro tanque o que impede que contaminantes entrem no interior. Uma das grandes vantagens deste tipo de reservatório é o facto de reduzir o possível contacto do ácido sulfúrico com a água, diminuindo a possibilidade de reações que podem ocorrer no contacto destes dois compostos as quais são altamente exotérmicas. Em combinação com este tanque deve utilizar-se um sistema IMFO em vez de acessórios mecânicos, assegurando a integridade estrutural do tanque, uma vez que a saída do tanque e o tanque são moldados como uma única unidade, aumentando a resistência do tanque.



Figura 4 - Fotografia de SAFE-Tank[7]. A ampliação mostra o detalhe da tampa do tanque.

Estes dois tanques combinados originam um tipo de tanque diferente (OR-1000), em que a superfície interna é constituída por polietileno de média densidade e a superfície externa é constituída, também, por XPLE. A mais valia deste tipo de tanque reside na existência de uma barreira extra entre o XLPE e o produto químico, neste caso o ácido sulfúrico.

Os recipientes IBC, representados na Figura 5, são feitos de polietileno de alta densidade (HDPE) contendo inibidores de radicais UV. Estes apresentam uma elevada resistência mecânica e química, o que permite uma longa duração e, por esse motivo, são reutilizados repetidamente.



Figura 5 – Tanques IBC de 1000 L

Um outro material utilizado nos tanques de armazenamento de ácido sulfúrico é o aço ao carbono. Dependendo da concentração do ácido, podem ser usados vários tipos de revestimento, tais como, revestimentos fenólicos, usados, mais frequentemente, para H_2SO_4 a 93 % e revestimentos de vidro usados quando o ácido tem uma pureza elevada.

2.4. Armazenamento do ácido sulfúrico na empresa

A empresa utiliza diferentes tipos de embalagens: os IBC translúcidos, os IBC opacos e as bilhas de variadas dimensões. Normalmente, estes encontram-se em locais ao abrigo da luz, no entanto, podem acontecer situações em que isto não aconteça. Relativamente ao tempo médio de armazenamento do produto não existe um tempo característico.

Depois de analisadas as fichas técnicas destas embalagens verifica-se que são todas constituídas pelo mesmo material, polietileno de alta densidade (HDPE).

Os IBCs translúcidos diferem dos opacos, uma vez que os primeiros não têm uma camada protetora contra a radiação UV (exposição solar), no entanto apresentam a mesma densidade máxima relativamente ao produto que pode conter ($1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Neste momento, os IBCs usados para o armazenamento do ácido sulfúrico são os opacos, no entanto, na altura em que foram reportadas as reclamações à empresa, os IBC utilizados eram os translúcidos. Assim, este estudo será mais direcionado para o caso dos translúcidos, com uma pequena vertente para os opacos.

As bilhas apresentam, tal como os IBC opacos, uma camada protetora das radiações UV. As bilhas mais utilizadas para o armazenamento deste produto são as de 25 L. Na Figura 6 apresenta-se a imagem deste tipo de reservatórios.



Figura 6- Exemplo de uma bilha de 25 L utilizada na empresa RNM

As características das diferentes embalagens de armazenamento encontram-se sumariadas na Tabela 2.

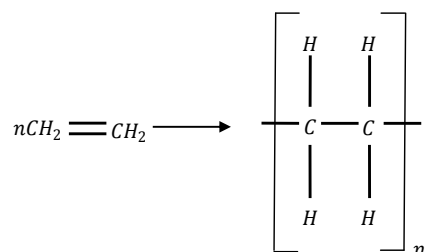
Tabela 2 - Características das diferentes embalagens utilizadas na empresa

Tipo de embalagem	Material	Características da em embalagem	Densidade máxima (g·cm⁻³)
IBC translúcido	HDPE		1,9
IBC opaco	HDPE	Estabilizador UV	1,9
Bilhas	HDPE	Estabilizador UV	1,6

2.5. O polietileno

O polietileno é obtido pela polimerização do etileno de maneira a serem obtidas moléculas de massa molecular mais elevada, de acordo com o esquema reacional apresentado na Figura 7.

A equação da reação de polimerização pode ser escrita da seguinte forma:



Etileno

Polietileno

Figura 7- Reação de polimerização do etileno para obtenção do polietileno

De todos os polímeros, o polietileno é o polímero mais simples. Este polímero apresenta zonas amorfas e zonas cristalinas, ou seja, é um polímero semicristalino. Nas zonas amorfas as cadeias macromoleculares são desordenadas e nas zonas cristalinas as cadeias são organizadas.

A cristalinidade está fortemente relacionada com as propriedades físicas e químicas do polímero, uma vez que quanto maior a cristalinidade maiores são as forças intermoleculares entre as cadeias e portanto o polímero apresentará uma maior resistência mecânica. O aumento da cristalinidade também levará ao aumento da densidade e a uma menor sensibilidade aos solventes. À medida que a densidade e o peso molecular aumentam, a resistência química aumenta, assim como a resistência à deformação por tensões, a resistência a tração e a rigidez.

Adicionalmente, devido à sua polaridade muito baixa, apresenta resistência a muitos agentes químicos habituais. Em particular, apresenta uma resistência relativamente elevada a ácidos e bases, é praticamente inerte em muitos solventes. No que concerne o comportamento térmico, este polímero apresenta uma elevada resistência térmica, mesmo a temperaturas muito baixas, uma vez que a sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente -120°C . [8][9]

Dependendo da sua densidade e do número e do tipo de ramificações, o polietileno pode ser agrupado em dois grandes grupos, polietilenos de baixa densidade, ou ramificados e polietilenos de alta densidade.

O **polietileno de baixa densidade (LDPE)** é um polietileno de alta pressão, dado que é obtido por processos de alta pressão, entre 100 MPa e 300 MPa e a uma temperatura entre os 80°C e 300°C . Na reação utilizam-se como catalisadores o oxigénio ou catalisadores de peróxido. Neste caso, a reação é bastante exotérmica, o que combinado com o facto de esta ocorrer a elevadas pressões origina uma grande quantidade de ramificações. O LDPE apresenta características de alta resistência ao impacto, estabilidade, alta flexibilidade, resistência à água e ainda a algumas soluções aquosas. [10]

O **polietileno de alta densidade (HDPE)** é obtido a pressões e temperaturas mais baixas e de forma controlada, uma vez que se utilizam catalisadores de atuação estereo-específica e por esta razão este tipo de polímero é mais linear. Assim, possui uma maior densidade o que leva a uma orientação mais eficiente das cadeias. Consequentemente, as forças intermoleculares serão mais fortes o que leva a uma maior cristalinidade, ou seja, uma maior resistência relativamente ao LDPE. [10]

O polietileno, muito utilizado no armazenamento da maioria dos produtos químicos, pode ter na sua constituição vários aditivos de modo a conferir à embalagem as propriedades pretendidas, como por exemplo, pigmentação, resistência mecânica, entre outros. Os aditivos também são introduzidos de modo a conferir estabilidade ao material durante a etapa de processamento, como os lubrificantes e auxiliares de fluxo polimérico. Estes aditivos podem ser

plasticizantes, estabilizantes, antioxidantes, que podem provocar situações problemáticas como a sua lixiviação quando postos em contacto com produtos químicos.

A composição destes plásticos pode ser determinada por várias técnicas, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), a espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e ainda a espetrometria de ressonância magnética nuclear (RMN).

2.6. Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis)

A espectroscopia de absorção no ultravioleta (100 nm-400 nm) e visível (400 nm-800 nm)[11] baseia-se na ocorrência de transições eletrónicas moleculares, ou seja, na passagem de um eletrão de um estado eletrónico de baixa energia para um estado eletrónico com energia superior através da interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente.

2.7. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia no infravermelho[12] [11] baseia-se no facto de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula – níveis vibracionais. As frequências de vibração são determinadas pela forma das moléculas, pelos níveis de energia, pela massa dos átomos que a constituem e estão relacionadas com a força da ligação e a massa dos átomos de cada extremidade. Assim, cada frequência vibracional corresponde a uma determinada ligação química. A característica essencial que a molécula deve ter para que apresente absorções na zona do infravermelho é que o seu momento dipolar se altere durante a vibração.

A reflexão total atenuada é uma técnica de refletância que permite a análise direta de amostras no estado sólido ou líquido sem qualquer preparação. Nesta técnica, um feixe de radiação IV, entra em contacto com a amostra, passando por um cristal óticamente denso com elevado índice de refração num determinado ângulo, criando-se uma onda evanescente que se propaga até à amostra.

Na zona do IV onde a amostra absorve energia a onda evanescente será atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo desta. Esta retorna ao cristal, passando por um interferómetro e posteriormente direcionada para o detetor que regista o feixe e é usado para gerar o espetro, onde se pode ver a quantidade de energia absorvida pela amostra a cada comprimento de onda. Assim, é possível interpretar quais os tipos de ligação presentes na amostra.

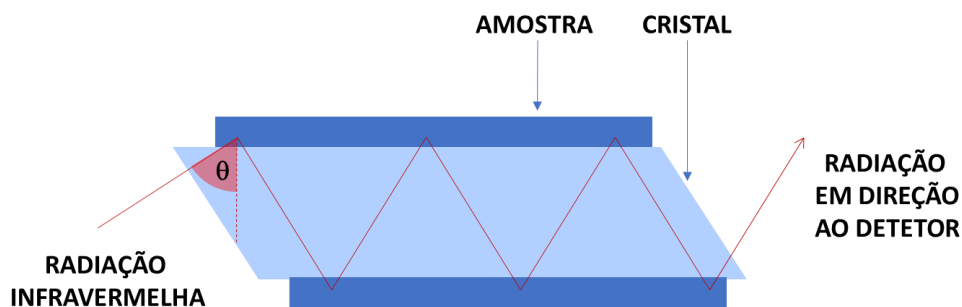


Figura 8 – Esquema ATR. Adaptado da referência [13]

2.8. Microscopia eletrônica de varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica muito versátil e muito utilizada para a caracterização microestrutural de diversos materiais sólidos, como materiais metálicos, poliméricos, biológicos, cerâmicos ou de construção. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de elétrons focado através de um sistema de lentes que é acelerado por uma tensão que varia entre 0 a 40 kV num ponto da superfície da amostra, previamente metalizada, de onde resulta a emissão de vários tipos de radiação. Através da microscopia eletrônica de varrimento pode obter-se vasta gama de ampliações, bem como algumas características estruturais da amostra, como morfologia, microestrutura e topografia de superfície. [14]

Normalmente, utiliza-se outra técnica associada à técnica SEM, a técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS), através da qual é possível a identificação e semi-quantificação de elementos químicos presentes na superfície das amostras. [15]

2.9. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Na calorimetria diferencial de varrimento [16] [17] é medido o fluxo de calor trocado entre a amostra e o meio em função da temperatura. É medida a variação da temperatura resultante de reações ou transformações químicas ou físicas durante o aquecimento ou arrefecimento da amostra em relação a uma amostra de referência. Através desta técnica podem ser determinadas dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos e exotérmicos, podendo ser obtidas informações sobre algumas propriedades, como temperatura de fusão, de cristalização e de transição vítrea, os calores específicos, as entalpias, o grau de cristalinidade, a resistência à oxidação, a resistência à degradação, presença de impurezas ou aditivos, entre outros. Assim, esta técnica é muito utilizada na caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos.

2.10. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear [11] baseia-se na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos, que se comportam como ímanes, como o ^1H ou ^{13}C . Quando se submetem compostos com estes átomos a um forte campo magnético e são expostos a uma

radiação eletromagnética na frequência rádio, os núcleos mudam de orientação e quando retomam a sua posição original emitem uma radiação característica. Este fenómeno designa-se por ressonância magnética nuclear. ^[18]

A radiação emitida é detetada originando um sinal elétrico, que quando submetido a uma transformada de Fourier, origina um espectro de sinal em função da frequência aplicada, designando-se por espectro RMN:

A RMN permite a determinação do número e o tipo de grupos químicos num composto, sendo assim possível a informação sobre a sua estrutura molecular.

2.11. Ferramentas básicas da qualidade

As ferramentas básicas da qualidade são, muitas vezes, utilizadas na indústria, de modo a poderem ser identificadas e posteriormente removidas as causas de um determinado problema, obtendo-se, assim, uma maior produtividade. Estas técnicas ajudam na construção de uma abordagem estruturada na recolha de informação, de modo a ser efetuada a identificação do problema, bem como a sua importância relativa, a sua análise e ainda tomadas de decisão sobre alterações a efetuar para a obtenção dos resultados desejados.

Apesar de serem ferramentas muito simples, apresentam um elevado impacto visual e mais de 80 % dos problemas de uma determinada organização são resolvidos recorrendo a estas ferramentas. Dependendo do problema em causa, podem utilizar-se diferentes ferramentas sendo elas, fluxogramas, folhas de verificação, histogramas, formulário de recolha de dados, diagramas de Pareto, diagramas de causa-efeito, gráficos e ainda cartas de controlo.

Quando se pretende avaliar as potenciais causas de determinado problema, os diagramas de causa-efeito são muito eficazes. No que concerne a avaliação de relevância de um determinado problema, o uso de formulários de recolha de dados é muito útil, assim como o diagrama de Pareto[19]

2.11.1. Diagramas de causa-efeito

Esta ferramenta ajuda na identificação das principais causas de um determinado problema, procurando dar resposta às mesmas. Inicialmente é identificado o problema e, posteriormente, são identificadas as causas principais que podem estar na origem do problema. Estas podem ter origem em diversos fatores, estando divididas em 5 categorias como, materiais, métodos de trabalho ou de medida, mão-de-obra, máquinas e meio ambiente. Seguidamente, identificam-se as causas primárias, que estão na origem das causas gerais e numa outra fase, as causas secundárias que estão na origem das causas primárias e assim sucessivamente.

2.11.2. Formulário de recolha de dados

Os formulários de recolha de dados são utilizados para uma melhor organização na recolha de dados relacionados, por exemplo, com características de produtos, parâmetros de um determinado processo ou ocorrência de reclamações ou defeitos. Estes formulários devem ter uma interpretação rápida e devem ser preenchidos por qualquer membro da empresa, sem que seja exigida uma pessoa especializada. Com estes formulários é possível a identificação dos defeitos mais frequentes e posterior análise dos defeitos com atenção prioritária.

2.11.3. Diagrama de Pareto

O diagrama de Pareto é apresentado sob a forma de um gráfico de barras, tal como o ilustrado na Figura 10, que estão ordenadas da causa mais frequente para a menos frequente, complementado com uma curva cumulativa. Em cada barra é representada uma causa e a ocorrência.

Permite a identificação das causas mais frequentes de um determinado problema, bem como, o impacto que estas podem ter na organização, procurando levar a cabo o princípio de Pareto, em que 80 % das consequências provêm de 20 % das causas. Assim, é possível a tomada de ações corretivas de modo a eliminá-las. Normalmente, são construídos a partir de um formulário de recolha de dados

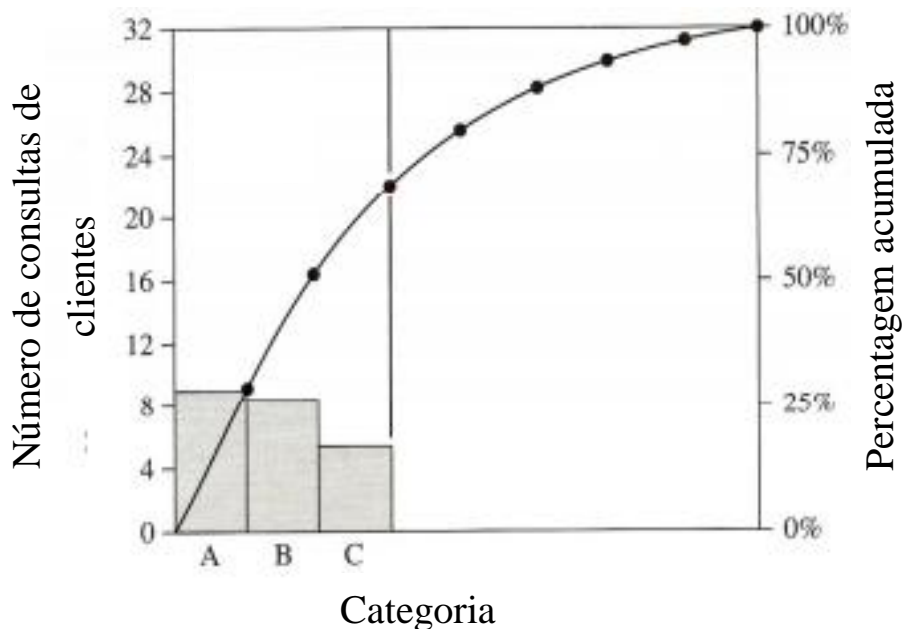


Figura 9 – Exemplo de um diagrama de Pareto [20]

3. Metodologias

3.1. Metodologia para o estudo das características do ácido sulfúrico

3.1.1. Determinação da concentração

O método utilizado na determinação da concentração do ácido sulfúrico foi baseado no procedimento descrito na norma ASTM E 223 para a determinação da acidez total, através de uma titulação ácido-base. Assim, o procedimento seguido para a determinação da concentração foi o seguinte:

- **Reagentes:** Solução padrão de hidróxido de sódio (0,5000 N) e amostras de ácido sulfúrico
- **Material/Equipamentos:** Material corrente de laboratório, Erlenmeyers, balança de precisão 0,0001 g e bureta de 50,00 mL

De acordo com a Tabela 3 [21] foram pesados rigorosamente cerca 2,000 g da amostra de ácido sulfúrico.

Tabela 3 - Massa da toma de amostra de ácido sulfúrico a pesar

H ₂ SO ₄ , %	Massa da toma da amostra (g)
98	1,9 a 2,2
94	2,0 a 2,3
90	2,1 a 2,4
85	2,2 a 2,6
80	2,3 a 2,7
77	2,4 a 2,8
75	2,5 a 2,9

Seguidamente, foi feito o peso até 100,0000 g com água. Desta solução foram transferidos 10,00 mL para um Erlenmeyer, adicionaram-se 3-4 gotas de fenolftaleína e titulou-se com hidróxido de sódio 0,5000 N.

A acidez total expressa em percentagem massa de ácido sulfúrico é, então, determinada por:

$$\%(m/m)H_2SO_4 = \frac{V \times N \times 0,04904}{W} \times 100 \quad (2)$$

Em que, V corresponde ao volume gasto de hidróxido de sódio na titulação em mL, N corresponde à normalidade da solução de hidróxido de sódio e W corresponde à massa da amostra em gramas

Inicialmente, foi efetuado o procedimento apresentado para uma amostra de ácido sulfúrico conforme, ou seja, sem alteração da cor e posteriormente foram analisadas amostras de ácido sulfúrico não conformes, com a cor alterada.

3.1.2. Metodologia para a determinação do teor de metais

A análise de metais no ácido sulfúrico foi feita recorrendo a um laboratório externo – Laboratório de Análise do Instituto Superior Técnico (LAIST), em que foi feita a preparação da amostra e posteriormente a determinação do teor de metais através da técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP).

A análise foi feita apenas a uma amostra, bilha 3, de cor escura e apenas foram quantificados os metais ferro e crómio, que fazem parte da constituição do depósito em que o ácido fica armazenado antes de ser descarregado para IBCs ou bilhas.

3.2. Metodologia para realização de testes

3.2.1. Interação entre os reservatórios e o ácido

Com o objetivo de se avaliar o efeito de diversas variáveis na interação entre os vários reservatórios e o ácido sulfúrico foram colocadas várias amostras de IBC e bilha em contacto com o ácido em diferentes condições. As condições selecionadas foram dois valores de temperatura (40 °C e 5 °C) para simular os limites aos quais o ácido é armazenado e presença ou ausência de luz. No entanto, devido a um problema logístico com as amostras não foi possível obter resultados conclusivos no caso da presença de luz, pelo que os resultados obtidos serão apenas referentes à ausência de luz.

Nas Figuras 10 e 11 é possível verificar o aspeto inicial do ácido sulfúrico, que se apresentava límpido, em que o Ensaio 1 corresponde ao ensaio colocado à temperatura de 5 °C na ausência de luz, o Ensaio 2 colocado a 5 °C e presença de luz, o Ensaio 3 colocado a 40 °C e presença de luz e o Ensaio 4 colocado a 40 °C e ausência de luz, que para os IBCs quer para as bilhas.

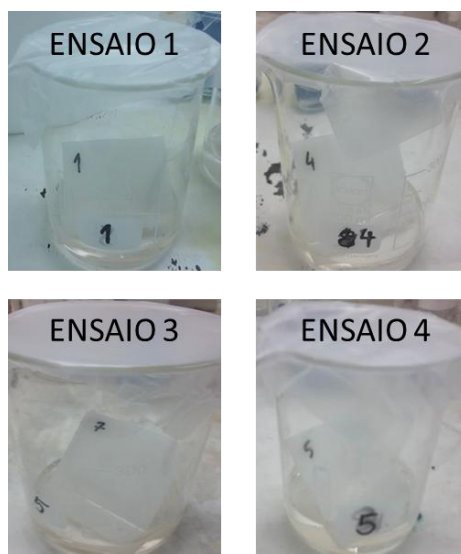


Figura 10 - Início dos testes de interação do ácido com os reservatórios para o caso de IBC

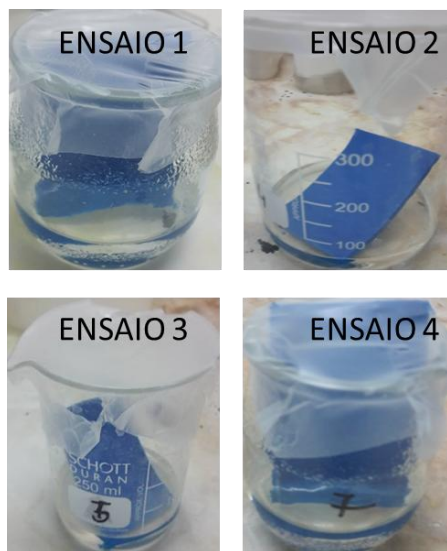


Figura 11 - Início dos testes de interação do ácido com os reservatórios para o caso de bilhas

Ainda foram colocados copos de vidro nas mesmas condições, mas sem a amostra de bilha ou IBC, de modo a verificar se a alteração da cor que se viria a verificar era consequente do contacto do ácido sulfúrico com o material destes reservatórios.

3.2.2. Simulação de Descarga

Este ponto foi realizado para avaliar o comportamento do ácido sulfúrico em contacto com IBCs ou bilhas, no momento da descarga e o seu comportamento no reservatório ao longo do tempo.

Assim, foram efetuadas descargas para um **IBC translúcido (1)** e para um **IBC opaco (2)** dado que recentemente se começaram a utilizar este tipo de reservatórios para o armazenamento do ácido, sendo monitorizada a concentração, bem como a cor ao longo do tempo. No início deste estudo a cor do ácido apresentava-se límpida, como se pode ver na Figura 12.

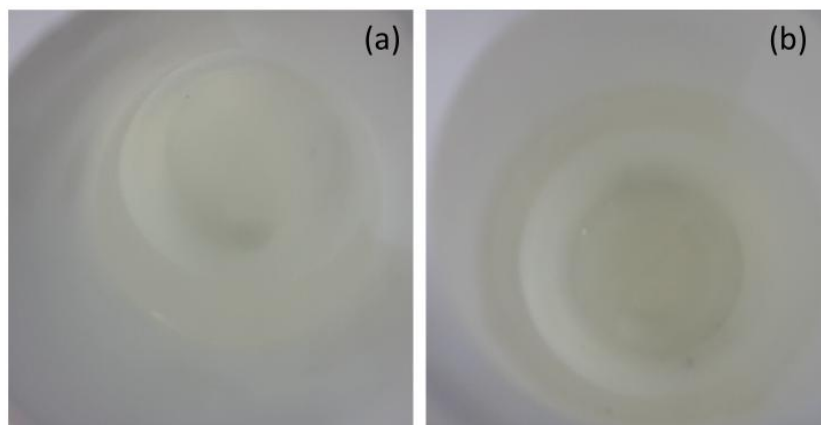


Figura 12 – Aspeto inicial do ácido sulfúrico relativamente ao a) IBC e b) IBC 2

Ainda foi feita uma simulação de descarga em bilhas, sendo efetuada uma descarga para o caso de uma bilha completamente nova e ainda para uma bilha dedicada ao produto, sendo também estudada a concentração e a cor ao longo do tempo. No início o ácido apresentava um aspeto límpido, tal como no caso dos IBCs.

