



Universidade de Aveiro
2017

Departamento de Química

**DINA SOLANGE ROCHA GIL ESTUDO DA ESTABILIDADE DE OXIDANTES EM
FORMULAÇÕES COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO**



**Universidade de Aveiro
2017**

Departamento de Química

**DINA SOLANGE
ROCHA GIL** **ESTUDO DA ESTABILIDADE DE OXIDANTES EM
FORMULAÇÕES COM PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO**

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 do Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Engenheiro Marco Sebastião, responsável pela Área de Conceção e Desenvolvimento do Produto da Mistolin.

“No matter how long it takes, or what it takes, I’m going to get there.”

- Suraj Raj Singh

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã por todo o apoio e carinho que me têm ao longo de toda a minha vida.

Ao meu namorado e companheiro ao longo deste percurso académico que sempre acreditou nas minhas capacidades e me motivou para continuar e nunca desistir.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes
Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Marco Jorge Pedrosa Sebastião
Especialista, Mistolin – Produtos de Limpeza, Lda.

Agradecimentos

Começo por agradecer aos meus orientadores, Professor João Oliveira e Engenheiro Marco Sebastião pela disponibilidade, compreensão e conselhos ao longo da realização desta etapa.

Agradeço à Mistolin onde tive a oportunidade de realizar a tese empresarial e onde tinha à minha disposição todo o material e equipamentos necessários.

Às colegas do laboratório da Mistolin, Catarina, Cristiana e Andreia que me proporcionaram um ambiente de companheirismo e estiveram sempre dispostas a ajudar-me e a clarificar qualquer dúvida que tivesse.

Agradeço à Ana, que estagiou ao mesmo tempo que eu na empresa, e graças a isso podemos conhecermo-nos melhor e apoiarmo-nos uma à outra nessa etapa.

Agradeço às minhas grandes amigas da universidade, Cláudia e Vanessa, pelo incentivo, pela partilha, pelas gargalhadas e pela grande amizade criada. Aos meus avós que desde sempre ajudaram os meus pais a criar-me e educar-me.

Aos pais do meu namorado por me tratarem como uma filha e nunca me deixarem baixar os braços mostrando sempre o lado positivo das situações.

Agradeço aos meus pais que, apesar das dificuldades que possam ter tido que enfrentar ao longo destes anos, sempre me apoiaram e fizeram esforços financeiramente para eu poder completar os meus estudos, por forma a poder ter um futuro melhor.

À minha irmã, por ser uma das pessoas mais importantes na minha vida.

E, por último, mas não menos importante, agradeço ao Ivo, por estar sempre lá, nos bons e maus momentos. Obrigado pelo carinho, pelo apoio, pela paciência e por me dares paz nos momentos mais atribulados da minha vida.

Palavras-chave

Mistolin, peróxido de hidrogénio, agente oxidante, taxa de degradação, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Resumo

Os detergentes fazem parte do nosso quotidiano e neste trabalho foram estudados aqueles que têm peróxido de hidrogénio na sua formulação, sendo este um agente oxidante que funciona como um agente branqueador. Teve-se como objetivo principal deste trabalho realizar o estudo da variação da concentração do agente oxidante em 8 produtos a 3 temperaturas distintas e 1 destes foi também exposto à radiação solar. Procedeu-se à determinação da concentração através da permanganometria e utilizou-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para confirmar a presença dos componentes dos produtos e para avaliar quais as ligações eram afetadas pela temperatura e radiação a que foram expostos. De forma geral, concluiu-se que quanto mais elevada a temperatura do meio em que o produto estiver, maior é a taxa de degradação do peróxido de hidrogénio presente no produto. Para além disso, a exposição à radiação solar acelera bastante a degradação deste agente branqueador.

Keywords

Mistolin, hydrogen peroxide, oxidizing agent, degradation rate, Fourier-transform infrared spectroscopy

Abstract

The detergents are part of our daily routine and, in this project, have been studied those with hydrogen peroxide in their formulation, this being an oxidant agent that is used as a bleaching agent. The main goal of this project was to study the variation of the concentration of the oxidant agent in 8 products at 3 different temperatures and one of these products was also exposed to solar radiation. The determination of the concentration was made by permanganate titration and Fourier-transform infrared spectroscopy was used to confirm the presence of the products' components and to evaluate which bonds were affected by temperature and radiation it was exposed to. Generally, it's possible to conclude that the higher the temperature which the product is, the higher the degradation rate of hydrogen peroxide will be. Furthermore, the exposure to solar radiation speeds up the degradation of this bleaching agent.

Índice

| | |
|--|------|
| Índice de Figuras | xiii |
| Índice de Tabelas | xvii |
| Lista de Acrónimos..... | xxi |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Mistolin, S.A..... | 1 |
| 1.2. Detergentes | 2 |
| 1.2.1. Agentes tensioativos..... | 3 |
| 1.2.2. Dispersantes poliméricos..... | 5 |
| 1.2.3. Quelantes | 5 |
| 1.2.4. Agentes Branqueadores..... | 6 |
| 1.2.5. Solventes | 7 |
| 2. Materiais e Métodos | 8 |
| 2.1. Matérias-primas | 8 |
| 2.2. Metodologia | 13 |
| 2.2.1. Permanganometria..... | 13 |
| 2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier | 14 |
| 2.3. Testes de Temperatura | 17 |
| 2.4. Teste de Exposição à Radiação Solar | 18 |
| 3. Resultados e Discussão | 19 |
| 3.1. Testes de Temperatura | 19 |
| 3.1.1. PROD PEROX 01 | 20 |
| 3.1.2. PROD PEROX 02 | 24 |
| 3.1.3. PROD PEROX 03 | 28 |
| 3.1.4. PROD PEROX 04 | 32 |
| 3.1.5. PROD PEROX 05 | 37 |