3.3. Metodologia para a avaliação da cor

Para efetuar a avaliação da cor do ácido sulfúrico procedeu-se à técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis), utilizando o espectrofotómetro PG Instruments “UV-Visible Spectrophotometer T60”.

Inicialmente, utilizando células de vidro, foi feito o varrimento dos comprimentos de onda entre 400 nm e 900 nm de uma amostra de ácido sulfúrico sem cor, de modo a verificar o comprimento de onda de máxima absorvência, verificando-se que seria a 400 nm.

Posteriormente foram obtidos mais dois espectros na gama de comprimentos de onda compreendidos entre 400 nm e 700 nm para amostras de ácido sulfúrico com cores mais acentuadas, bilha 3 e bilha 4, encontrando-se os resultados na Figura 18, na secção 4.4.

Para as restantes amostras em estudo apenas foi feita a leitura ao comprimento de onda igual a 400 nm, representando-se graficamente a evolução da cor do ácido sulfúrico presente nos IBCs e bilhas em estudo ao longo do tempo. (secção 4.4)

Numa outra fase, foram efetuados os espectros na gama comprimentos de onda compreendidos entre 190 nm e 1100 nm, utilizando células de quartzo, de modo a verificar o comportamento das amostras de modo mais completo.

3.4. Metodologia para o estudo dos plásticos

O estudo da superfície dos plásticos utilizados no armazenamento do ácido sulfúrico foi efetuado recorrendo a técnicas diferentes, como, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e a ressonância magnética nuclear de protão (^1H RMN) e à realização de uma extração dos aditivos do plástico.

3.4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de refletância atenuada (FTIR-ATR)

Através desta técnica foram analisadas amostras dos reservatórios, IBCs e bilhas, que estiveram cheios com ácido sulfúrico, em que se verifica a zona em que o ácido esteve em contacto com o reservatório (zona preta em bilhas e zona acastanhada em IBCs) e a zona em que não esteve, como se pode observar na Figura 13, utilizando o equipamento FTIR Bruker Tensor, com acessório Specac MKII - Golden Gate, para uma gama de números de onda de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 256 acumulações.

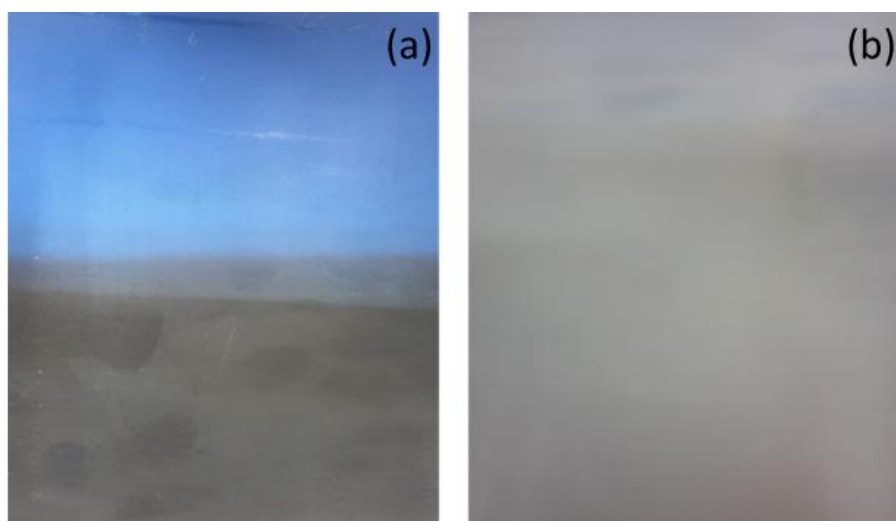


Figura 13 - Amostra de bilha à esquerda e IBC à direita que foram cheias com ácido sulfúrico, correspondendo a parte de baixo à parte em contacto com o ácido.

3.4.2. Microscopia eletrónica de varrimento

As amostras presentes na Figura 13 (zona em contacto com ácido e zona que não esteve em contacto) e ainda a amostra de IBC submetida a alta temperatura, que no momento da análise já apresentava coloração também na parte interior, foram analisadas por SEM. Para a amostra submetida a alta temperatura (40 °C) foi efetuada a análise à parte interior e exterior que estiveram em contacto com o ácido.

Além de ser feita a análise da topografia da amostra do reservatório, foi ainda feita uma análise química – SEM-EDS – de modo a identificar os elementos químicos presentes nas amostras, obtendo-se os resultados apresentados na secção 4.5.1. Foi utilizado um microscópio SEM, HITACHI SU-70, acoplado com um espectrómetro de energia dispersiva de raios X (EDS, BRUKER Quantax), em que inicialmente foram montadas as amostras num disco metálico coladas com cola de carbono e posteriormente foram revestidas com carbono.

3.4.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Esta técnica foi utilizada para a análise de amostras de IBC e bilhas antes de sofrerem o processo de extração e após o mesmo, de modo a serem verificadas alterações antes e após a extração. Ainda foi analisada uma amostra de bilha que esteve em contacto com o ácido sulfúrico e que se apresentava preta, bem como uma amostra de polietileno virgem em pó da marca ALDRICH, com massa molecular média entre 3000000 Da e 6000000 Da, com densidade 0,94 g·ml⁻¹ a 25 °C e com temperatura de fusão 138 °C. Finalmente, foi também analisada uma amostra de extrato de bilha, obtida na extração, no entanto, não se obtiveram resultados conclusivos, dado que a quantidade de extrato era muito pequena. Foi utilizado um calorímetro diferencial de varrimento Perkin Elmer Diamond DSC, operando com uma velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ entre -95 °C e 150 °C.

3.5. Metodologia para a extração dos aditivos dos plásticos

De modo a verificar se a coloração dada ao ácido sulfúrico pelo plástico era proveniente dos aditivos presentes neste, foi efetuada uma extração, de modo a tentar extraí-los.

Inicialmente, foram mergulhadas amostras de IBC e bilhas, pesadas previamente, em porta amostras, também pesados, com volumes conhecidos de solventes, etanol, acetona, clorofórmio, acetato de etilo e éter de petróleo, de modo a verificar qual o solvente que melhor extrairia os aditivos. Após 3 dias sob agitação magnética, foram retiradas as amostras do contacto com os solventes, deixando-se secar e evaporar todo o solvente, de modo a ficar apenas o extrato.

Posteriormente, foi efetuado o espectro de UV-vis deste extrato, que foi dissolvido em 3 mL de clorofórmio, de modo a verificar em que comprimento de onda absorvia, utilizando o equipamento de UV-vis “UV-Visible Spectrophotometer T60”, utilizando células de quartzo com

uma correção da linha de base na gama de comprimentos de onda compreendidos entre 190 nm e 1100nm

Destes 3 mL, foi retirado 1 mL ao qual foram adicionadas 3 gotas de solução concentrada de ácido sulfúrico e o restante foi analisado através de FTIR-ATR, assim como as amostras do plástico mergulhadas nos vários solventes.

Após 6 dias de contacto do extrato com ácido sulfúrico observava-se já uma coloração e separação de fases. A fase corada foi recolhida com uma pipeta de Pasteur e foi dissolvida em etanol de modo a ser feito o espectro de UV-vis, dado que em clorofórmio o resíduo não se dissolvia. Ainda foi feita análise através de FTIR-ATR.

Por fim, após a evaporação do etanol a amostra foi submetida a um aquecimento a 105 °C durante 2 horas numa estufa com ventilação. O produto obtido era negro e foi também analisado por UV-vis, FTIR-ATR e ¹H RMN.

Este procedimento foi feito em triplicado e foram ainda obtidos os espectros do resíduo utilizando etanol em vez de clorofórmio, de forma a verificar a consistência dos resultados. Os resultados encontram-se no Anexo F.

3.6. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de ¹H RMN foi utilizada para a análise do resíduo resultante da extração de uma amostra de bilha, bem como para a análise do extrato após exposição ao ácido e posterior aquecimento a 105 °C. Foi utilizado como solvente o clorofórmio deuterado. O equipamento utilizado foi o espectrómetro Bruker Avance 300, equipado com uma sonda QNP a operar com frequência de 300 MHz.

4. Resultados e análise de resultados

Dado que o método utilizado pela empresa, utilizando o densímetro digital, não era válido para concentrações de ácido sulfúrico superiores a 80% foi necessária a implementação de um método analítico capaz de determinar a concentração do ácido para concentrações superiores.

Além da limitação do método analítico, um outro problema que se pretendia analisar era o desenvolvimento de cor das amostras de ácido sulfúrico durante o armazenamento em diferentes tipos de reservatórios. Assim, foram identificadas possíveis causas deste problema, recorrendo-se a um diagrama de causa-efeito, de modo a determinar os aspetos com maior relevância no problema.

Após este passo, foram definidas estratégias para a confirmação ou não das causas anteriormente apresentadas, bem como, o estudo das alterações das características do ácido sulfúrico, tais como a alteração da concentração, o teor de metais e a avaliação da cor.

Finalmente, foi ainda feita a caracterização dos diferentes reservatórios, recorrendo a técnicas espectrofotométricas, à espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton e à microscopia eletrónica de varrimento, à análise térmica e ainda à realização de uma extração simples dos aditivos presentes nestes

4.1. Identificação das causas do problema

O estudo das possíveis causas da coloração que o ácido sulfúrico apresenta, quando armazenado foi efetuado recorrendo a uma ferramenta básica de qualidade, diagrama de causa-efeito que irá ser apresentado mais à frente.

As causas da coloração podem ter origem em diversos fatores. No caso dos IBC tanto translúcidos como opacos, a origem pode estar na lavagem, uma vez que o enchimento do ácido sulfúrico poderá ocorrer ainda antes de a embalagem estar completamente seca. Assim, poderá ocorrer reação entre o ácido sulfúrico e água, que por ser uma reação muito exotérmica liberta uma quantidade relativamente elevada de calor, o que poderá levar a um aumento da temperatura, podendo levar à degradação do IBC.

Ainda um outro fator relacionado com a lavagem é o facto da água utilizada na lavagem poder conter metais pesados. Assim, pode-se dizer que existem indícios de que o ácido sulfúrico possa ter na sua composição metais pesados que podem ser responsáveis pela alteração da cor.

Ainda se pode admitir que uma outra causa que poderá estar na origem deste problema é a possibilidade de ocorrência de reação entre o polietileno, constituinte do IBC e o produto.

No caso dos IBC translúcidos, este problema também poderá ter a ver com a exposição do ácido à luz. Já no caso das bilhas, este facto não pode ser considerado, nem os fatores anteriormente mencionados associados à lavagem, uma vez que neste caso não acontece a lavagem, dado que são

dedicadas ao produto, ou seja as bilhas dos produtos são enchidas, posteriormente, com o mesmo produto.

Posteriormente, as causas anteriormente apresentadas foram compiladas através de um diagrama de causa-efeito [19], na Figura 14, para os dois tipos de embalagens utilizadas na empresa, no momento em que foram reportadas as reclamações à empresa.

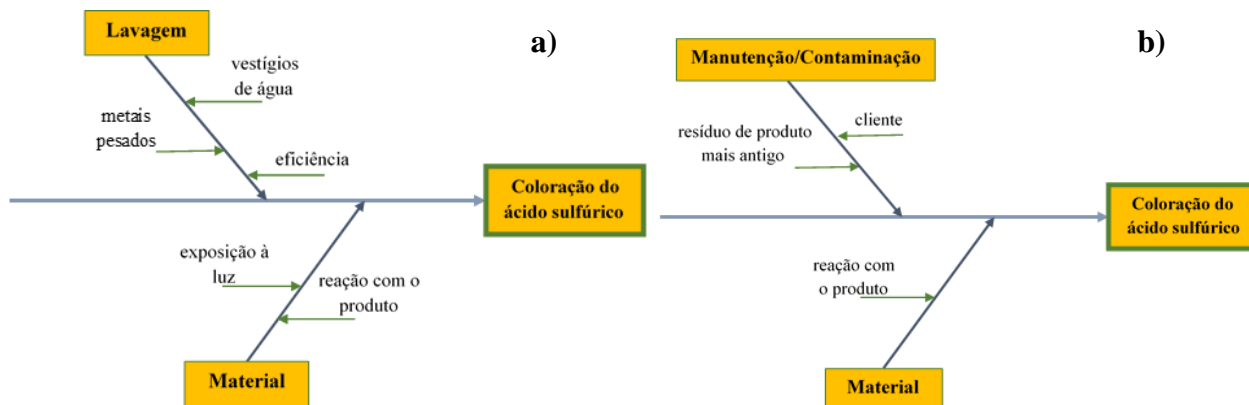


Figura 14 - Diagrama de causa-efeito usando a) IBC e b) usando bilhas

4.2. Propriedades do ácido sulfúrico

4.2.1. Determinação da concentração

Como já referido anteriormente, foi necessária a implementação de um método analítico para medir a concentração do ácido sulfúrico, quando este se apresenta em concentrações superiores a 80 %. Assim, foram efetuadas pesquisas de várias normas associadas a este método. Inicialmente, foi analisada uma norma indiana IS-266 (1963), posteriormente uma norma portuguesa NP-1068 (1975) e por fim uma norma ASTM E-223.

Uma vez que o procedimento da norma portuguesa era muito demoroso, dado que requeria uma fase de aquecimento até à ebulição e posterior arrefecimento, o método utilizado na determinação da concentração do ácido sulfúrico foi baseado no procedimento descrito na norma ASTM E 223, através de uma titulação ácido-base, dado que se trata também de uma norma internacional. Os resultados de concentração obtidos para as amostras que já apresentavam coloração encontram-se nas Tabelas 4 a 8

**Tabela 4 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 1
(lote 14000723)**

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0165	0,10	8,20	8,10	98,49
	8,30	16,40	8,10	98,49
	16,50	24,50	8,00	97,28
2,0807	0,10	8,50	8,40	98,99
	8,60	17,00	8,40	98,99
	17,10	25,50	8,40	98,99
2,1928	0,10	8,80	8,70	97,28
	9,20	18,00	8,80	98,40
	19,00	27,80	8,80	98,40

**Tabela 5 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 2
(lote 14002011)**

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0013	0,20	8,20	8,00	98,02
	8,60	16,70	8,10	99,24
	16,80	24,80	8,00	98,02
2,0239	0,10	8,20	8,10	98,13
	8,50	16,70	8,20	99,34
	16,80	24,90	8,10	98,13
2,0852	25,40	33,70	8,30	97,60
	0,00	8,30	8,30	97,60
	8,40	16,80	8,40	98,78

**Tabela 6 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 3
(lote 16000332)**

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1034	0,10	8,40	8,30	96,76
	8,55	16,90	8,35	97,34
	17,10	25,50	8,40	97,92
2,0724	0,00	8,30	8,30	98,20
	8,60	16,80	8,20	97,02
	17,20	25,50	8,30	98,20
2,0938	0,00	8,40	8,40	98,37
	8,60	17,00	8,40	98,37
	17,20	25,50	8,30	97,20

**Tabela 7 – Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme da bilha 4
(lote 16003540)**

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0221	0,10	8,20	8,10	98,22
	8,45	16,50	8,05	97,61
	17,20	25,30	8,10	98,22
2,0679	0,10	8,50	8,40	99,60
	8,60	16,90	8,30	98,42
	17,00	25,30	8,30	98,42
2,0056	25,10	33,10	8,00	97,81
	8,60	16,70	8,10	99,03
	17,10	25,10	8,00	97,81

**Tabela 8 - Resultados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico não conforme do IBC
(lote 16004221)**

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0237	0,10	8,20	8,10	98,14
	8,30	16,40	8,10	98,14
	16,50	24,70	8,20	99,35
2,0032	0,10	8,00	7,90	96,70
	8,10	16,10	8,00	97,92
	24,40	32,40	8,00	97,92
2,1640	0,10	8,70	8,60	97,45
	9,00	17,65	8,65	98,01
	17,70	26,40	8,70	98,58

Analisando os resultados obtidos no caso do ácido não conforme, verifica-se que em quase todos os casos não há uma alteração significativa da concentração, de acordo com a concentração dada pelo fornecedor, exceto no caso da bilha 3, como se pode verificar na Tabela 6. Daqui se conclui que mesmo que o ácido sulfúrico apresente uma cor anormal, a sua concentração não se altera, durante um período de tempo mais ou menos longo.

Os valores de concentração dados pelo fornecedor, bem como, o erro relativo em % calculado com base no valor obtido e no valor dado pelo fornecedor, encontra-se na Tabela 9.

Ainda foi realizado um teste t , de modo a verificar a ocorrência de diferenças significativas entre o valor calculado e o valor dado pelo fornecedor, cujos resultados se encontram na Tabela 10. O exemplo de cálculo encontra-se no Anexo A.

Analisando estes resultados, verifica-se que apenas no caso da bilha 3 é que se pode concluir que existem diferenças significativas entre o valor obtido e o valor dado pelo fornecedor, uma vez que se verifica que : $|t| > t_{tabelado}$..[4][5]

Tabela 9 - Comparação das concentrações obtidas com as concentrações dada pelo fornecedor

	Bilha 1	Bilha 2	Bilha 3	Bilha 4	IBC
<i>c_{obtida}</i> (% m/m)	98,37	98,32	97,71	98,35	98,02
<i>c_{fornecedor}</i> (% m/m)	98,51	98,50	98,60	98,60	98,50
<i>Erro relativo</i> (%)	0,1431	0,1848	0,9035	0,2555	0,4825

Tabela 10 – Resultados obtidos através do teste *t*

	Bilha 1	Bilha 2	Bilha 3	Bilha 4	IBC
<i>t</i>	0,6340	0,8377	4,233	1,194	1,964
<i>t_{tabelado}</i>	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31

4.2.2. Determinação do teor de metais

Considerando que o ácido sulfúrico recebido pela RMN é incolor e que a coloração se desenvolve ao longo do período de armazenamento, o desenvolvimento dessa coloração poderia estar associado à presença de metais em concentrações diferentes das presentes na ficha técnica do produto. Por esse motivo submeteu-se uma amostra de uma amostra de ácido sulfúrico particularmente escura para análise por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) com vista à determinação do teor em ferro e cromo que poderão ter origem na produção e/ou no armazenamento em depósitos de aço inox. Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos relativamente à quantificação dos metais por ICP para a amostra não conforme, bilha 3.

Tabela 11 - Resultados obtidos relativamente à quantificação de ferro e cromo na amostra de ácido sulfúrico da bilha 3

Elemento	Resultado
Crómio	< 0,12 mg/kg
Ferro	6,6 mg/kg

Pela análise dos resultados verifica-se que os valores encontram-se dentro dos parâmetros normais que são 8,1 mg/kg para o ferro e ≤ 1 mg/kg para o cromo, de acordo com a ficha técnica do ácido sulfúrico, pelo que se pode concluir que estes metais não contribuem para o ganho de coloração do ácido sulfúrico.

4.3. Testes efetuados

De modo a verificar a interação existente entre os reservatórios de armazenamento com o ácido sulfúrico, em diferentes condições, foram efetuados alguns testes apresentados a seguir.

4.3.1. Testes em IBC e Bilhas

Estes testes foram feitos com o objetivo de verificar o comportamento do ácido sulfúrico ao longo do tempo em reservatórios reais, nas condições de armazenamento, existentes na RNM, ou seja à temperatura de aproximadamente 18 °C. Para tal, foram efetuadas descargas do ácido para um IBC translúcido, como era utilizado na altura em que foram reportadas as reclamações à empresa e ainda, como recentemente se começaram a utilizar IBCs opacos no armazenamento do ácido sulfúrico, foi feita também uma descarga para este tipo de IBCs. Além disso, foram ainda feitas descargas para uma bilha nova e uma bilha dedicada, também muito utilizadas pela empresa no armazenamento do ácido. Estes reservatórios foram colocados no armazém RNM, como normalmente é armazenado o ácido sulfúrico para venda. Na Tabela 12 encontram-se sumarizados os parâmetros avaliados na simulação da descarga para IBCs.

Tabela 12 – Resultados referentes à simulação de ácido sulfúrico em diferentes IBCs

Número do IBC	Características do IBC	Reação/Coloração		Alteração da concentração
		No momento	Ao longo do tempo	
1	Translúcido	Não	Não	Não
2	Opaco	Não	Não	Não

Foram retiradas amostras dos IBCs em estudo ao fim de 4 dias de armazenamento, bem como ao fim de 18, 27, 42 e 60 dias verificando-se, durante este período de tempo, que não houve qualquer tipo de reação/alteração de cor em nenhum deles, mostrando-se o ácido com aspeto límpido como inicialmente. Também foi feita a análise da concentração a longo do tempo, com os mesmos dias de armazenamento anteriormente referidos, cuja descrição do método utilizado se encontra no *Capítulo 3*, verificando-se que esta não apresenta alterações significativas durante o período de tempo em estudo, como se pode verificar pela análise de variâncias apresentada mais à frente. Os resultados obtidos encontram-se o Anexo C.

Em relação às bilhas, os fatores a ter em conta na descarga serão a reação com o material, bem como, a reação com outro ácido presente na bilha (no caso de uma bilha dedicada).

Tabela 13 - Resultados referentes à simulação de ácido sulfúrico em diferentes bilhas

Número do Bilha	Características da Bilha	Reação/Coloração		Alteração da concentração	
		No momento	Ao longo do tempo	No momento	Ao longo do tempo
1	Nova	Não	Não	Não	Não
2	Dedicada ao produto	Não	Sim	Não	Não

Neste caso, foram efetuadas análise à concentração ao fim de 4, 11, 18 e 38 dias de armazenamento verificando-se que não houve alterações significativas da concentração. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo C.

Em relação a alterações visíveis a olho nu da cor, verificou-se que ao fim de 38 dias de armazenamento, o caso da bilha dedicada, se verificam alterações.

Para o caso dos IBCs e Bilhas em que foram efetuadas análises de concentração a amostras retiradas ao longo do tempo, foi efetuada uma análise de variâncias de modo a verificar se há diferenças entre as médias de cada grupo de análises, cujo exemplo de cálculo se encontra no Anexo B. [5]

Os resultados obtidos para ambos os IBCs encontram-se na Tabelas 14 e 15, respetivamente.

Tabela 14 - ANOVA relativa à comparação das concentrações do IBC 1

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre dias	2,317	4	0,5793	1,877	0,1334	2,606
Intra dias	12,35	40	0,3087			
Total	14,66	44				

Tabela 15 - ANOVA relativa à comparação das concentrações do IBC 2

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre dias	2,009	4	0,5023	1,339	0,2721	2,606
Intra dias	15,00	40	0,3750			
Total	17,01	44				

Para as bilhas, no caso da bilha nova os resultados encontram-se na Tabela 16 e no caso da bilha dedicada os resultados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 16 - ANOVA relativa à comparação das concentrações da bilha nova

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre dias	2,206	3	0,7353	1,386	0,2647	2,901
Intra dias	16,97	32	0,5303			
Total	19,18	35				

Tabela 17 - ANOVA relativa à comparação das concentrações da bilha dedicada

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre dias	0,8191	3	0,2730	0,6124	0,6120	2,901
Intra dias	14,27	32	0,4459			
Total	15,09	35				

Em que, *SQ* corresponde à soma de quadrados total entre grupos (neste caso, entre dias) e dentro de grupos (intra dias), *gl* corresponde ao número de graus de liberdade, *MQ* corresponde à média quadrática dentro de grupos e entre grupos, o valor de *F* corresponde ao valor obtido pela divisão das médias quadráticas e o valor de $F_{crítico}$ é um valor tabelado.

Sabe-se que se o valor de *F* calculado for inferior ao valor de *F* crítico conclui-se que não há diferenças significativas entre os valores médios dos dias.[5] Assim, de acordo com os resultados obtidos verifica-se que não há diferenças significativas entre as médias dos resultados.

4.3.2. Interação entre os reservatórios e o ácido

Neste tipo de testes, o objetivo prende-se com a verificação do comportamento do ácido ao longo do tempo, mas em condições extremas que podem ocorrer durante o armazenamento, como 5 °C e 40 °C.

Observando cada copo colocado em diferentes condições, verifica-se um aumento gradual da cor ao longo do tempo.

Ao fim de 1 semana de contacto do ácido sulfúrico com as amostras de IBC a 40 °C, a alteração da cor do ácido já era bem visível, bem como a coloração da própria amostra, mas apenas do lado exterior. No entanto, a coloração da amostra também depressa apareceu no lado interior. Ao fim de 13 dias de exposição, verificou-se alteração da cor do ácido em todas as condições de exposição. A coloração na amostra de bilha colocada a 40 °C demorou mais a aparecer. Ao fim de 21 dias de exposição já se verificava alguma coloração, mas mais visível na parte exterior. Verificou-se também que as condições onde ocorre uma maior degradação é a temperaturas

elevadas e por esse motivo foi também colocada uma amostra de cada reservatório fora do contacto com o ácido, não se verificando qualquer alteração visível.

Foi ainda efetuado um estudo para verificar o comportamento do ácido sulfúrico com a temperatura e a luz, utilizando um copo de vidro mas sem a amostra de reservatório colocada, verificando-se que a 40 °C e ausência de luz, há também uma ligeira alteração da cor, como se pode ver na Figura 15., ao fim de 22 dias de armazenamento a esta temperatura.

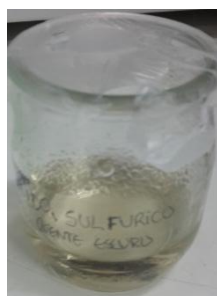


Figura 15 - Aspeto do ácido sulfúrico no copo de vidro ao fim de 22 dias de armazenamento

Por outro lado, a amostra de ácido sulfúrico colocada no copo de vidro colocado a 5 °C sem luz a cor nunca teve alterações visíveis, mantendo-se incolor.

Ao fim de 40 dias a coloração foi ficando mais acentuada tanto nas colocadas a 5 °C e 40 °C , apenas nos casos na ausência de luz, apresentando-se com uma cor amarelada a 5 °C e com uma cor castanha escura a 40 °C. Este efeito foi mais evidente nos copos que continham amostras de IBC, como se pode verificar na Figura 16, em que o Ensaio 1 corresponde ao ensaio efetuado a 5 °C na ausência de luz e o Ensaio 4 corresponde ao ensaio efetuado a 40 °C na ausência de luz.

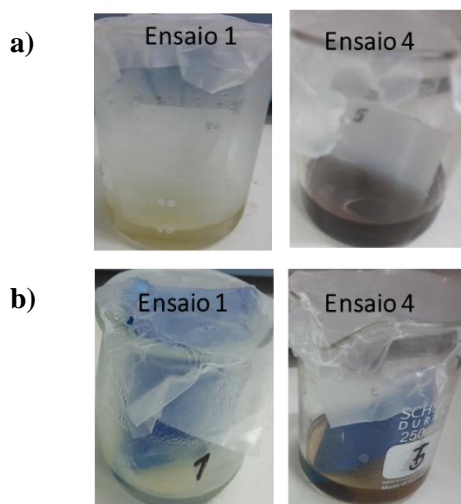


Figura 16 - Aspeto do ácido sulfúrico colocado em contacto com os diferentes reservatórios a) IBC e b) bilhas ao final de 40 dias de exposição.

Em relação às amostras com exposição à luz não foi possível tirar mais conclusões devido a um problema logístico com as mesmas.

Foi ainda feito um estudo de concentração para os diferentes casos, cujos resultados se encontram sumarizados na Figura 17, para os Ensaio 1 e 4.

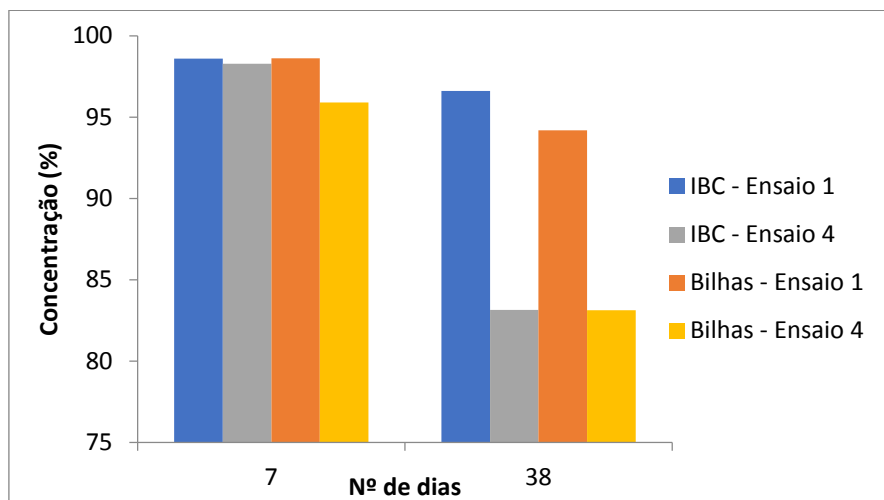


Figura 17 – Gráfico de barras correspondente à alteração das concentrações das diferentes amostras colocadas em ácido ao longo do tempo nos Ensaio 1 e 4.

Pela análise da Figura 17, verifica-se que há uma diminuição da concentração ao longo do tempo, ou seja, à medida que há um aumento da coloração e que a maior diminuição da concentração dá-se no Ensaio 4 tanto para as amostras de IBC como para as amostras de bilha colocadas em contacto com o ácido. O mesmo se pode verificar nas Tabelas presentes no Anexo D.

4.4. Avaliação da cor

Inicialmente analisou-se uma amostra incolor e de mais duas amostras com cores mais acentuadas (bilha 3 e bilha 4 analisadas na determinação da concentração) recorrendo à espectroscopia no UV-Vis, utilizando células de vidro. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 18. Como seria de esperar, a amostra incolor não apresentou qualquer sinal na zona do visível. Porém, nos espectros das amostras com cor verifica-se que há absorção nesta região, mas com intensidades distintas na gama de comprimentos de onda considerados.

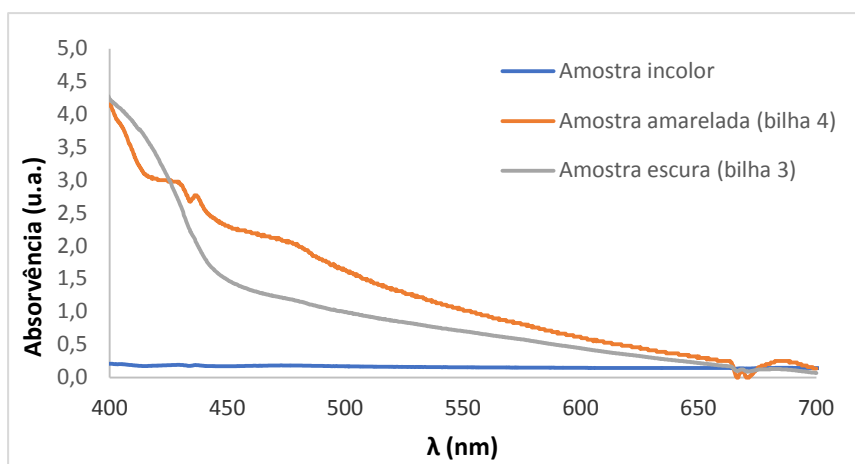


Figura 18 – Espectros normalizados obtidos para a amostra de ácido sulfúrico incolor e para as amostras com uma cor mais acentuada utilizando células de vidro

A alteração da cor das amostras de ácido sulfúrico presente em bilhas e IBCs ao longo do tempo, encontra-se na representada na Figura 19, onde se verifica a variação da absorvência registada a 400 nm das amostras com o passar do tempo, mas não é um fenómeno regular.

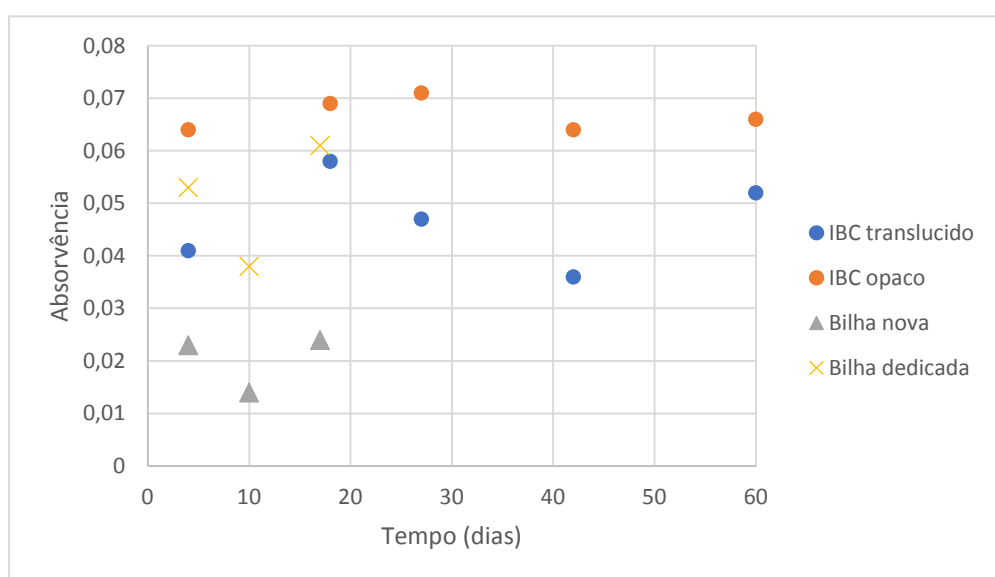


Figura 19 - Evolução da cor ao longo do tempo para várias amostras

Em relação aos resultados obtidos para as amostras que já apresentavam coloração obtiveram-se os resultados representados graficamente na Figura 20.

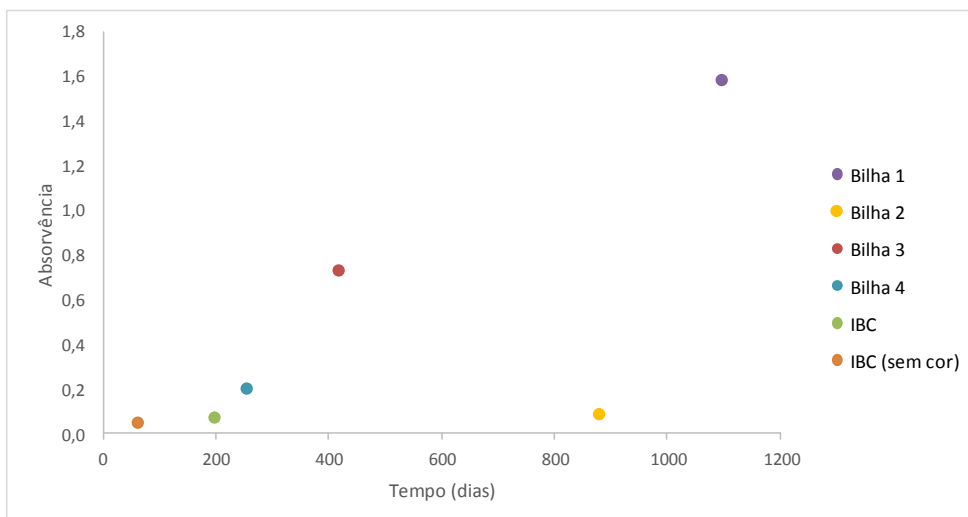


Figura 20 - Resultados obtidos para as amostras que já apresentavam coloração evidente

Pela observação da Figura 20, pode-se concluir que a cor obtida pelo ácido aumenta ao longo do tempo, exceto no caso da bilha 2, podendo levar à conclusão que uma das medidas corretivas a adotar pela empresa será a diminuição do prazo de validade do ácido sulfúrico.

Dado que os resultados apresentados na Figura 20 não apresentam uma tendência linear, foi efetuado um novo estudo da cor recorrendo à mesma técnica, mas utilizando, neste caso, células de quartzo, de modo a perceber as diferenças. Inicialmente foi obtido o espectro para três amostras distintas, como se pode observar na Figura 21. A bilha 3 corresponde a uma amostra de cor escura, a bilha 4 corresponde a uma cor amarelada e a amostra correspondente ao IBC translúcido uma amostra transparente. Deve, no entanto, salientar-se que a amostra da bilha 3 teve que ser diluída, razão pela qual o valor da absorvência é inferior ao da amostra da bilha 4, amarelada, em toda a gama de comprimentos de onda considerada.

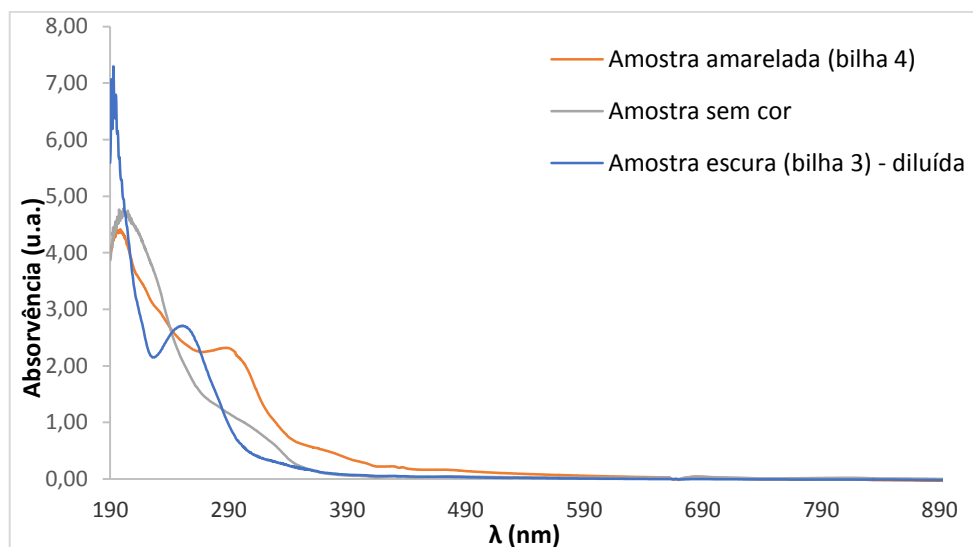


Figura 21- Espectro normalizado obtidos, com células de quartzo, para uma amostra escura (bilha 3), uma amostra amarelada (bilha 4) e uma amostra transparente (IBC translúcido)

Pela análise da Figura 21, pode-se concluir que há concordância entre os espectros obtidos utilizando células de vidro (Figura 18) e células de quartzo (Figura 21), se for considerada apenas a zona a partir de 400 nm, em ambas as Figuras. Adicionalmente, verifica-se que os espectros de UV-vis para as três amostras são distintos confirmando que a composição do ácido se altera ao longo do tempo. Todavia, essas diferenças não são observáveis a olho nu uma vez que são detetadas a comprimentos de onda abaixo de 400 nm. De salientar que a intensidade dos picos na zona do UV reduz à medida que a intensidade de cor aumenta, sugerindo que esses compostos estarão a ser transformados noutros que absorvem na zona do visível. Porém, na zona do visível não é possível que sejam detetadas diferenças significativas uma vez que a amostra mais escura teve que ser diluída. Por esse motivo, fez-se a ampliação da região compreendida entre 400 nm e 890 nm destes espectros que pode ser observada na Figura 22. Devido à necessidade de diluir a amostra mais escura, não é possível tirar qualquer conclusão, mas registra-se claramente um aumento da absorvência da amostra amarelada relativamente à incolor.

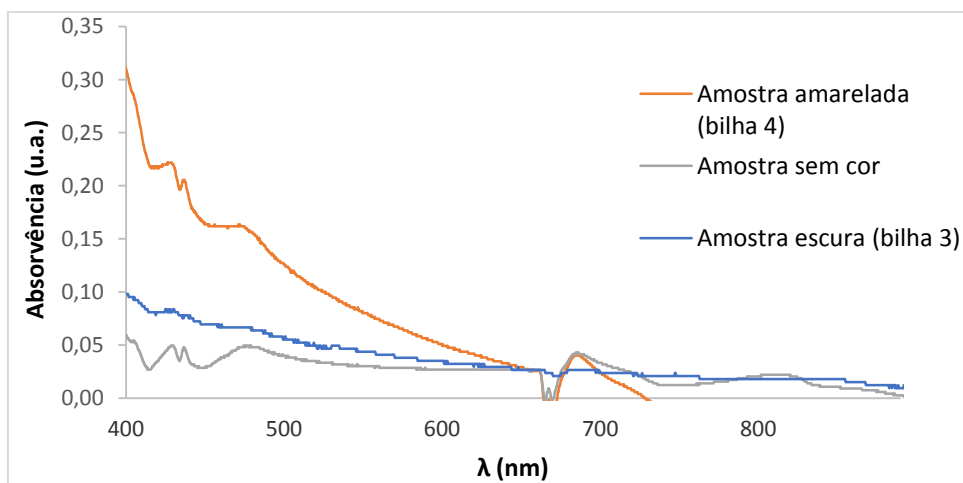


Figura 22 – Ampliação do espectro da Figura 21 na zona de comprimentos de onda entre 400 e 890 nm

Posteriormente, foram obtidos também os espectros de amostras retiradas ao longo do tempo do IBC translúcido em estudo, bem como das bilhas novas e dedicadas, referidos anteriormente. Para o caso das amostras armazenadas em IBC, foram obtidos os espectros de amostras retiradas ao fim de 4, 27 e 60 dias de armazenamento, obtendo os espectros apresentados na Figura 23

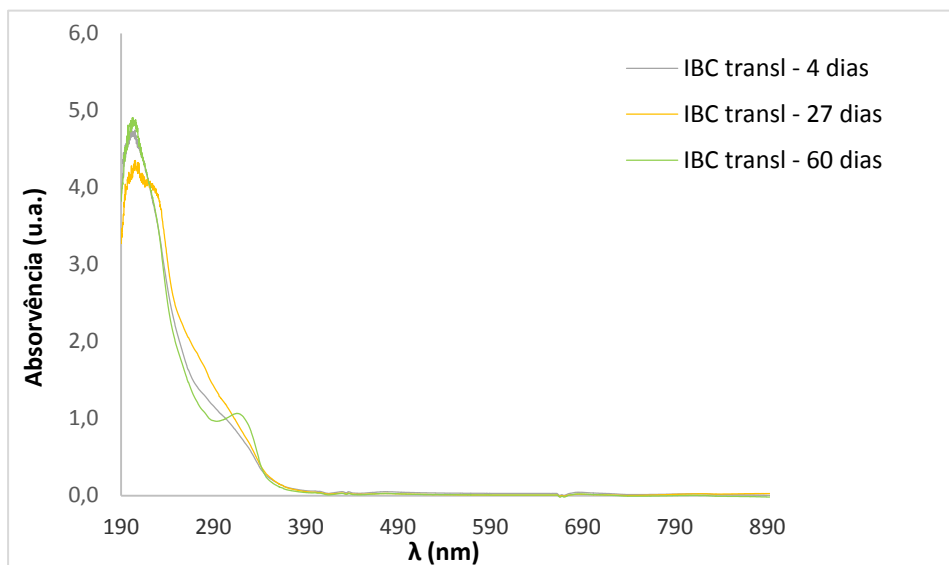


Figura 23 – Espectros normalizados obtidos para amostras de IBC ao fim de 4 dias (IBC transl – 4 dias), 27 dias (IBC transl – 27 dias) e 60 dias de armazenamento (IBC transl – 60 dias)

Pela observação da Figura 23, verifica-se que à medida que o tempo passa, há uma alteração dos espectros, indicando que a composição se altera ao longo do tempo e ao fim de 60 dias é nítida a presença de um pico bem definido a aproximadamente 314 nm.

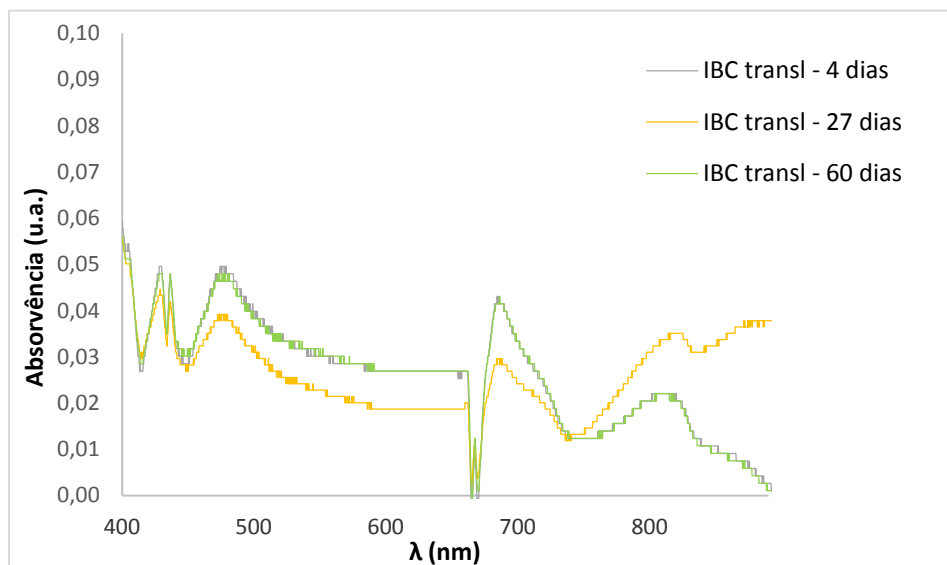


Figura 24 – Ampliação do espectro da Figura 22 (normalizado)

Apesar de na ampliação apresentada na Figura 24 a relação sinal/ruído já ser muito má é possível verificar que não existem alterações significativas na absorvência na zona do visível, ao longo dos 60 dias de armazenamento.

No caso das bilhas foram obtidos os espectros tanto para bilhas dedicadas ao produto como para bilhas novas ao fim de 11, 18 e 38 dias de armazenamento para as bilhas dedicadas e ao fim de 11 e 38 dias para as bilhas novas. Os resultados encontram-se na Figura 25.

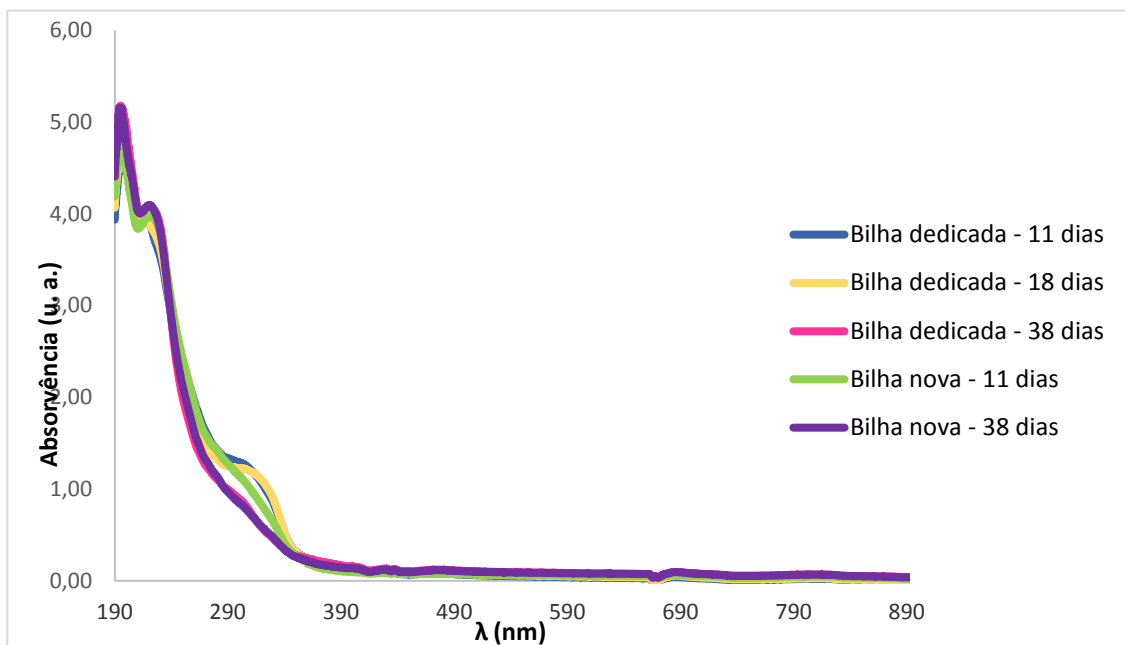


Figura 25 – Espectros normalizados obtidos para amostras de bilhas novas ou dedicadas ao fim de 11 dias (Bilha dedicada – 11 dias/ Bilha nova – 11 dias), 18 dias (Bilha dedicada – 18 dias) e 38 dias de armazenamento (Bilha dedicada – 38 dias/ Bilha nova – 38 dias)

A Figura 25 mostra que há uma redução da concentração dos compostos que absorvem na zona do UV ao longo do tempo ainda que as alterações na zona do visível não sejam claras. De modo a perceber melhor as diferenças entre as várias amostras, na zona do visível, foi feita uma ampliação entre 400 nm e 890 nm, presente na Figura 26.

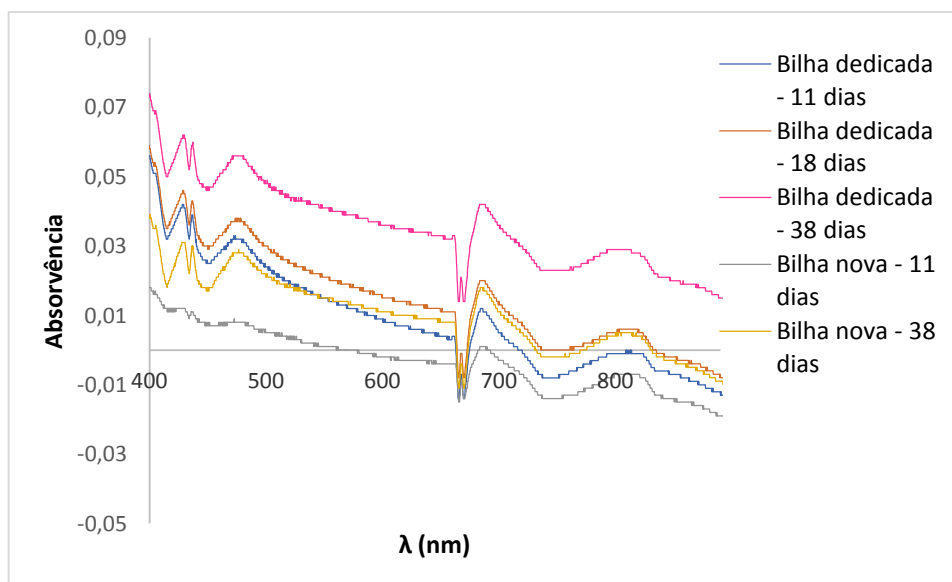


Figura 26 – Ampliação do espectro da Figura 25 (normalizado)

Na Figura 26 a ampliação também já apresenta uma má relação sinal/ruído, no entanto, é possível verificar que parece haver um aumento da absorvência e o aparecimento de vários picos na

zona do visível ao longo do tempo, verificando-se a mesma tendência tanto para as amostras armazenadas em bilhas dedicadas como em bilhas novas.

Daqui se conclui que há uma diferença de comportamentos entre IBCs e bilhas. Deste modo, foi efetuado um estudo mais detalhado dos plásticos de ambos os reservatórios, em que foram avaliadas variações da espessura nos diferentes tipos de reservatórios antes e após o contacto com o ácido sulfúrico.

4.5. Estudo dos plásticos

A espessura das amostras de IBC e bilha foram medidas, utilizando um micrómetro, no início e no fim do estudo em que foram mergulhadas amostras de IBC e bilhas em ácido obtendo-se os resultados presentes na Tabela 18. Foram efetuadas duas medições em dois pontos distintos da superfície dado que a espessura não é homogênea ao longo de toda a superfície. Assim, a parte de cima corresponde à parte que não esteve em contacto com o ácido e a parte de baixo à parte em contacto com o ácido. O Ensaio 1 corresponde ao ensaio efetuado a 5 °C e o ensaio 4 corresponde ao ensaio efetuado a 40 °C, ambos na ausência de luz.

Tabela 18 – Diferenças entre a espessura final e inicial para IBC e bilhas nos Ensaio 1 e 4

	Diferença Bilha (µm)		Diferença IBC (µm)	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
Ensaio 1	-0,0150	0,5300	0,0440	-0,0500
Ensaio 4	-0,0170	-0,0180	0,0930	-0,0650

Verifica-se que no caso dos IBCs quando colocados em ácido sulfúrico a sua espessura diminui, na parte que esteve em contacto com ácido, no entanto, na parte que não esteve em contacto verifica-se o aumento da espessura, tanto no caso em que foi colocado a 5 °C (Ensaio 1) bem como 40 °C (Ensaio 4) e ausência de luz. Por outro lado, no caso das bilhas a espessura aumenta na parte que esteve em contacto com o ácido no Ensaio 1 e diminui na parte em que não esteve em contacto, no Ensaio 4 a espessura diminui em ambos os casos, em contacto e sem contacto.

Na Tabela 19 encontram-se as massas iniciais e finais das mesmas amostras.

Tabela 19 – Massa inicial e final para os ensaios 1 e 4

	Massa Bilha (g)			Massa IBC (g)		
	Inicial	Final	Diferença	Inicial	Final	Diferença
Ensaio 1	11,3954	11,3877	0,0077	5,9466	5,9331	0,0135
Ensaio 4	10,9635	10,9395	0,0240	6,7402	6,7135	0,0267

Pela análise da Tabela 19 verifica-se que em ambos os casos as massas diminuem. Assim, verifica-se a não concordância dos valores da espessura com os valores da massa, o que sugere que haja a degradação/lixiviação de componentes do plástico para o ácido. Porém, o seu efeito ao nível da espessura é inconclusivo, podendo estar associado a diferenças ao nível da organização das cadeias de polímero. No sentido de tentar compreender estas diferenças as amostras foram analisadas por SEM-EDS.

4.5.1.SEM

Os resultados obtidos resultantes do estudo da topografia da superfície das amostras por microscopia eletrónica de varrimento encontram-se abaixo, nas Figuras 27 a 29.

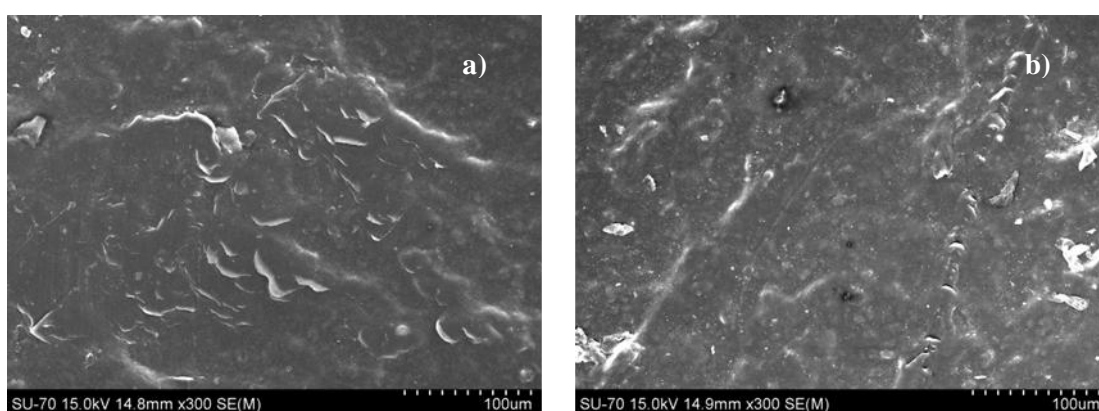


Figura 27 - Topografia da superfície de uma amostra de bilha, a) superfície em contacto com ácido sulfúrico e b) superfície que não esteve em contacto com ácido

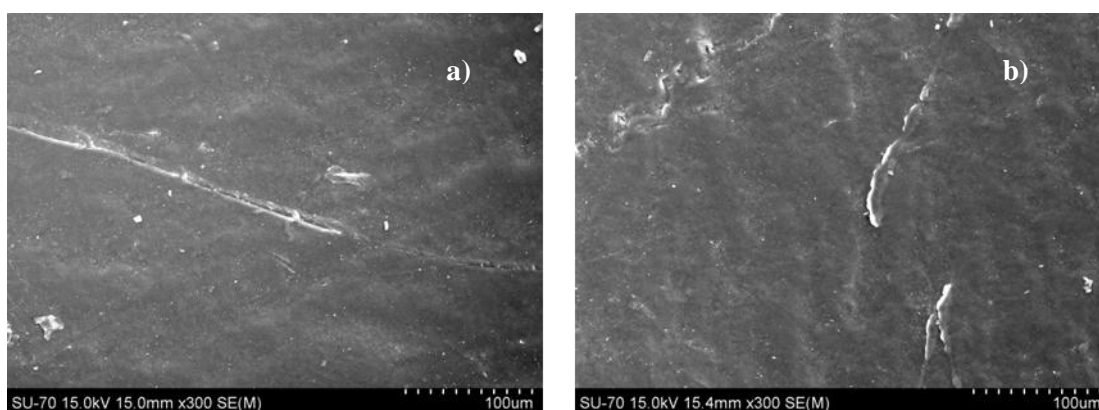


Figura 28 - Topografia da superfície de uma amostra de IBC, a) superfície em contacto com ácido sulfúrico e b) superfície que não esteve em contacto com ácido

Na Figura 27, verifica-se que a parte que esteve em contacto com o ácido apresenta uma maior rugosidade. Já na Figura 28 este aumento da rugosidade não se consegue verificar.

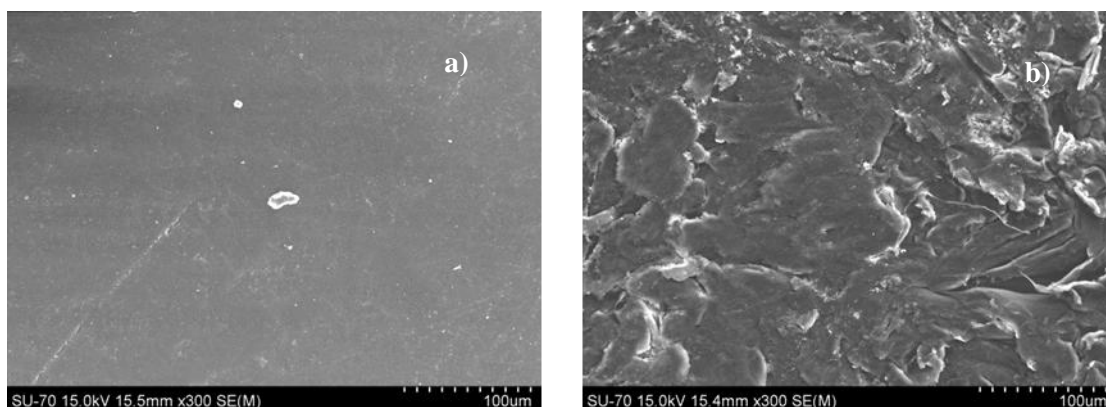
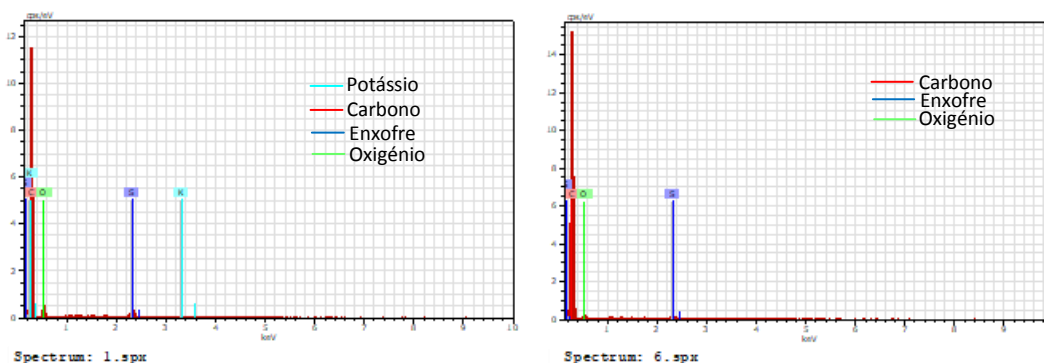


Figura 29 – Topografia da superfície de uma amostra de IBC, ambas em contacto com ácido sulfúrico, a) parte interior e b) parte exterior

Como se pode verificar na Figura 29, há uma diferença na regularidade da superfície, dado que a parte exterior dos IBC apresenta alguma rugosidade. Futuramente, seria também de interesse analisar uma secção de corte de ambos os reservatórios de modo a tentar avaliar alterações da morfologia que possam justificar as diferenças de espessura, bem como as alterações verificadas ao nível da formação dos compostos vistos anteriormente, pela técnica de UV-vis.

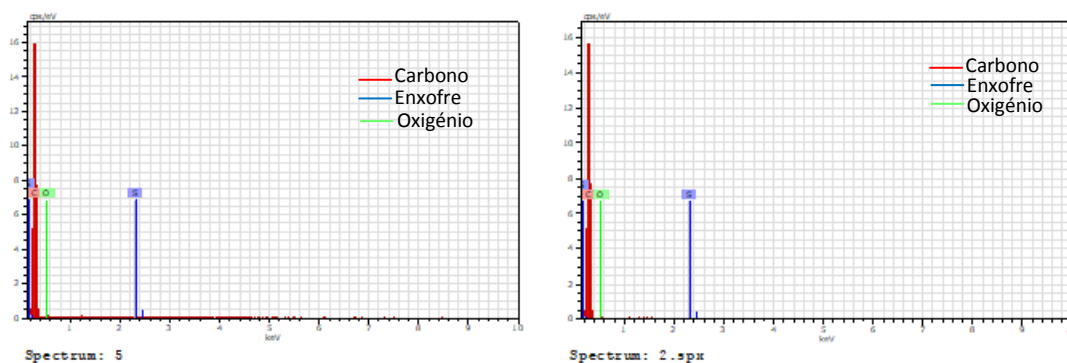
Em relação à análise química das mesmas amostras, os resultados obtidos encontram-se na Figuras 30 e 31.



Elemento	norm. c (wt %)	Atom. c (at%)
Carbono	85,86	89,61
Oxigénio	12,44	9,75
Enxofre	1,24	0,52
Potássio	0,26	0,11
Total	100,00	100,00

Elemento	norm. c (wt %)	Atom. c (at%)
Carbono	93,61	95,34
Oxigénio	5,82	4,45
Enxofre	0,57	0,22
Total	100,00	100,00

Figura 30 - Resultados obtidos a partir de SEM-EDS de uma amostra de bilha, correspondendo a imagem à esquerda à parte em contacto com ácido sulfúrico e a imagem à direita à parte que não esteve em contacto com ácido



Elemento	norm. c (wt %)	Atom. c (at%)
Carbono	95,97	97,07
Oxigénio	2,68	2,80
Enxofre	0,25	0,12
Total	100,00	100,00

Elemento	norm. c (wt %)	Atom. c (at%)
Carbono	96,40	97,35
Oxigénio	3,38	2,56
Enxofre	0,22	0,08
Total	100,00	100,00

Figura 31 - Resultados obtidos a partir de SEM-EDS de uma amostra de IBC, correspondendo a imagem à esquerda à parte em contacto com ácido sulfúrico e a imagem à direita à parte que não esteve em contacto com ácido

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a quantidade de carbono presente na parte da amostra que esteve em contacto com o ácido sulfúrico é menor relativamente à parte sem contacto. Por outro lado, a quantidade de oxigénio é maior na parte que esteve em contacto com o ácido. Este facto poderá levar a concluir que existirá oxidação do polietileno ou dos aditivos presentes no mesmo, utilizados para o fabrico da embalagem.

Também se verifica que esta diminuição da quantidade de carbono e aumento da quantidade de oxigénio é maior no caso da bilha, que se apresentava completamente preta na parte que esteve em contacto com o ácido, enquanto que o IBC apenas apresentava uma coloração ligeira. No caso da superfície da amostra de bilha que esteve em contacto com o ácido verifica-se a presença de uma quantidade de potássio, podendo este valor indicar alguma contaminação presente no ácido sulfúrico.

Dadas as diferenças de comportamento entre IBCs e bilhas, tanto nas espessuras, como na análise da cor e também da composição química, foi necessário recorrer a um estudo mais detalhado, através de FTIR-ATR e DSC destes mesmos plásticos, analisados por SEM.

Na Figura 32 e 33, encontram-se os espectros de FTIR obtidos para as amostras de IBC da parte que esteve em contacto com ácido sulfúrico e da parte sem contacto, comparando com uma amostra de polietileno virgem. Na Figura 34 encontra-se o espectro obtido para as amostras de bilha da parte que esteve em contacto com o ácido e a parte sem contacto também comparados com o

polietileno virgem. Na Figura 35 é apresentada uma ampliação relativa a Figura 34 na zona de comprimentos de onda entre 1350 cm^{-1} e 850 cm^{-1} . Ainda são apresentados, na Figura 36 os termogramas relativos a amostras de IBC antes e após a extração dos aditivos, bem como relativos às amostras de bilha antes e após o contacto com o ácido, na Figura 37. A extração dos aditivos será abordada mais à frente no *Capítulo 4*, secção 4.6.

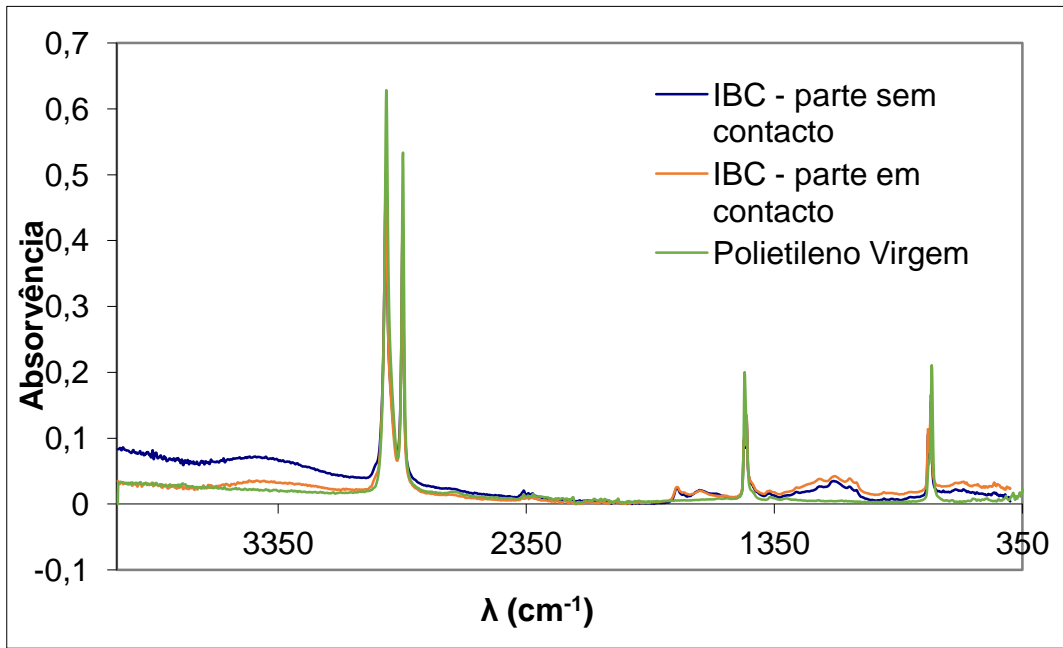


Figura 32 - Espectros obtidos para as amostras de IBC com e sem contacto com ácido e de uma amostra polietileno virgem (normalizado)

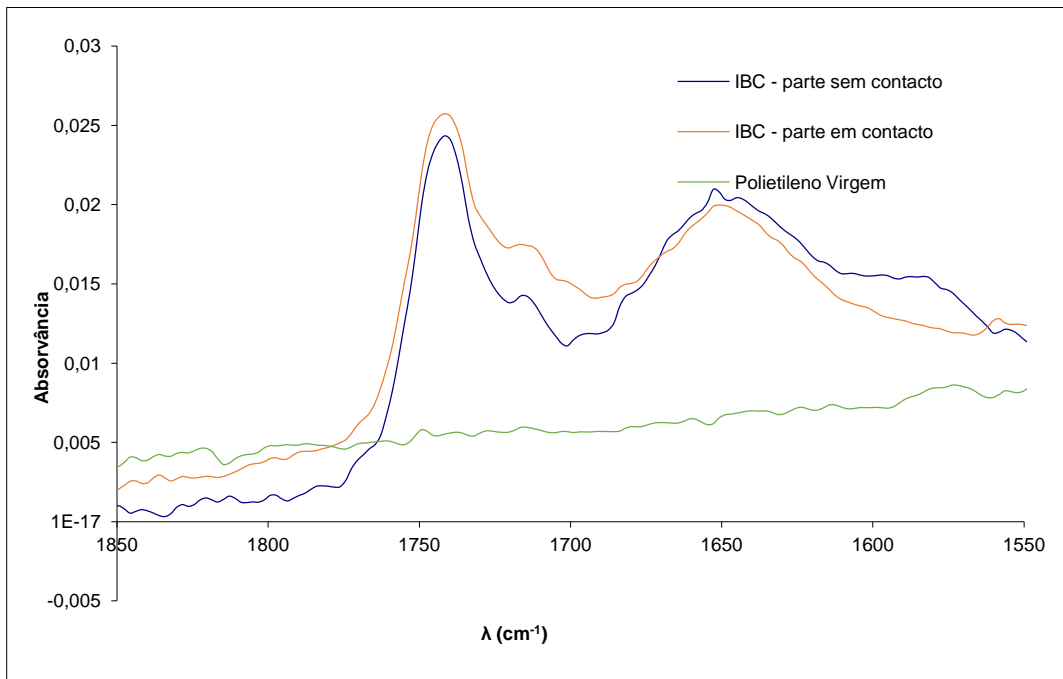


Figura 33 - Ampliação dos espectros anteriores na zona de 1850 cm^{-1} a 1550 cm^{-1}

Analisando a Figura 32 e a expansão da zona de comprimentos de onda entre 1850 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} (Figura 33), verifica-se que não existem grandes diferenças nos espectros comparando a parte que esteve em contacto com o ácido e a parte em que não esteve, o que fará algum sentido, uma vez que as alterações de cor registadas nas amostras de IBC não são tão evidentes quanto as observadas amostra de bilha em contacto com o ácido. As diferenças entre as amostras de IBC analisadas e o polietileno virgem na zona de comprimentos de onda de 1750 cm^{-1} poderão ser provenientes de grupos carbonilo presentes em aditivos, como por exemplo plasticizantes.

Seguidamente, analisaram-se pela mesma técnica as superfícies de bilhas que estiveram em contacto com o ácido, comparando-se com a zona que não esteve em contacto, obtendo-se o espectro da Figura 34.

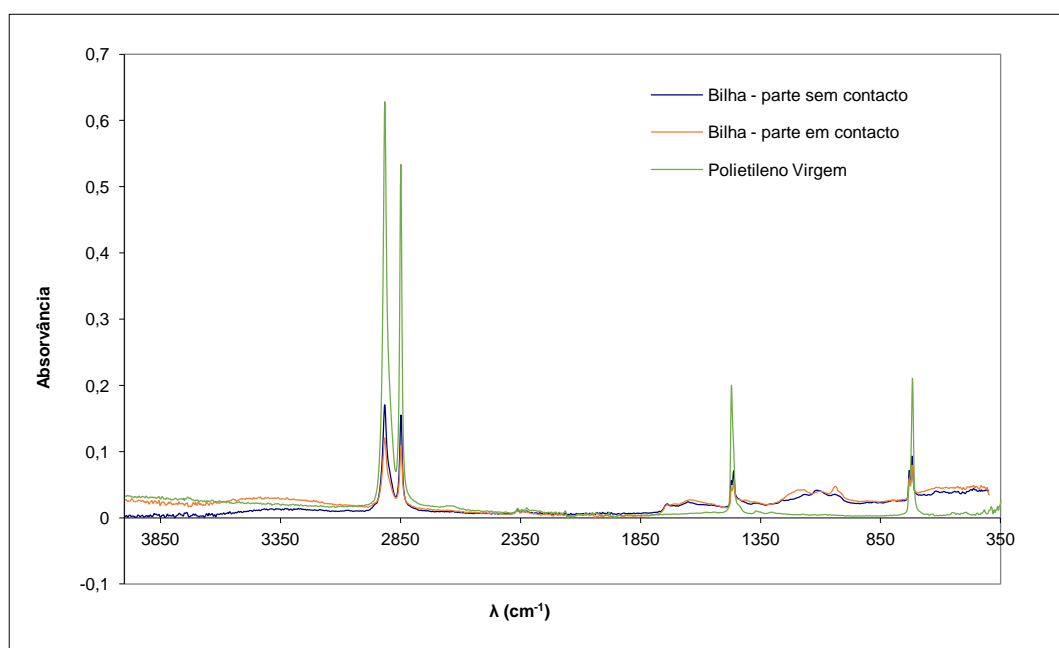


Figura 34 - Espectros obtidos para as amostras de bilha com e sem contacto com ácido e de uma amostra polietileno virgem (normalizado)

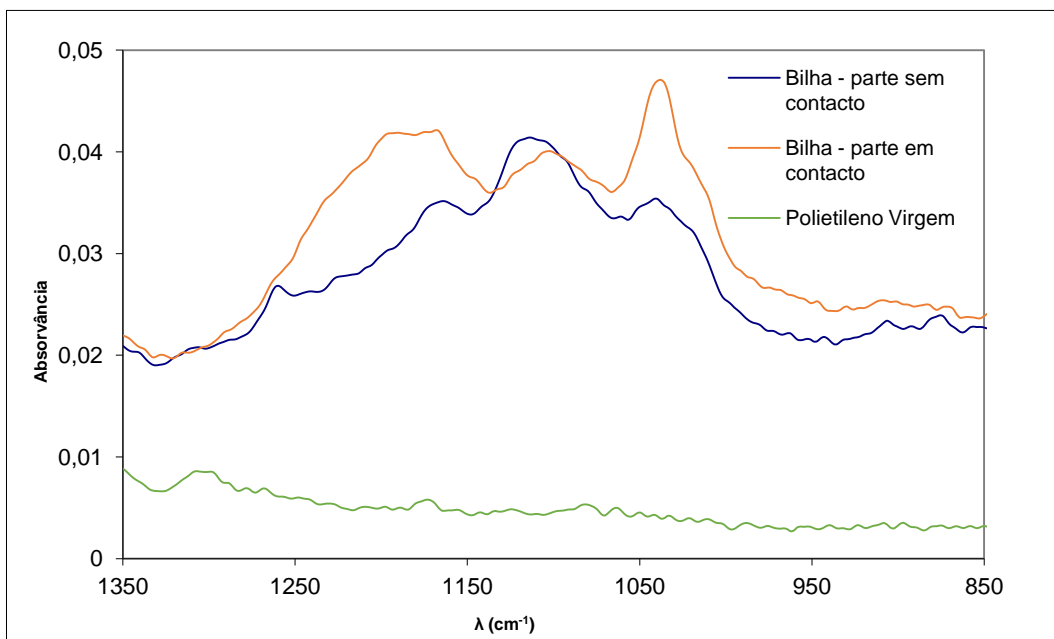


Figura 35 - Ampliação dos espectros anteriores na zona de 1350 cm^{-1} a 850 cm^{-1}

Curiosamente, tal como no caso anterior a análise da Figura 34 e da ampliação (Figura E.2) não revelam diferenças significativas nas amostras de bilha com e sem contacto com o ácido na gama de comprimentos de onda entre 1850 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} . Porém na ampliação presente na Figura 35, verificam-se diferenças que podem indicar a sulfonação devido ao estiramento assimétrico do grupo $-\text{SO}_2$ e/ou ao estiramento da ligação C-O de grupos ácido carboxílico [11]

Ainda foram analisadas as amostras de IBC antes e após extração e de bilhas em contacto e sem contacto com ácido sulfúrico, assim como uma amostra de polietileno virgem pela técnica DSC, cujos termogramas, se encontram na Figura 36 e 37.

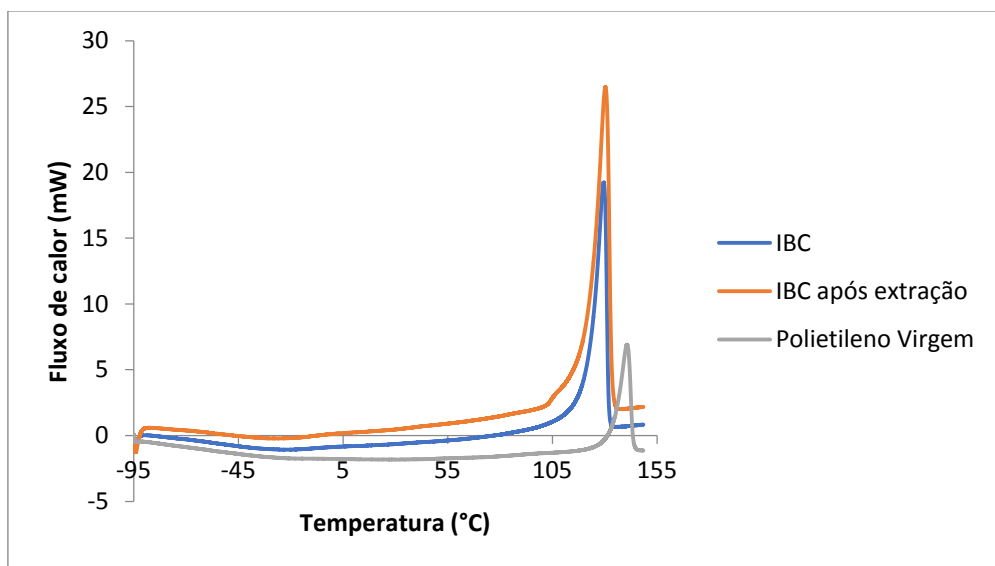


Figura 36 - Resultados obtido por DSC de amostras de IBCs antes e após a extração comparando com o polietileno virgem

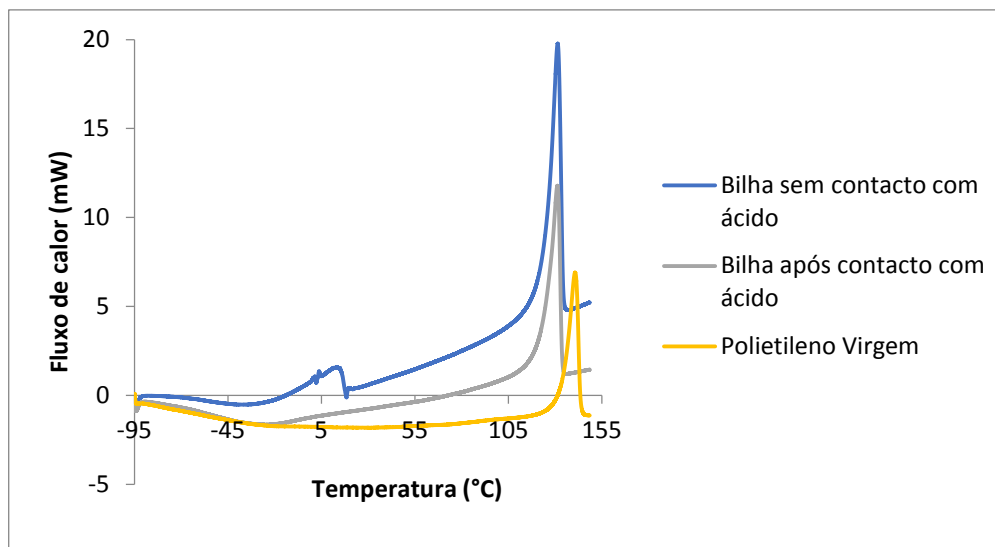


Figura 37 – Resultados obtido por DSC de amostras de bilhas em contacto e sem contacto com ácido sulfúrico comparando com o polietileno virgem

Analisando a Figura 37, verificam-se diferenças significativas entre os termogramas das amostras que estiveram em contacto com o ácido ou não. Apesar da temperatura de fusão não se alterar, o seu valor é inferior ao da amostra de polietileno virgem, o que seria de esperar dada a presença de aditivos nas amostras de polietileno nas bilhas e IBCs, como também se verifica na Figura 36. Mais importante ainda, é o facto do termograma da bilha antes do contacto com o ácido poder apresentar um evento endotérmico (ainda que mal definido) à volta dos 10 °C que já não é detetado na amostra que esteve em contacto com o ácido, sugerindo que algum material de ponto de fusão baixo poderá ter sido removido. No entanto, não se pode confirmar por esta técnica que o eventual evento endotérmico esteja associado ao aditivo, uma vez que não se conseguiram obter resultados conclusivos quando efetuado DSC a uma amostra de extrato obtida da extração do plástico.

4.6. Extração de aditivos do plástico

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente e dado que se conclui que algum material é removido, foi efetuada uma extração dos aditivos dos reservatórios e feito o seu tratamento com ácido sulfúrico. A massa dos extratos obtidos após a extração dos aditivos das várias amostras utilizando diferentes solventes encontra-se na Tabela 20, bem como a massa final de cada amostra, obtida após várias horas de secagem na estufa. O procedimento da extração foi feito três vezes, de modo a ser possível a verificação da consistência dos resultados obtidos.

Tabela 20 – Massas de resíduo obtidas após extração para o caso de IBCs e bilhas

	Bilha	IBC
	Extrato obtido g ($\pm 0,0006$)	Extrato obtido g ($\pm 0,0006$)
1 - Etanol	0,0011	0,0009
2 - Acetona	0,0009	0,0020
3 - Clorofórmio	0,0012	0,0024
4 – Acetato de Etilo	0,0018	0,0017
5 – Éter de petróleo	0,0024	0,0015

Apesar da metodologia de extração ter sido muito simples, os resultados obtidos sugerem diferenças de solubilidade entre os dois tipos de reservatórios. Enquanto que no caso das bilhas a maior quantidade de extrato foi conseguida utilizando éter de petróleo, no caso dos IBCs a maior quantidade de extrato conseguida foi conseguida utilizando clorofórmio.

Os espectros obtidos pela espectroscopia UV-vis do resíduo obtido após contacto de amostras de bilhas e IBC com vários solventes, numerados de 1 a 5 encontram-se nas Figuras 38 e 39, sendo: 1 – Etanol, 2 – Acetona, 3 – Clorofórmio, 4 – Acetato de Etilo e 5 – Éter de petróleo.

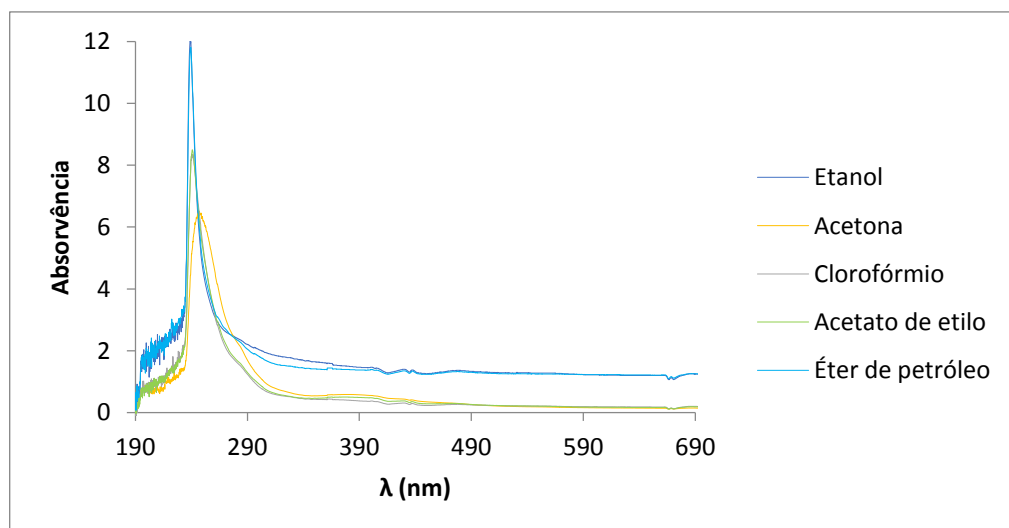


Figura 38 – Espectros normalizados do extrato de amostras de IBC utilizando vários solventes (normalizados)

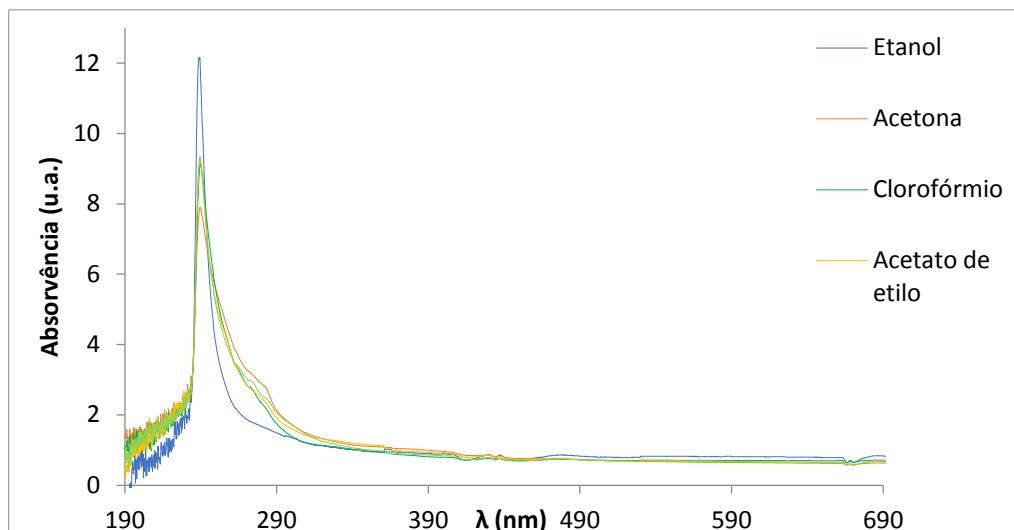


Figura 39 - Espectros normalizados do extrato de amostras de bilhas utilizando vários solventes (normalizados)

Observando as Figuras 38 e 39 verifica-se que todas amostras em contacto com os vários solventes absorvem em zonas de comprimento de onda semelhantes, aproximadamente 240 nm, exceto a mostra de IBC em contacto com acetona.

Posteriormente, o extrato resultante do procedimento de extração foi também analisado por ^1H RMN, mas apenas para a amostra de bilha cuja extração foi feita utilizando etanol, obtendo-se o espetro apresentado na Figura 40.

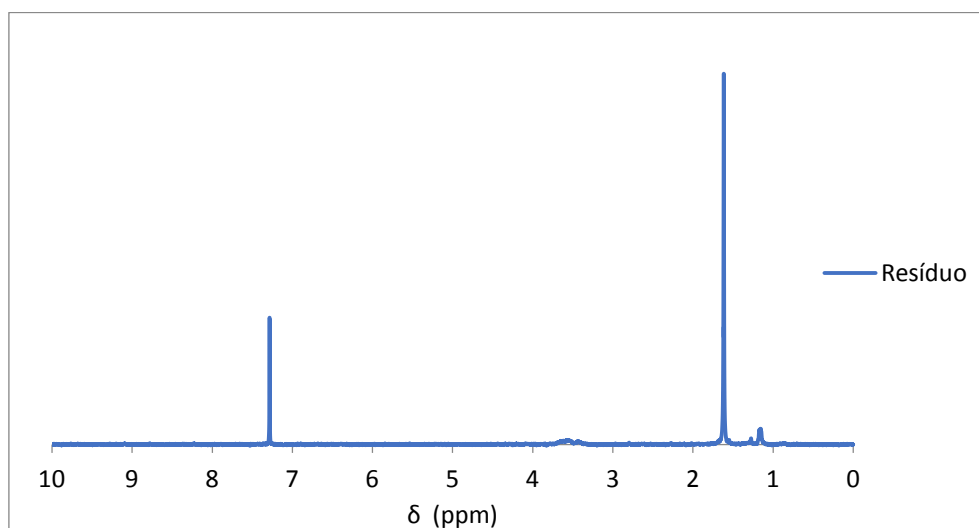


Figura 40 – Espetro ^1H RNM obtido do extrato referente à amostra de bilha cuja extração foi feita com etanol

Pela análise da Figura 40 verifica-se a presença de picos mais significativos a 1,616 ppm podendo indicar a presença de grupos alifáticos com ligações duplas, talvez provenientes do aditivo e 7,248 ppm proveniente do clorofórmio deuterado.

Ainda foi utilizada a técnica de FTIR-ATR para a análise das várias amostras de IBC e bilhas após o contacto com os vários solventes, ou seja, sem os aditivos neles presentes.

Os espectros obtidos correspondentes às amostras de IBC após extração encontram-se na Figura 41.

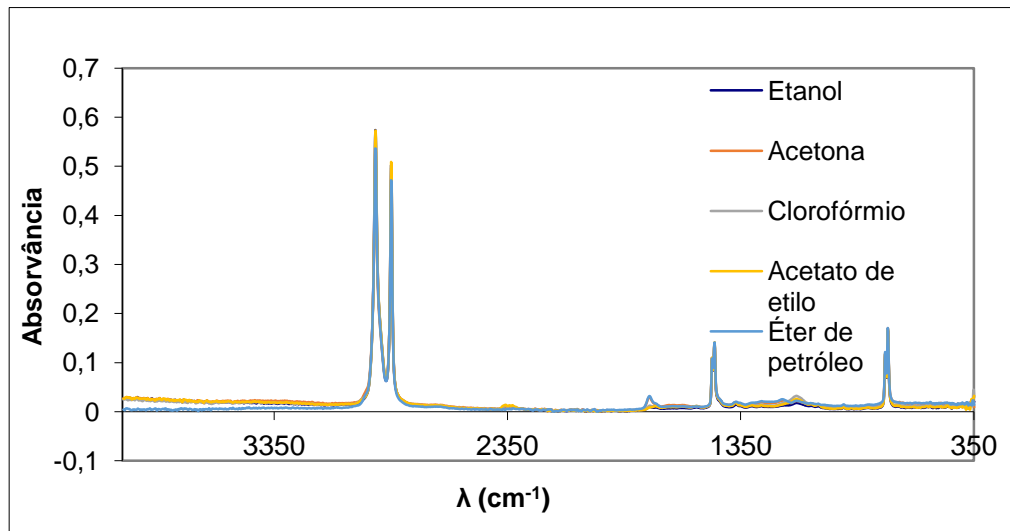


Figura 41 – Espectros normalizados obtidos das amostras de IBC após extração com os vários solventes

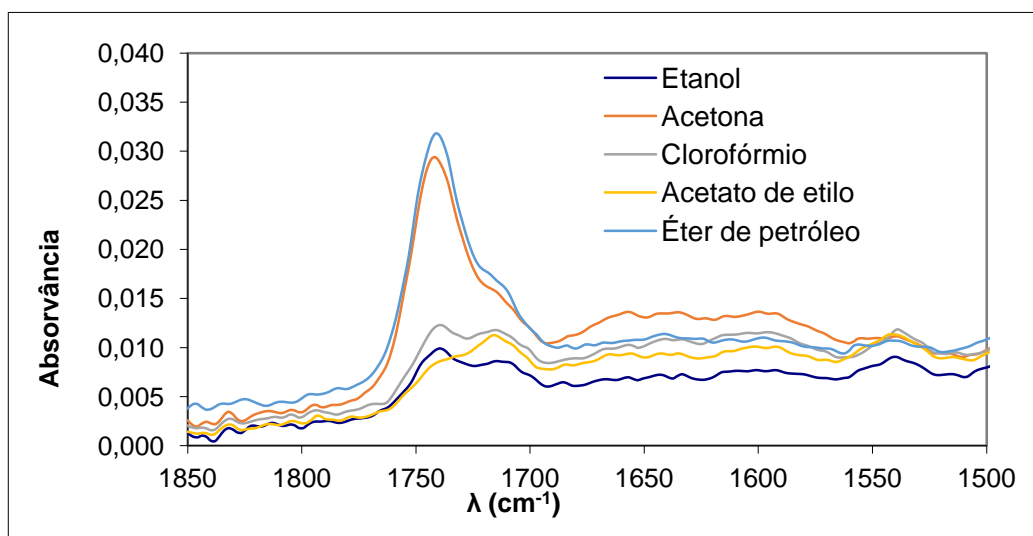


Figura 42 - Ampliação dos espectros anteriores na zona dos 1850 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}

No caso das bilhas os espectros obtidos encontram-se nas Figuras 43 e 44.

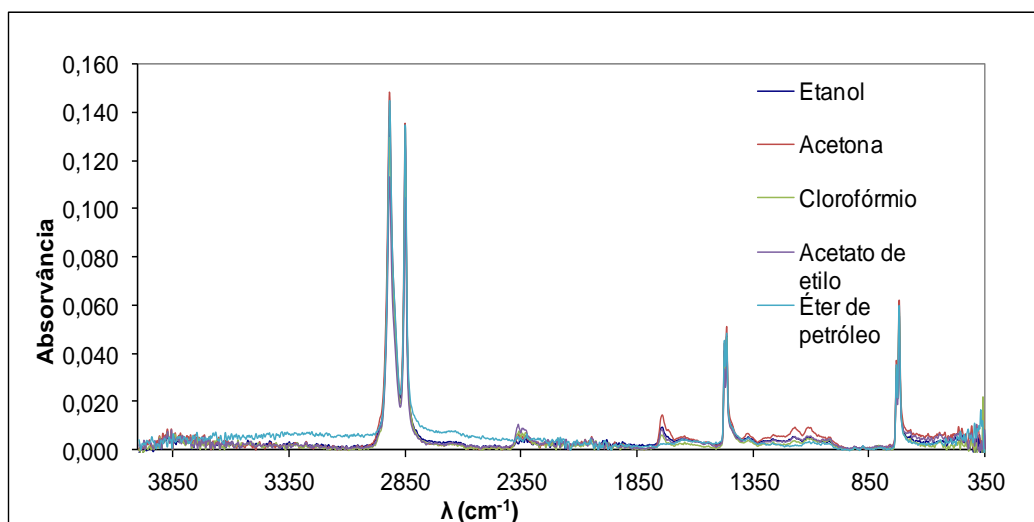


Figura 43 – Espectros normalizados obtidos das amostras de bilhas após extração com os vários solventes

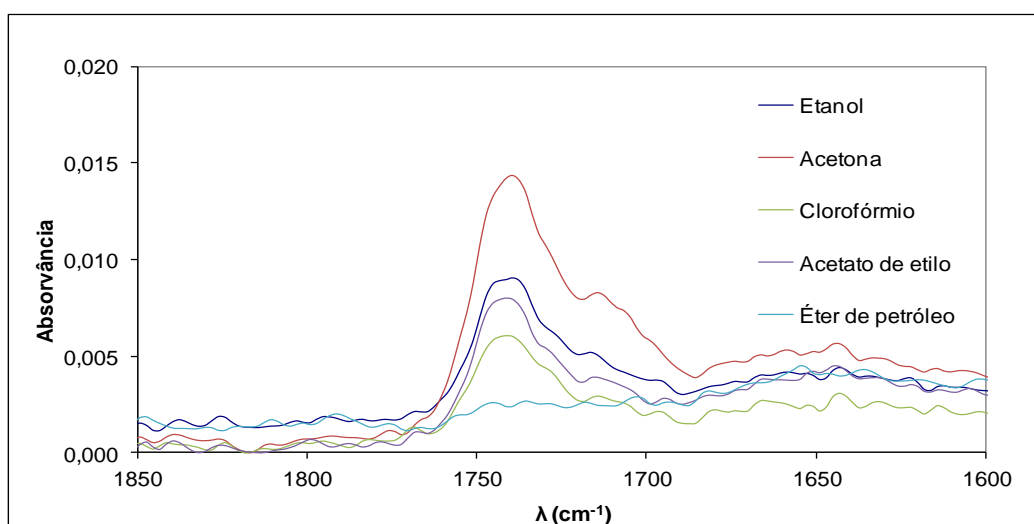


Figura 44 - Ampliação dos espectros anterior na zona dos 1850 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹

Pela análise dos espectros apresentados nas Figuras 41, 42, 43 e 44, e comparando com os espectros obtidos para amostras que não tinham sofrido ainda a extração dos seus aditivos, verifica-se que, na zona de 1750 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹ ainda se observam picos, um pouco deslocados e de menor intensidade, tanto para IBC como para bilhas A confirmação encontra-se na Figura E.3 e E.4 presentes no Anexo E.

Observa-se também que o solvente 5, éter de petróleo, será o que melhor extrai os aditivos da amostra de bilha, dado que não se observam picos com absorvência significativa nas zonas de comprimentos de onda referidas anteriormente. Este facto também pode ser confirmado através da observação das massas de extrato, uma vez que é neste solvente que a massa do porta amostras aumenta mais.

As conclusões apresentadas anteriormente para as amostras de bilha também se aplicam para as amostras de IBC, verificando-se através do espectro que um dos solventes que melhor extrairiam os aditivos será o acetato de etilo, como também se pode verificar pela observação das massas de extrato obtidas, após extração.

Ainda que muito rudimentar, a extração dos aditivos do plástico recorrendo a solventes permitiu confirmar que a composição das bilhas e dos IBCs é distinta podendo contribuir para a coloração do ácido sulfúrico ao longo do tempo de modo distinto.

Assim, de modo a avaliar a possibilidade dessa coloração poder estar associada à oxidação dos aditivos dos plásticos utilizados, os extratos foram tratados com ácido sulfúrico concentrado, à temperatura ambiente. O produto foi analisado por métodos espectroscópios no UV-vis, no infravermelho e por espectrometria de ^1H RMN. Este produto foi ainda aquecido durante 2 horas a $105\text{ }^\circ\text{C}$ de modo a acelerar o processo de oxidação e posteriormente, analisado recorrendo às técnicas referidas acima.

Os espectros obtidos pela espectroscopia de UV-vis dos extratos das várias amostras após contacto com ácido sulfúrico, que já apresentavam uma coloração amarelada encontram-se nas Figuras 45 e 46, assim como os espectros obtidos após estas amostras serem expostas a $105\text{ }^\circ\text{C}$.

Apenas foram obtidos os espectros para os extratos em contacto com o ácido de uma amostra de bilha em contacto com etanol e de uma IBC em contacto com etanol, dado que todos os outros apresentariam um comportamento semelhante.

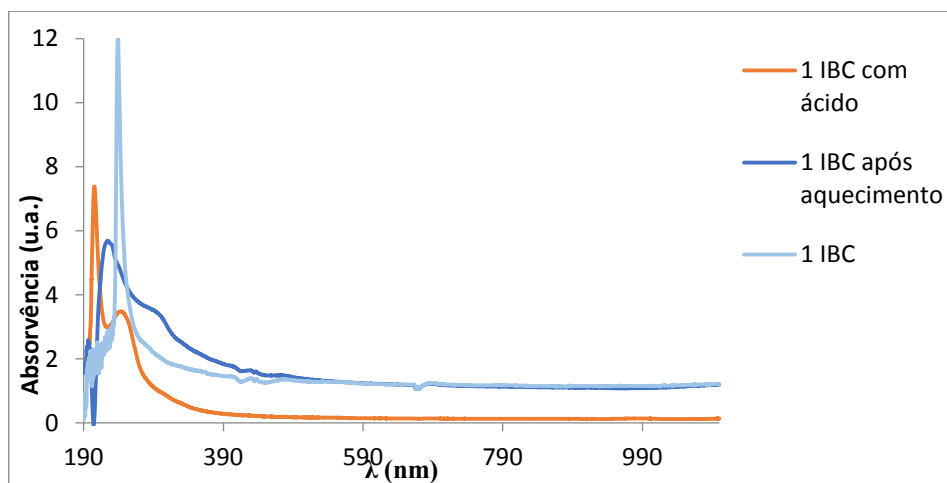


Figura 45 - Espectros normalizados correspondentes ao extrato de uma amostra de IBC extraída configura 21m etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a $105\text{ }^\circ\text{C}$

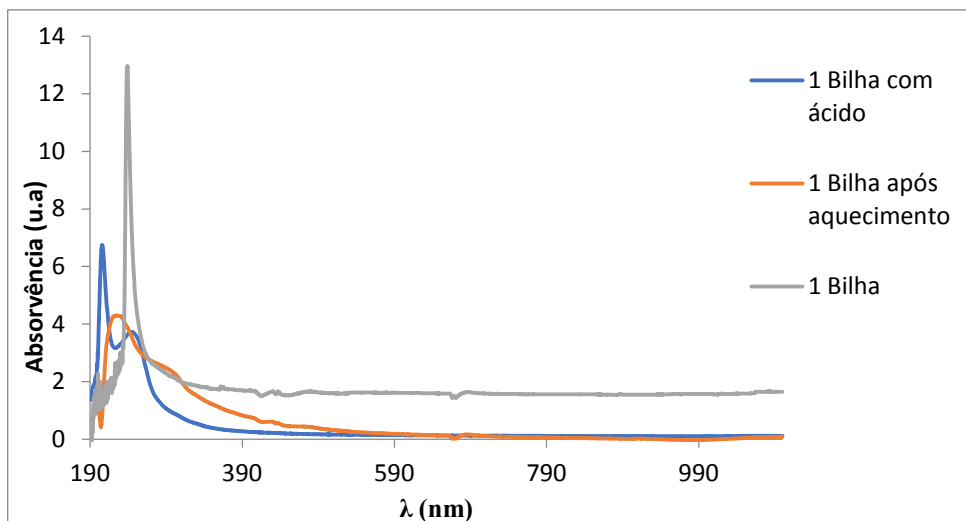


Figura 46 - Espectros normalizados correspondentes ao extrato da amostra de bilha em extraída com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C

Por observação das Figuras 45 e 46, no caso em que as amostras estiveram em contacto com ácido verifica-se a presença de dois picos de absorvência, aproximadamente 206 nm e 250 nm, de onde se conclui que se forma outra substância a partir do contacto do ácido sulfúrico com os aditivos do plástico.

Por outro lado, quando expostos a altas temperaturas verifica-se que todos absorvem a um comprimento de onda semelhante (aproximadamente 236 nm para as amostras de IBC aproximadamente 223 nm para as amostras de bilha) e que a 400 nm os valores de absorvência aumentam em função do tratamento a que são sujeitos.

Depois de analisados todos os espectros de UV-vis do extratos referentes à extração obtidos por UV-vis e dado que foram efetuadas 3 repetições, verifica-se que os resultados obtidos em todas elas parecem ser concordantes.

Dado que as amostras foram adquirindo coloração quando os aditivos foram colocados em contacto com ácido sulfúrico, bem como após aquecimento, pode-se concluir que a coloração presente no ácido poderá ser proveniente do seu contacto com o plástico utilizado na embalagem de armazenamento.

Os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho do extrato resultante e posterior contacto com ácido durante 6 dias encontram-se nas Figuras 47 e 48, para o caso das amostras de IBC e Figuras 49 e 50 para o caso de amostras de bilha. Só foram obtidos os espectros para a amostra de bilha e IBC em contacto com éter de petróleo dado que se assumiu que os outros apresentariam um comportamento semelhante.

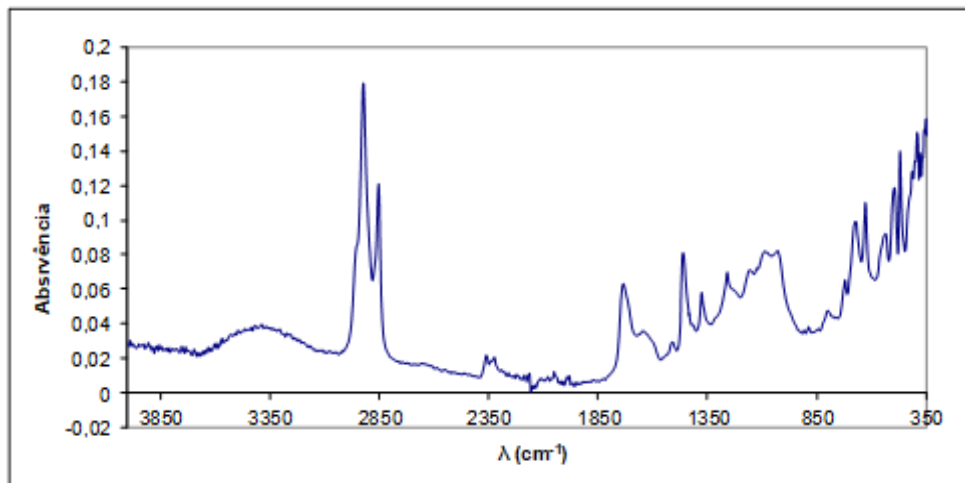


Figura 47 - Espectro do extrato de uma amostra de IBC em contacto com éter de petróleo

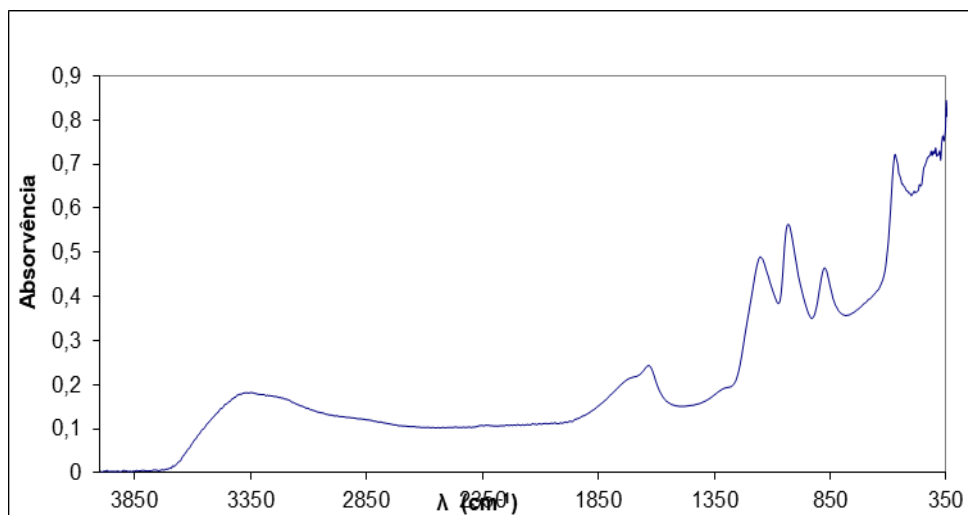


Figura 48 - Espectro do extrato de uma amostra de IBC em contacto com éter de petróleo após contacto com ácido

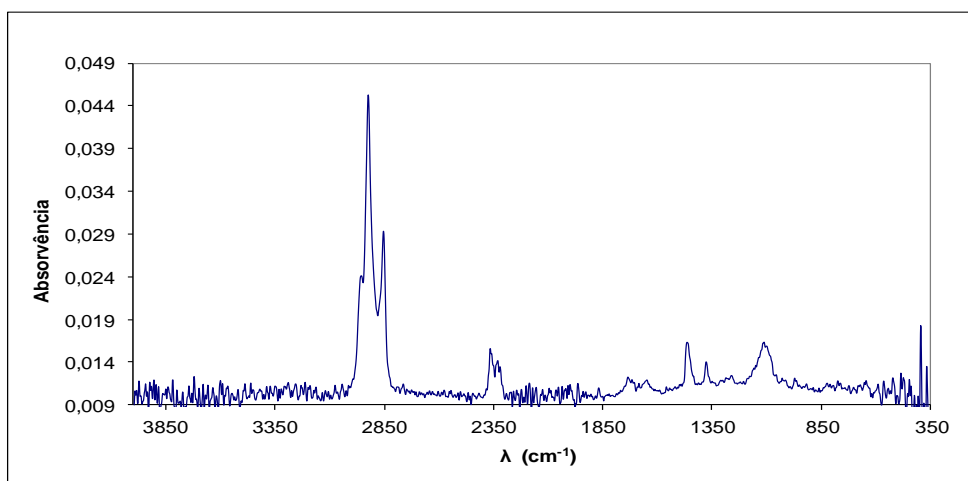


Figura 49 - Espectro do extrato de uma amostra de bilha em contacto com éter de petróleo

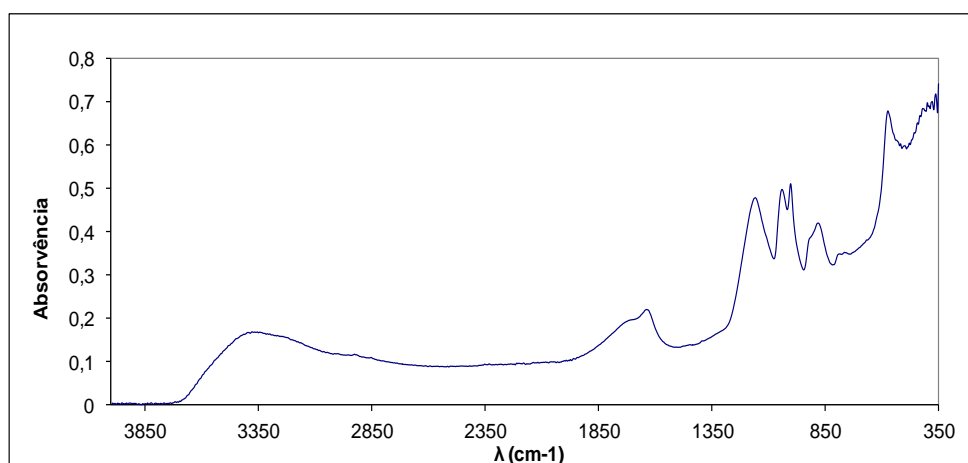


Figura 50 - Espectro do extrato de uma amostra de bilha em contacto com éter de petróleo após contacto com ácido

Pela análise dos espectros obtidos para os extratos de IBC e de bilhas verifica-se que o contacto com o ácido leva ao desaparecimento das bandas associadas às vibrações de estiramento das ligações C-H localizadas entre aproximadamente 2800 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras em contacto com ácido colocadas a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ encontram-se na Figura 51.

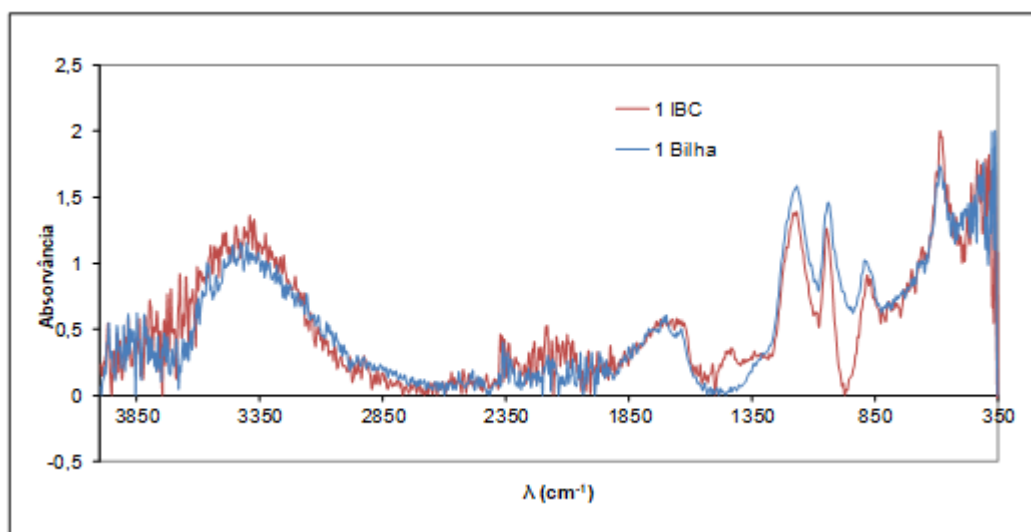


Figura 51 - Espectro obtido de amostras de extratos de IBC e de bilha após contacto com ácido sulfúrico e posterior colocação a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após observação da Figura 51, verifica-se que o que acontece quando os extratos são tratados com ácido é ainda mais intensificado quando é posteriormente aquecido.

Uma das amostras tratadas com ácido (amostra de bilha cuja extração foi feita com etanol) e posteriormente aquecida a 105 °C foi também analisada por ^1H RMN e os espectros obtidos encontram-se na Figura 52 e 53.

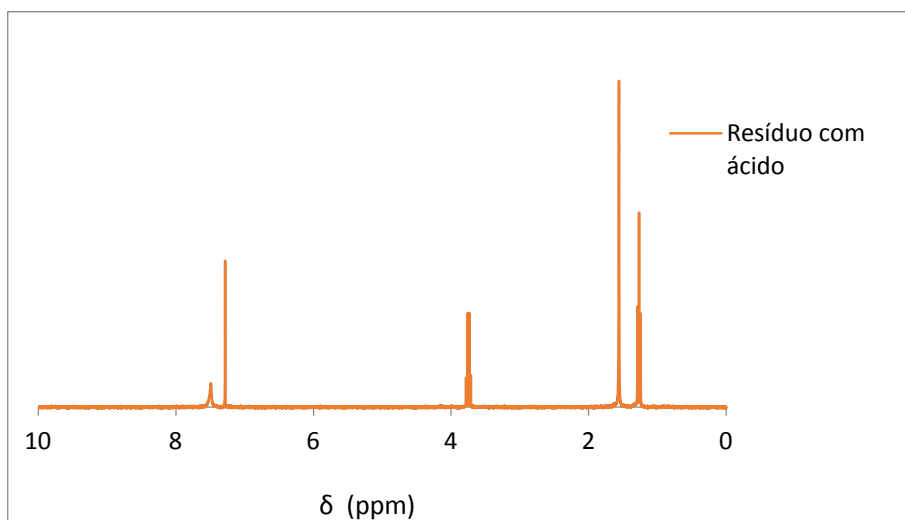


Figura 52 – Espectros obtidos por ^1H RMN do resíduo após tratamento com ácido sulfúrico

Na Figura 52, verifica-se que os picos presentes após o contacto do resíduo com o ácido são semelhantes aos obtidos apenas pela análise do extrato, exceto o pico em 3,680 ppm.

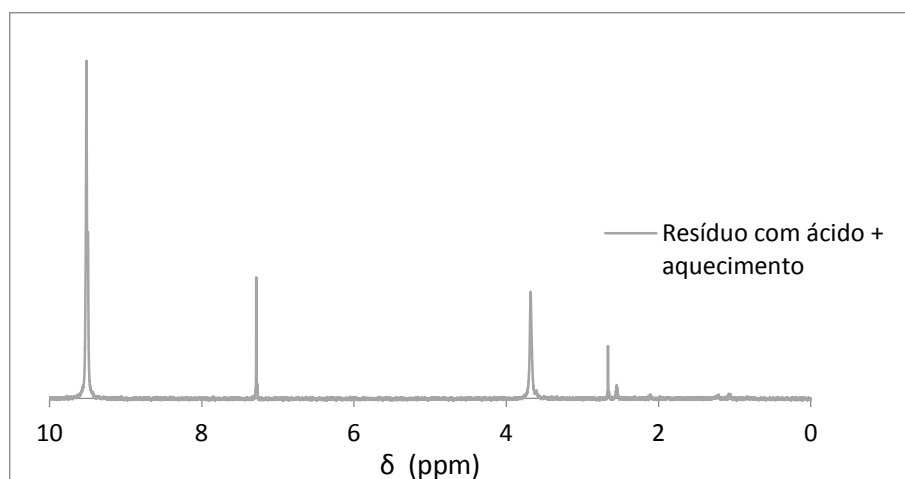


Figura 53 - Espectros obtidos por ^1H RMN do resíduo após tratamento com ácido sulfúrico e posterior aquecimento a 105 °C

Com o aquecimento (Figura 53) aparece um novo pico a 9,515 indicando a presença de grupos correspondentes a ácidos carboxílicos que são provenientes da oxidação que o ácido sulfúrico provoca. Os picos presentes são 2,664 ppm que pode indicar a presença de grupos cetona; 3,680 ppm pode indicar a presença de grupos OH, como álcoois

A presença de grupos carbonilo a 1750 cm^{-1} também é evidente na Figura 51, espectro obtido por FTIR do extrato de uma amostra de bilha com aquecimento, o que demonstra a coerência dos resultados. Também no espectro FTIR se verifica a presença de grupos OH na zona de 3350 cm^{-1} .

5. Conclusão e sugestões de trabalho futuro

Depois da análise detalhada de todos os problemas apresentados verifica-se que mesmo que a cor do ácido sulfúrico se altere nem a concentração nem a quantidade de metais, em condições normais de temperatura, se alteram. No entanto, quando este é colocado em condições de temperatura elevadas ou baixas a sua concentração vai diminuindo à medida que a cor vai ficando mais acentuada, ou seja, verifica-se aqui, uma dependência da alteração da concentração com a temperatura

Pela análise da cor, foi possível verificar que o ácido sulfúrico não apresenta um aumento linear da absorvência ao longo do tempo. No entanto, fora da zona do visível, verifica-se que dependendo da embalagem utilizada, IBCs ou bilhas, o comportamento é diferente, uma vez que ao longo do armazenamento, no caso dos IBC, vão se formando substâncias que absorvem na zona do ultravioleta. Por outro lado, no caso das bilhas, existe uma substância que se observa na zona do ultravioleta, no entanto, esta vai sendo menos significativa à medida que aumenta o tempo de armazenamento. Tal poderá dever-se à sua conversão em compostos que absorvem na zona do visível

Pelas várias técnicas utilizadas no estudo detalhado das embalagens utilizadas no armazenamento, verificam-se diferenças quando estas são postas em contacto com ácido sulfúrico, podendo levar a concluir que o contacto do ácido com a embalagem leva à coloração de ambos, uma vez que o contacto do ácido com algum aditivo, como por exemplo ácidos gordos/carboxílicos, presentes no reservatório onde é transportado, leva à oxidação do mesmo provocando a coloração no ácido sulfúrico, como se pôde verificar quando se colocou o resultado da extração efetuada em contacto com ácido.

Assim, uma das medidas a adotar para a minimização do problema seria a utilização de aditivos diferentes no fabrico das embalagens, ou a diminuição do prazo de validade do ácido sulfúrico, de modo a não permitir que haja a oxidação do plástico. Uma outra medida a adotar seria a colocação dos reservatórios contendo ácido sulfúrico em locais em que a temperatura não esteja muito alta, dado que os efeitos do ácido sulfúrico sobre o plástico se agravam nestas condições.

Algumas sugestões de trabalho futuro passariam, inicialmente, pela utilização de outras ferramentas da qualidade, como formulários de recolha de dados e diagramas de Pareto, para uma recolha de informações relativas ao problema mais sistematizadas, de modo a ser possível perceber qual o impacto que este problema produz na empresa. Adicionalmente deveria ser feita uma extração sólido-líquido às amostras de plástico de modo a obter uma quantidade suficiente de extrato e posteriormente submete-la a uma caracterização sistemática afim de identificar o produto por exemplo SEM-EDS, DSC e raio-x.

6. Referências Bibliográficas

- [1] «Grupo RNM». [Em linha]. Disponível em: <http://www.grupornm.pt/>. [Acedido: 01-Fev-2017].
- [2] «Sulfuric Acid». [Em linha]. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfuric_acid. [Acedido: 27-Jun-2017].
- [3] D. K. Louie, *Handbook of Sulfuric Acid Manufacturing*. Canada: DKL Engineering, 2005.
- [4] Relacre, *Guia Relacre 13 Validação de Métodos Internos de Ensaio*. Portugal, 2000.
- [5] R. C. Guimarães e J. A. S. Cabral, *Estatística*, 2ª Edição. Espanha: Mc Graw Hill, 2007.
- [6] National Tank Outlet, «VERTICAL LIQUID STORAGE TANKS», 2017. [Em linha]. Disponível em: <https://www.ntotank.com/vertical-storage-tanks>. [Acedido: 03-Fev-2017].
- [7] S. Poly Processing Solution, «SULFURIC ACID». [Em linha]. Disponível em: <http://www.polyprocessing.com/chemical-storage/sulfuric-acid>. [Acedido: 10-Abr-2017].
- [8] H. Domininghaus, *Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications*. Munich: Hanser Publishers, 1993.
- [9] D. Feldeman e A. Barbalata, *Synthetic polymers technology properties applications*, 1ª Edição. London: Chapman & Hall, 1996.
- [10] C. A. Harper, *Modern Plastic Handbook*. USA: McGraw-Hill, 2000.
- [11] T. W. S. Graham e C. B. Fryhle, *Química Orgânica 1*, 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.
- [12] Thermo Fisher Scientific, «FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR)». [Em linha]. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/us/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-tec>. [Acedido: 24-Abr-2017].
- [13] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. Wiley, 2004.
- [14] R. . Egerton, *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.
- [15] Instituto Pedro Nunes, «Microscopia electrónica de varrimento com sistema EDS e WDS (análise química por raios X)», *Portugal*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/15>. [Acedido: 24-Abr-2017].
- [16] M. H. Casimirio, J. P. Leal, M. H. Gil, e C. A. N. Castro, «Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos», *SPQ Newsletter*, Portugal, pp. 29–35, Set-2005.
- [17] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Application*. Londres, 1998.

- [18] R. J. Abraham, J. Fisher, e P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.
- [19] M. J. Rosa, P. Moura e Sá, e C. S. Sarrico, «Qualidade em Ação», Edições Sílabo, 2014.
- [20] J. Juran e J. Feo, *Juran's Quality Handbook*, 6^a Ed. USA: Mc Graw Hill, 2010.
- [21] ASTM, «Standard Test Methods for Analysis of Sulfuric Acid», 1930.

ANEXOS

A. Exemplo de cálculo teste *t*

Para o caso da bilha 1:

Inicialmente é calculada a média dada por:

$$X_{lab} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (\text{A.1})$$

$$X_{lab} = \frac{98,49+98,49+97,28+98,99+98,99+98,99+97,28+98,40+98,40}{9} = 98,37$$

Seguidamente, é calculado o desvio padrão:

$$Sx_{lab} = \sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{N-1}} \quad (\text{A.2})$$

$$Sx_{lab} = \sqrt{\frac{(98,49-98,37)^2+(98,49-98,37)^2+(97,28-98,37)^2+(98,99-98,37)^2+(98,99-98,37)^2+(98,99-98,37)^2+(97,28-98,37)^2+(98,40-98,37)^2+(98,40-98,37)^2}{8}} = 0,6669$$

E, finalmente, é calculado o valor de *t*, que é posteriormente comparado com um valor de *t* tabelado, considerando o nível de significância e os graus de liberdade, neste caso 8.

$$t = \frac{|(X_{lab}-X_v)| \cdot \sqrt{N}}{Sx_{lab}} \quad (\text{A.3})$$

Onde X_v é o valor de concentração dado pelo fornecedor.

$$t = \frac{|(98,37-98,51)| \cdot \sqrt{9}}{0,6669} = 0,6340$$

B. Exemplo de cálculo ANOVA

Inicialmente, calcula-se a soma de quadrados total, dada por:

$$SQT = \sum (x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (\text{B.1})$$

Para o caso do primeiro grupo de resultados relativo ao IBC 1:

$$\begin{aligned} SQT &= (98,54 - 98,96)^2 + (98,54 - 98,96)^2 + (98,54 - 98,96)^2 + (99,39 - 98,96)^2 \\ &\quad + (99,39 - 98,96)^2 + (99,39 - 98,96)^2 + (98,95 - 98,96)^2 \\ &\quad + (99,53 - 98,96)^2 + (98,37 - 98,96)^2 = 1,744 \end{aligned}$$

Seguidamente calcula-se a soma de quadrados dentro de grupo através de:

$$SQD = \sum_{\text{grupo } 1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{\text{grupo } 2} (x_i - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum_{\text{grupo } n} (x_i - \bar{x}_n)^2 \quad (\text{B.2})$$

$$SQD = 1,744 + 2,201 + 3,491 + 2,321 + 2,590 = 12,35$$

Posteriormente, calcula-se a soma de quadrados entre grupos através de:

$$SQE = n_1(\bar{x}_1 - \bar{x})^2 + n_2(\bar{x}_2 - \bar{x})^2 + \dots + n_n(\bar{x}_n - \bar{x})^2 \quad (\text{B.3})$$

Em que n corresponde ao tamanho de cada grupo

$$\begin{aligned} SQE &= 9 \cdot (98,96 - 98,82)^2 + 9 \cdot (98,98 - 98,82)^2 + 9 \cdot (98,87 - 98,82)^2 + 9 \cdot \\ &\quad (98,37 - 98,82)^2 + 9 \cdot (98,92 - 98,82)^2 = 2,317 \end{aligned}$$

A média quadrática entre e dentro de grupos é dada por, respetivamente:

$$s_1^2 = \frac{SQE}{(m-1)} \quad (\text{B.4})$$

$$s_2^2 = \frac{SQD}{(N-m)} \quad (\text{B.5})$$

Em que m corresponde ao número de grupos e N corresponde ao tamanho da amostra total.

$$s_1^2 = \frac{2,317}{(5-1)} = 0,5793$$

$$s_2^2 = \frac{12,35}{(45-5)} = 0,3087$$

O valor de F calculado é dado por:

$$F_{calc} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{B.6})$$

$$F_{calc} = \frac{0,5793}{0,3087} = 1,878$$

C. Tabelas de concentração relativas aos testes experimentais

Tabela C. 1 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 1 ao fim de 4 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1151	0,20	8,70	8,50	98,54
	9,20	17,70	8,50	98,54
	17,70	26,20	8,50	98,54
2,1217	0,60	9,20	8,60	99,39
	0,00	8,60	8,60	99,39
	8,70	17,30	8,60	99,39
2,1311	8,60	17,20	8,60	98,95
	0,10	8,75	8,65	99,53
	8,75	17,30	8,55	98,37
			MÉDIA	98,96

Tabela C. 2- Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 2 ao fim de 4 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0438	0,00	8,20	8,20	98,38
	8,20	16,35	8,15	97,78
	0,00	8,25	8,25	98,98
2,0045	8,25	16,35	8,10	99,08
	0,05	8,10	8,05	98,47
	8,10	16,20	8,10	99,08
2,0244	0,10	8,20	8,10	98,11
	8,20	16,40	8,20	99,32
	0,15	8,30	8,15	98,71
			MÉDIA	98,66

Foram tiradas novas amostras ao fim de 18 dias após a descarga. A avaliação da concentração foi efetuada apenas para os IBC 1 e 2 tendo-se verificado que a esta não se alterou e a cor também não teve alterações visíveis, em relação à cor inicial. Os resultados obtidos, relativamente à concentração encontram-se nas Tabelas C.3 e C.4.

Tabela C. 3 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 1 ao fim de 18 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0583	16,20	24,50	8,30	98,88
	0,10	8,40	8,30	98,88
	33,10	41,40	8,30	98,88
2,157	34,80	43,50	8,70	98,90
	17,30	26,00	8,70	98,90
	26,00	34,80	8,80	100,04
2,0767	0,00	8,30	8,30	98,00
	8,30	16,70	8,40	99,18
	16,80	25,20	8,40	99,18
			MÉDIA	98,98

Tabela C. 4 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 2 ao fim de 18 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,042	0,40	8,60	8,20	98,46
	8,60	16,80	8,20	98,46
	16,80	25,10	8,30	99,67
2,0146	0,30	8,40	8,10	98,59
	8,50	16,60	8,10	98,59
	16,60	24,80	8,20	99,80
2,0104	24,90	33,00	8,10	98,79
	0,10	8,10	8,00	97,57
	8,10	16,20	8,10	98,79
			MÉDIA	98,75

Foi feita uma nova análise da concentração ao final de 27 dias de armazenamento, verificando-se que não houve alterações significativas da concentração relativamente à inicial, bem como alterações visíveis da cor, como se verifica nas Tabelas C.5 e C.6.

Tabela C. 5- Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 1 ao fim de 27 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,2098	33,00	42,00	9,00	99,86
	0,00	8,90	8,90	98,75
	8,90	17,90	9,00	99,86
2,3406	17,9	27,3	9,40	98,47
	27,30	36,70	9,40	98,47
	36,70	46,10	9,40	98,47
2,1293	8,40	16,90	8,50	97,88
	16,90	25,50	8,60	99,03
	25,50	34,10	8,60	99,03
			MÉDIA	98,87

Tabela C. 6 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 2 ao fim de 27 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0852	0,00	8,40	8,40	98,78
	0,10	8,40	8,30	97,60
	16,60	25,00	8,40	98,78
2,0586	24,80	33,10	8,30	98,86
	33,10	41,40	8,30	98,86
	41,40	49,60	8,20	97,67
2,2739	18,00	27,10	9,10	98,13
	0,00	9,10	9,10	98,13
	8,90	18,00	9,10	98,13
			MÉDIA	98,33

O mesmo se verificou nas amostras que se tiraram após 42 dias do enchimento, como se pode verificar nas Tabelas C.7 e C.8

Tabela C. 7- Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 1 ao fim de 42 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1367	0,00	8,55	8,55	98,12
	8,55	17,15	8,60	98,69
	0,20	8,80	8,60	98,69
2,0589	0,00	8,30	8,30	98,85
	8,30	16,50	8,20	97,66
	0,00	8,30	8,30	98,85
2,0314	0,10	8,20	8,10	97,77
	8,20	16,30	8,10	97,77
	16,30	24,50	8,20	98,98
			MÉDIA	98,37

Tabela C. 8 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 2 ao fim de 42 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0362	0,00	8,30	8,30	99,95
	8,30	16,50	8,20	98,74
	0,00	8,30	8,30	99,95
2,0077	8,35	16,4	8,05	98,31
	0,25	8,25	8,00	97,70
	8,25	16,35	8,10	98,93
2,0464	0,00	8,20	8,20	98,25
	8,45	16,65	8,20	98,25
	16,65	24,85	8,20	98,25
			MÉDIA	98,70

Com 60 dias de armazenamento não houve alterações visíveis a olho nú da cor, bem como alterações significativas da concentração, como se pode comprovar pela observação da Tabelas C.9 e C.10.

Tabela C. 9- Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 1 ao fim de 60 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0823	8,35	16,70	8,35	98,32
	0,05	8,50	8,45	99,50
	8,50	16,85	8,35	98,32
2,0368	10,25	18,5	8,25	99,32
	0,00	8,30	8,30	99,92
	8,30	16,50	8,20	98,72
2,0156	0,00	8,15	8,15	99,15
	8,15	16,25	8,10	98,54
	0,00	8,10	8,10	98,54
			MÉDIA	98,93

Tabela C. 10 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no IBC 2 ao fim de 60 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1776	8,50	17,30	8,80	99,09
	0,05	8,85	8,80	99,09
	0,00	8,75	8,75	98,53
2,1496	8,75	17,4	8,65	98,67
	0,00	8,60	8,60	98,10
	8,60	17,30	8,70	99,24
2,0232	0,00	8,25	8,25	99,99
	8,25	16,40	8,15	98,77
	0,00	8,20	8,20	99,38
			MÉDIA	98,98

Foram retiradas amostras das bilhas com 4 dias de armazenamento verificando-se que a cor do produto se encontrava em condições normais assim como a concentração, como se pode verificar nas Tabelas C.11 e C.12.

Tabela C. 11 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 1 ao fim de 4 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0910	0,10	8,50	8,40	98,50
	8,50	16,90	8,40	98,50
	0,10	8,50	8,40	98,50
2,0377	8,50	16,70	8,20	98,67
	0,00	8,20	8,20	98,67
	8,20	16,50	8,30	99,88
2,3904	0,05	9,70	9,65	98,99
	0,05	9,75	9,70	99,50
	9,75	19,40	9,65	98,99
			MÉDIA	98,91

Tabela C. 12 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 2 ao fim de 4 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0418	9,20	17,45	8,25	99,07
	0,00	8,20	8,20	98,47
	8,20	16,50	8,30	99,67
2,0549	0,10	8,45	8,35	99,64
	8,45	16,70	8,25	98,44
	0,00	8,20	8,20	97,85
2,0765	0,10	8,35	8,25	97,42
	8,35	16,70	8,35	98,60
	0,05	8,35	8,30	98,01
			MÉDIA	98,58

Ao fim de 11 dias de armazenamento verificam-se que as condições iniciais não foram alteradas, bem como ao fim de 18 dias de armazenamento, como se pode verificar nas Tabelas C.13 e C.14.

Tabela C. 13- Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 1 ao fim de 11 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,2431	0,10	9,00	8,90	97,29
	9,00	18,00	9,00	98,38
	0,10	9,15	9,05	98,93
2,1251	9,15	17,75	8,60	99,23
	0,00	8,55	8,55	98,65
	8,55	17,10	8,55	98,65
2,0852	0,00	8,40	8,40	98,78
	8,40	16,90	8,50	99,95
	0,00	8,40	8,40	98,78
			MÉDIA	98,74

Tabela C. 14 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 2 ao fim de 11 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1105	0,00	8,50	8,50	98,75
	8,70	17,30	8,60	99,92
	0,05	8,60	8,55	99,33
2,0456	8,70	16,90	8,20	98,29
	0,05	8,30	8,25	98,89
	8,30	16,50	8,20	98,29
2,0367	0,00	8,30	8,30	99,92
	8,30	16,50	8,20	98,72
	0,00	8,15	8,15	98,12
			MÉDIA	98,92

Ao fim de 18 dias de armazenamento foram tiradas novas amostras, onde não se verificaram alterações como se pode observar nas Tabelas C.15 e C.16.

Tabela C. 15 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 1 ao fim de 18 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1042	8,05	16,55	8,50	99,05
	0,15	8,60	8,45	98,47
	0,00	8,40	8,40	97,88
2,1776	8,55	17,40	8,85	99,65
	0,00	8,80	8,80	99,09
	0,00	8,75	8,75	98,53
2,1702	8,85	17,45	8,60	97,17
	0,05	8,65	8,60	97,17
	0,00	8,60	8,60	97,17
			MÉDIA	98,24

Tabela C. 16 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 2 ao fim de 18 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1624	0,05	8,80	8,75	99,22
	8,95	17,75	8,80	99,79
	0,05	8,80	8,75	99,22
2,0492	0,05	8,35	8,30	99,31
	9,00	17,30	8,30	99,31
	0,00	8,20	8,20	98,12
2,1143	0,00	8,55	8,55	99,16
	8,55	17,00	8,45	98,00
	0,00	8,50	8,50	98,58
			MÉDIA	98,97

Ao fim de 38 dias de armazenamento obtêm-se os resultados das Tabelas C.17 e C.18.

Tabela C. 17 - Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 1 ao fim de 38 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,3446	0,00	9,45	9,45	98,83
	9,45	19,00	9,55	99,87
	0,00	9,40	9,40	98,31
2,1009	0,10	8,55	8,45	98,62
	8,55	17,10	8,55	99,79
	0,00	8,40	8,40	98,04
2,0253	0,00	8,10	8,10	98,07
	8,10	16,20	8,10	98,07
	0,00	8,15	8,15	98,67
			MÉDIA	98,70

Tabela C. 18- Resultados obtidos para a determinação da concentração na Bilha 2 ao fim de 38 dias de armazenamento

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0420	0,00	8,20	8,20	98,46
	8,20	16,45	8,25	99,06
	0,00	8,20	8,20	98,46
2,1602	0,00	8,75	8,75	99,32
	8,75	17,55	8,80	99,89
	0,00	8,70	8,70	98,75
2,0321	0,00	8,20	8,20	98,94
	8,20	16,40	8,20	98,94
	0,00	8,10	8,10	97,74
			MÉDIA	98,84

D. Tabelas de concentração relativas aos testes experimentais

Tabela D. 1- Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio1 ao fim de 7 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de IBC

$m_{amostra}$ (g)	v_{incial} (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1608	8,70	17,40	8,70	98,72
	17,40	26,10	8,70	98,72
	26,10	34,85	8,75	99,29
2,1028	0,00	8,40	8,40	97,95
	25,00	33,40	8,40	97,95
	16,60	25,00	8,40	97,95
2,0816	8,20	16,60	8,40	98,95
	16,60	25,00	8,40	98,95
	25,00	33,40	8,40	98,95
			MÉDIA	98,60

Tabela D. 2 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio1 ao fim de 7 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de Bilha

$m_{amostra}$ (g)	v_{incial} (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,2633	25,10	34,20	9,10	98,59
	34,20	43,30	9,10	98,59
	0,00	9,10	9,10	98,59
2,1274	0,10	8,70	8,60	99,12
	8,70	17,20	8,50	97,97
	17,20	25,80	8,60	99,12
2,231	26,30	35,30	9,00	98,92
	35,30	44,30	9,00	98,92
	0,00	8,90	8,90	97,82
			MÉDIA	98,62

Tabela D. 3- Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio4 ao fim de 7 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de IBC

$m_{amostra}$ (g)	v_{incial} (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,3031	2,90	12,20	9,30	99,01
	30,60	39,90	9,30	99,01
	21,30	30,60	9,30	99,01
2,1697	0,00	8,70	8,70	98,32
	8,70	17,40	8,70	98,32
	17,50	26,20	8,70	98,32
2,0448	26,20	34,40	8,20	98,33
	34,40	42,50	8,10	97,13
	0,00	8,10	8,10	97,13
			MÉDIA	98,29

Tabela D. 4 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio4 ao fim de 7 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de Bilha

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1304	16,30	24,70	8,40	96,68
	24,70	33,00	8,30	95,53
	33,00	41,40	8,40	96,68
2,0443	0,00	8,00	8,00	95,95
	8,00	16,00	8,00	95,95
	16,00	24,00	8,00	95,95
2,2608	24,00	32,80	8,80	95,44
	0,00	8,80	8,80	95,44
	8,80	17,60	8,80	95,44
			MÉDIA	95,90

Tabela D. 5- Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio1 ao fim de 38 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de IBC

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0405	0,05	8,05	8,00	96,13
	8,05	16,10	8,05	96,73
	0,05	8,10	8,05	96,73
2,0116	8,10	16,00	7,90	96,30
	0,00	8,00	8,00	97,51
	8,10	16,00	7,90	96,30
2,0263	0,00	8,00	8,00	96,81
	8,00	15,95	7,95	96,20
	0,00	8,00	8,00	96,81
			MÉDIA	96,61

Tabela D. 6 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio1 ao fim de 38 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de Bilha

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$c_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,0946	0,10	8,20	8,10	94,82
	8,20	16,20	8,00	93,65
	0,00	8,05	8,05	94,24
2,0402	0,05	8,00	7,95	95,55
	8,05	15,90	7,85	94,34
	8,50	16,35	7,85	94,34
2,2496	0,10	8,65	8,55	93,19
	8,70	17,35	8,65	94,28
	0,00	8,55	8,55	93,19
			MÉDIA	94,18

Tabela D. 7 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio4 ao fim de 38 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de IBC

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1077	0,00	7,20	7,20	83,76
	7,20	14,35	7,15	83,18
	14,35	21,50	7,15	83,18
2,0028	0	6,8	6,80	83,25
	6,80	13,70	6,90	84,48
	0,00	6,80	6,80	83,25
2,112	0,00	7,20	7,20	83,59
	7,20	14,10	6,90	80,11
	0,00	7,20	7,20	83,59
			MÉDIA	83,15

Tabela D. 8 - Resultados obtidos para a determinação da concentração no Ensaio4 ao fim de 38 dias de contacto do ácido sulfúrico com a amostra de Bilha

$m_{amostra}$ (g)	$v_{inicial}$ (mL)	v_{final} (mL)	v_{gasto} (mL)	$C_{H_2SO_4}$ (% m/m)
2,1284	0,10	7,30	7,20	82,95
	7,30	14,55	7,25	83,52
	0,00	7,20	7,20	82,95
2,1342	0,15	7,4	7,25	83,30
	7,40	14,65	7,25	83,30
	0,00	7,20	7,20	82,72
2,0256	0,00	6,90	6,90	83,52
	6,90	13,70	6,80	82,31
	0,10	7,00	6,90	83,52
			MÉDIA	83,12

E. Espectros de FTIR obtidos na extração

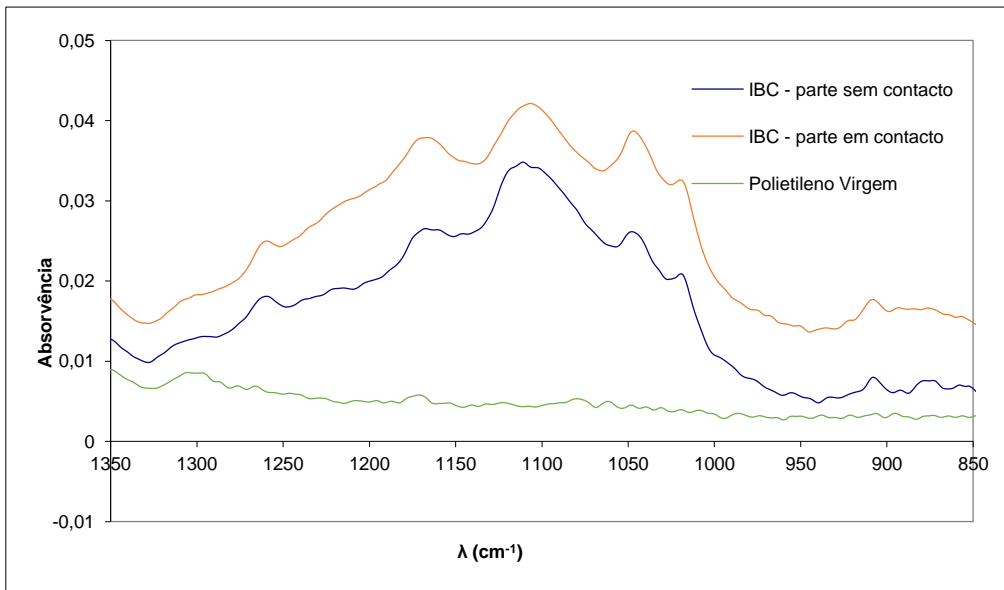


Figura E. 1 - Ampliação dos espectros anteriores na zona de 1350 cm^{-1} a 850 cm^{-1} relativa à Figura 32

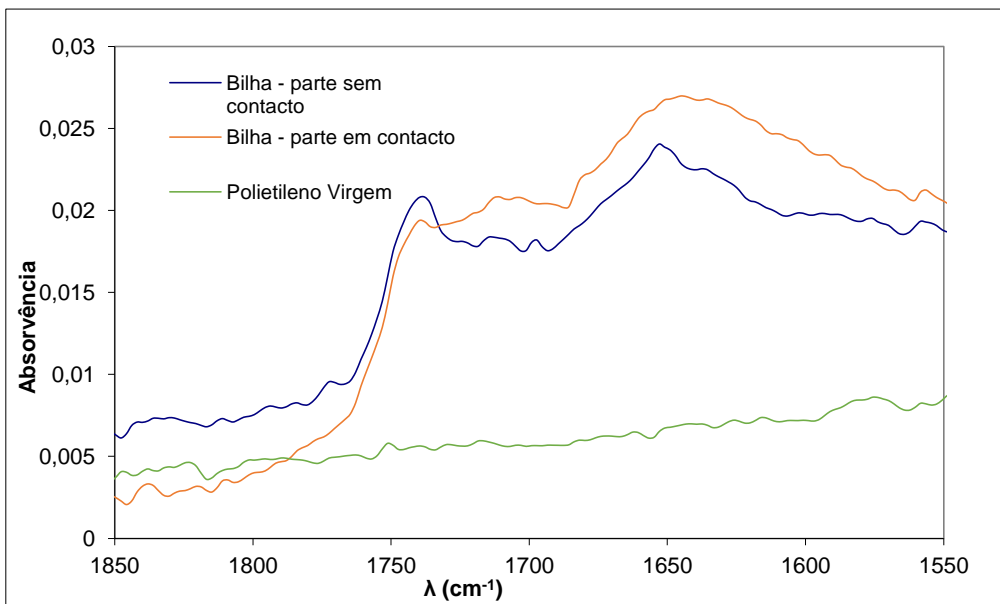


Figura E. 2 - Ampliação dos espectros anteriores na zona de 1850 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} relativa à Figura 34

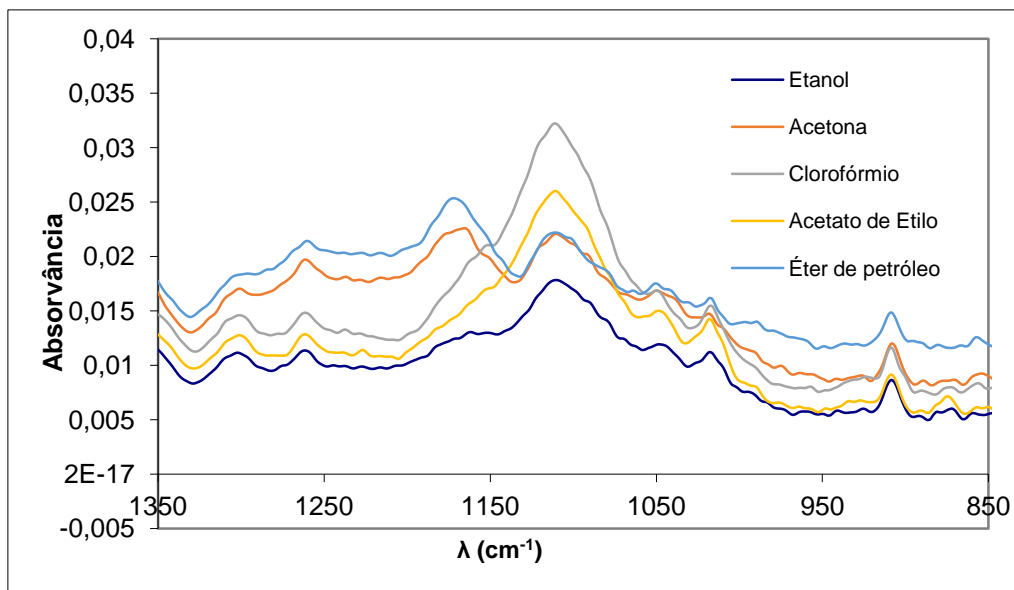


Figura E. 3- Ampliação dos espectros anterior na zona dos 1350 cm^{-1} e 850 cm^{-1} relativa à Figura 41

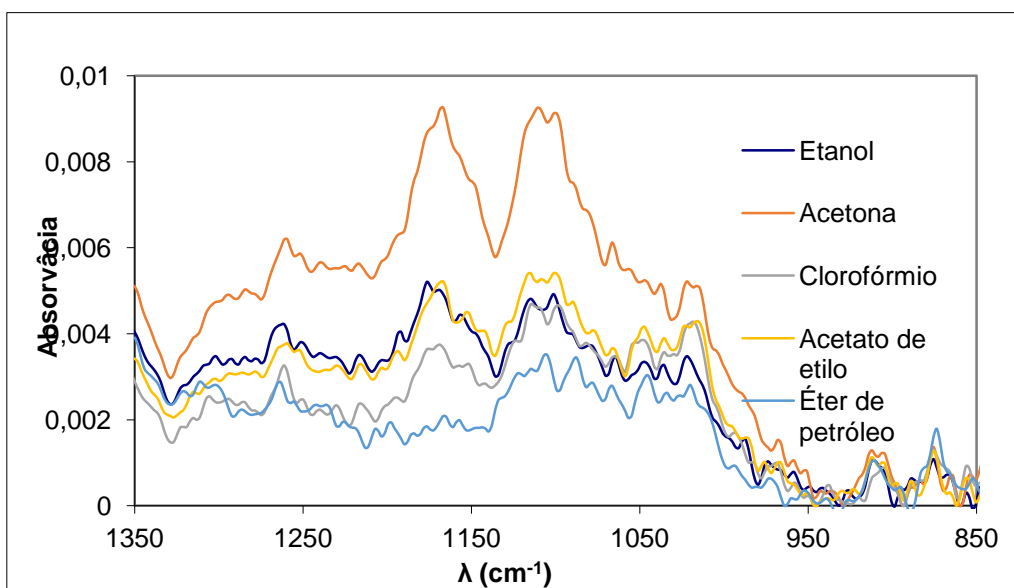


Figura E. 4- Ampliação dos espectros anterior na zona dos 1350 cm^{-1} e 850 cm^{-1} relativa à Figura 43

F. Repetições da extração

As massas de extrato obtidas após a extração dos aditivos presentes em amostras de IBC e bilhas encontram-se na Tabela F.1.

Tabela F. 1- Massas de extrato obtido após extração para o caso de IBCs e bilhas

	Bilha	IBC
	Extrato obtido g($\pm 0,0006$)	Extrato obtido g($\pm 0,0007$)
1 - Etanol	1E-04	-0,0008
2 - Acetona	0,0001	0,0010
3 - Clorofórmio	0,0014	0,0004
4 - Acetato de etilo	0,0007	0,0010
5 - Éter de petróleo	0,0011	0,0009

Os espectros obtido pela espectroscopia UV-vis do extrato, dissolvido em clorofórmio, obtido após extração de amostras de bilhas e IBC com vários solventes encontram-se nas Figuras F.1 e F.2.

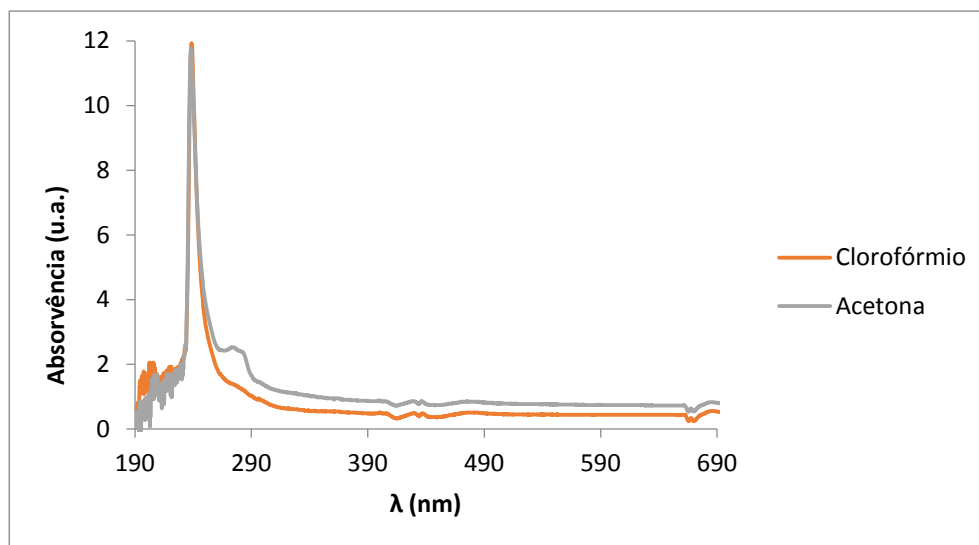


Figura F. 1 – Espectros normalizados do extrato obtido de amostras de IBC utilizando clorofórmio e acetona

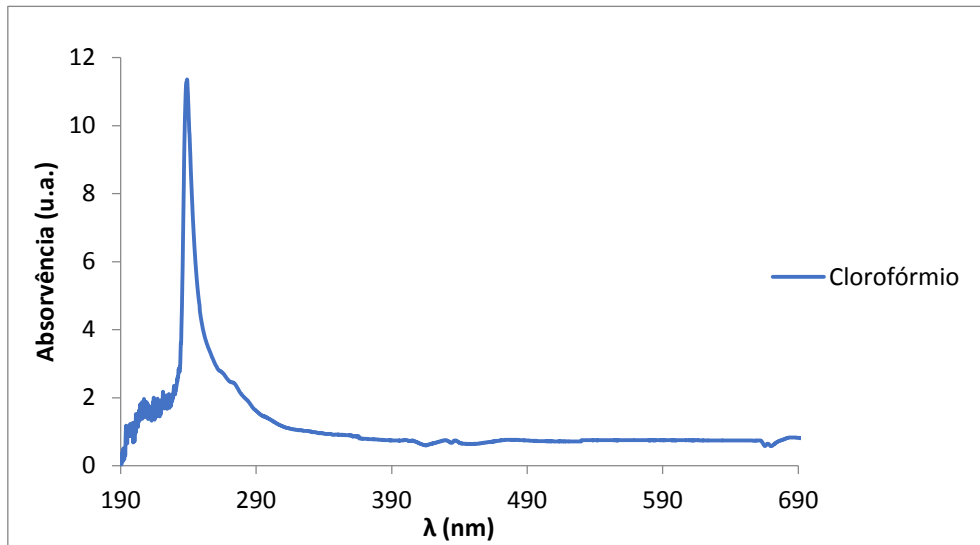


Figura F. 2 - Espectros normalizados do extrato obtido de uma amostra de bilha utilizando clorofórmio

Os espectros obtidos do extrato, dissolvido em etanol, obtido após extração de amostras de bilhas e IBC com vários solventes encontram-se nas Figuras F.3 e F.4.

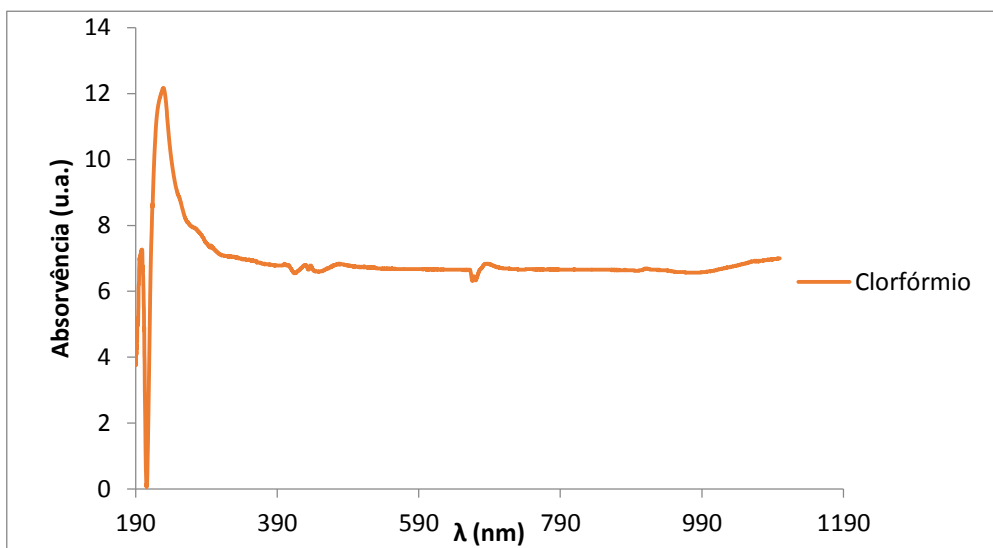


Figura F. 3-Espectros normalizados do extrato, dissolvido em etanol obtido da extração de uma amostra de IBC utilizando clorofórmio

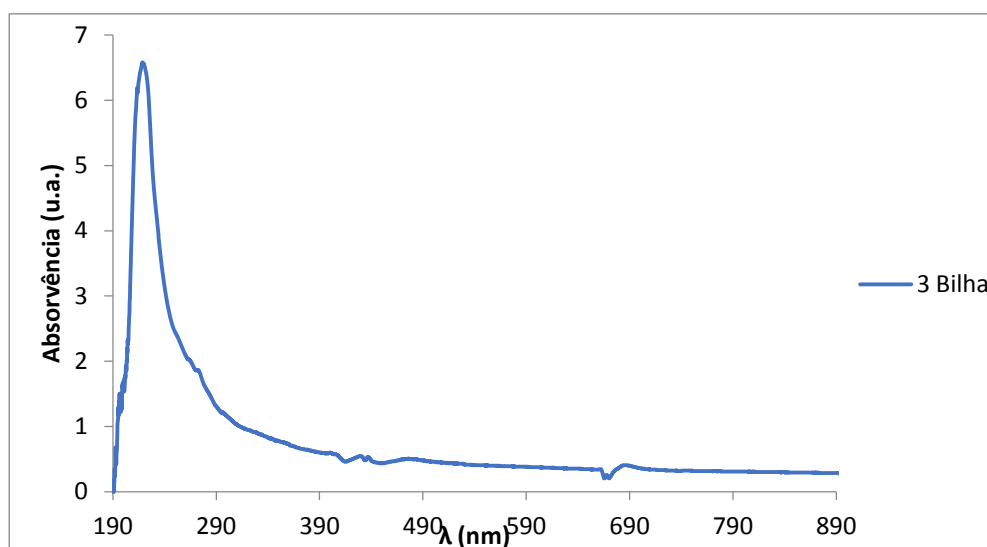


Figura F. 4- Espectros normalizados do extrato, dissolvido em etanol obtido do extração de uma amostra de bilha utilizando clorofórmio

Após contacto dos extratos das várias amostras com ácido sulfúrico obtiveram-se o espectros presentes na Figura F.5 e F.6, bem como os espectros das amostras tratadas com ácido após aquecimento a 105 °C.

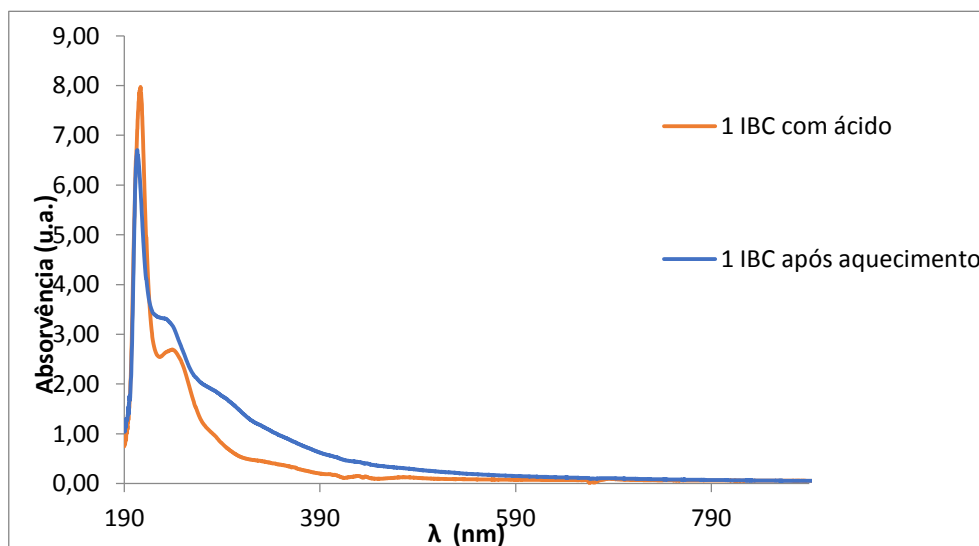


Figura F. 5- Espectros normalizados correspondentes ao extrato de amostras de IBC extraídas com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C

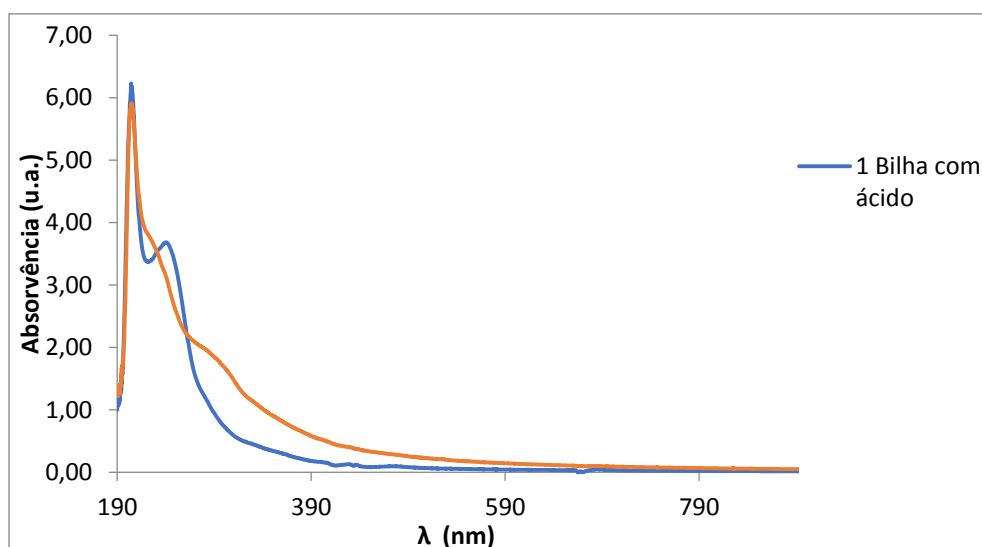


Figura F. 6 - Espetros normalizados correspondentes ao extrato de amostras de bilhas extraídas com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C

Ainda foi feita uma outra extração, cujas massas de resíduo obtida estão na Tabela F.2.

Tabela F. 2 - Massas de resíduo obtido após extração para o caso de IBCs e bilhas

	Bilha	IBC
	Extrato obtido	Extrato obtido
	g(±0,006)	g(±0,0004)
1 - Etanol	0,0137	0,0007
2 - Acetona	0,0010	0,0007
3 - Clorofórmio	0,0000	0,0002
4 - Acetato de etilo	0,0000	0,0000
5 - Éter de petróleo	0,0006	0,0009

Os espectros obtido pela espectroscopia UV-vis do extrato, dissolvido em clorofórmio, obtido após extração de amostras de bilhas e de IBCs utilizando vários solventes encontram-se nas Figuras F.3 e F.4.

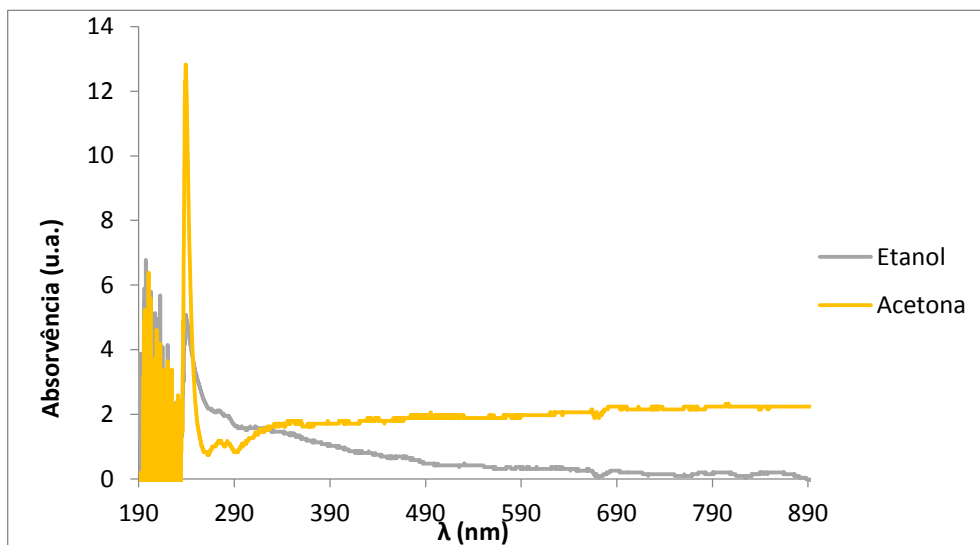


Figura F. 7– Espectros normalizados do extrato obtido de amostras de IBC utilizando clorofórmio e acetona

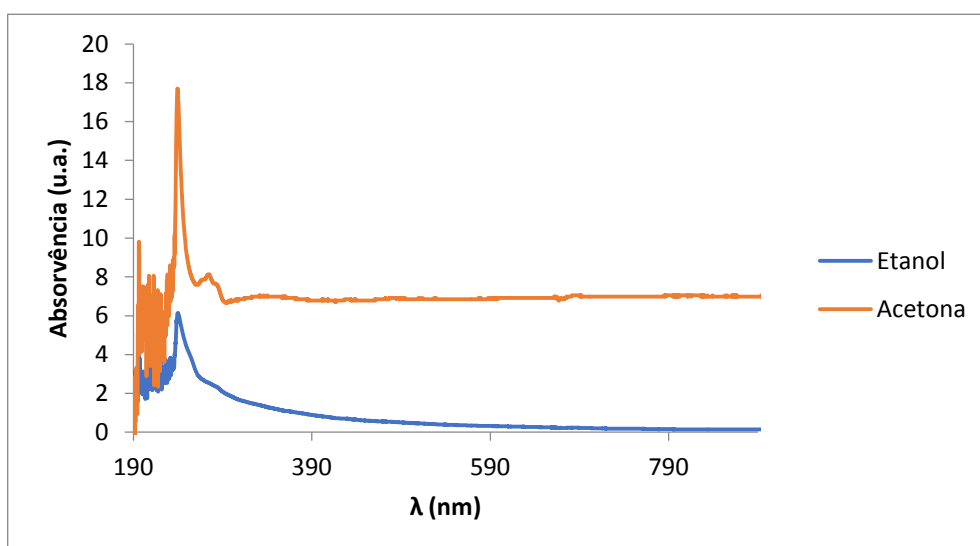


Figura F. 8 - Espectros normalizados do extrato obtido de amostras de bilhas utilizando clorofórmio e acetona

Após contacto dos extratos das várias amostras com ácido sulfúrico obtiveram-se o espectros presentes na Figura F.5 e F.6, bem como os espectros das amostras tratadas com ácido após aquecimento a 105 °C.

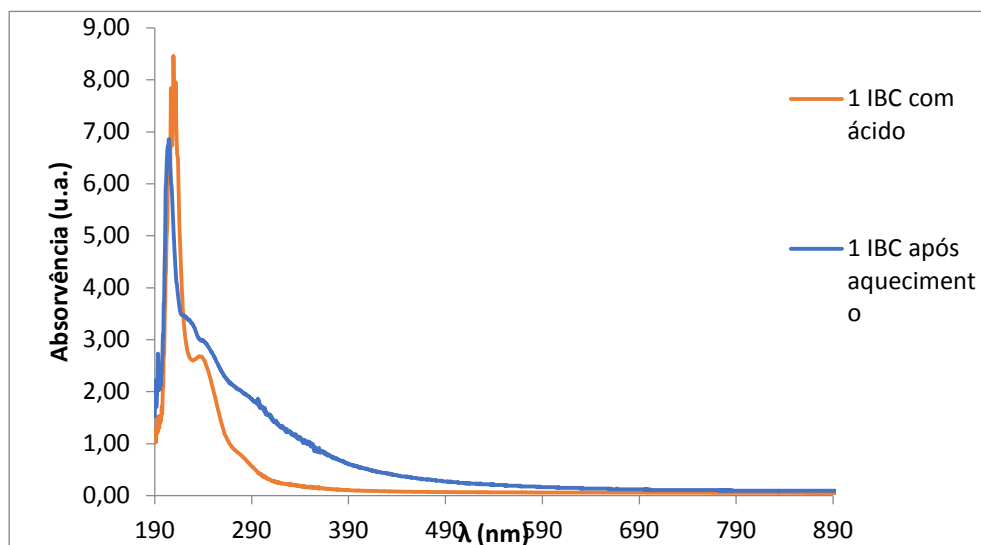


Figura F. 9– Espetros normalizados correspondentes ao extrato de amostras de IBC extraídas com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C

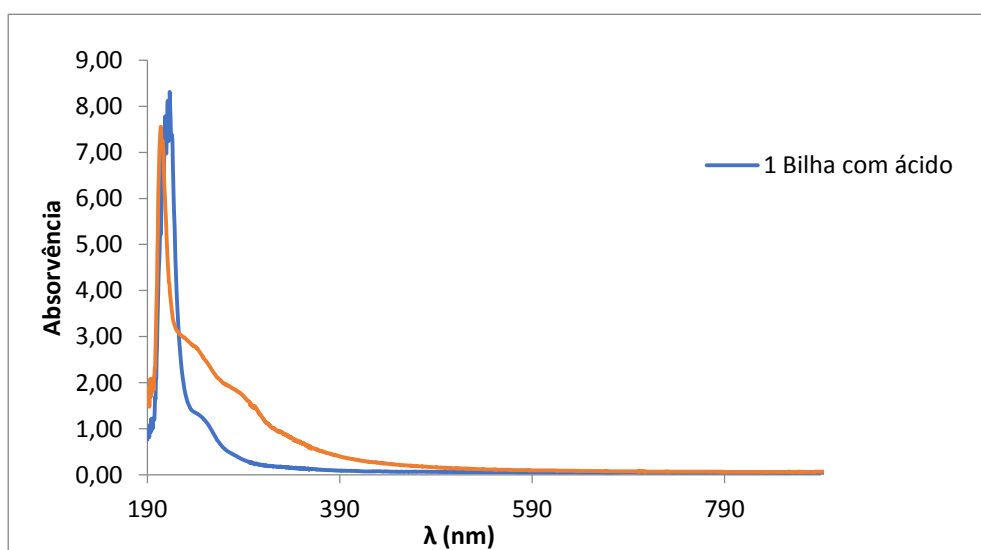


Figura F. 10 - Espetros normalizados correspondentes ao extrato de amostras de bilhas extraídas com etanol após contacto com ácido sulfúrico durante 6 dias e posterior aquecimento a 105 °C