| | |
|--|-------------------------------------|
| 3.1.6. PROD PEROX 06 | 40 |
| 3.1.7. PROD PEROX 07 | 44 |
| 3.1.8. PROD PEROX 08 | 48 |
| 3.2. Teste de Exposição à Radiação Solar | 52 |
| 4. Conclusões | 55 |
| 5. Recomendações | 57 |
| 6. Bibliografia..... | 58 |
| Anexo A. Permanganometria | Erro! Marcador não definido. |
| Anexo B. Espectros FTIR-ATR | Erro! Marcador não definido. |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Parte frontal da fábrica da Mistolin, S.A. em Vagos [4] | 1 |
| Figura 2 - Desengordurantes produzidos pela Mistolin, S.A. [1]..... | 1 |
| Figura 3 - Estrutura química de um polidimetilsiloxano..... | 3 |
| Figura 4 - Fórmula química genérica de um álcool etoxilado [7] | 4 |
| Figura 5 - Estrutura química (a) betaína - alquil betaína [7]; (b) derivado de imidazolina - hidroxietil imidazolina..... | 5 |
| Figura 6 – Fórmula química de ativadores do peróxido de hidrogénio: TAED (esquerda) e NOBS (direita)..... | 6 |
| Figura 7 – Fórmula química do ácido etidróico | 9 |
| Figura 8 – Estrutura química do Cublen D3217..... | 9 |
| Figura 9 – Estrutura química do hidroxitolueno butilado..... | 11 |
| Figura 10 – Estrutura química do cloreto de di-n-decildimetilamónio | 11 |
| Figura 11 – Estrutura química do ácido cítrico | 11 |
| Figura 12 - Esquema dos componentes básicos de um espectrómetro FTIR [32] | 14 |
| Figura 13 - Ilustração da onda evanescente criada no método ATR na espectroscopia FTIR [33] | 15 |
| Figura 14 - Espectrómetro FTIR-ATR Bruker© Alpha-P..... | 15 |
| Figura 15 – Espectro FTIR-ATR da matéria-prima peróxido de hidrogénio | 17 |
| Figura 16 - Embalagem com o produto PEROX 03 para ser submetido ao teste de exposição à radiação solar | 18 |
| Figura 17 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 01 | 21 |
| Figura 18 – Representação gráfica da taxa de degradação do PROD PEROX 01 em função do tempo | 22 |
| Figura 19 – Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 01 com a água desmineralizada..... | 23 |
| Figura 20 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 02 | 26 |
| Figura 21 – Representação gráfica da taxa de degradação do PROD PEROX 02 em função do tempo | 26 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 02 com a água desmineralizada..... | 27 |
| Figura 23 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 03 | 30 |
| Figura 24 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 03 | 30 |
| Figura 25 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 03 com a água desmineralizada..... | 31 |
| Figura 26 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 04 | 34 |
| Figura 27 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 04 | 34 |
| Figura 28 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 04 com a água desmineralizada..... | 35 |
| Figura 29 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 05 | 38 |
| Figura 30 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 05 | 38 |
| Figura 31 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 05 com a água desmineralizada..... | 39 |
| Figura 32 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 06 | 42 |
| Figura 33 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 06 com a água desmineralizada..... | 43 |
| Figura 34 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 07 | 45 |
| Figura 35 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 07 | 46 |
| Figura 36 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 07 com a água desmineralizada..... | 47 |
| Figura 37 - Representação gráfica da concentração de H ₂ O ₂ em função do tempo para o PROD PEROX 08 | 49 |

| | |
|---|--------------|
| Figura 38 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 08 | 50 |
| Figura 39 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 08 com a água desmineralizada..... | 51 |
| Figura 40 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 03 para o teste solar com a água desmineralizada..... | 53 |
| Figura 41 - Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 03 quando exposto a radiação solar..... | 54 |
| Figura 42 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 01 a 20°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 43 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 01 a 30°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 44 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 01 a 40°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 45 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 02 a 20°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 46 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 02 a 30°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 47 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 02 a 40°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 48 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 03 a 20°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 49 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 03 a 30°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 50 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 03 a 40°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 51 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 04 a 20°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 52 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 04 a 30°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |
| Figura 53 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 04 a 40°C | Erro! |
| Marcador não definido. | |

Figura 54 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 05 a 20°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 55 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 05 a 30°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 56 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 05 a 40°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 57 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 06 a 20°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 58 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 06 a 30°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 59 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 06 a 40°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 60 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 07 a 20°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 61 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 07 a 30°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 62 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 07 a 40°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 63 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 08 a 20°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 64 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 08 a 30°C**Erro!**
Marcador não definido.

Figura 65 – Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 08 a 40°C**Erro!**
Marcador não definido.

Índice de Tabelas

| | |
|--|-------------------------------------|
| Tabela 1 – Concentrações iniciais determinadas e teóricas de peróxido de hidrogénio de cada produto formulado..... | 19 |
| Tabela 2 - Concentrações do PROD PEROX 01 às 3 temperaturas estudadas | 20 |
| Tabela 3 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 01..... | 20 |
| Tabela 4 - Taxa de degradação do PROD PEROX 01 às 3 temperaturas estudadas..... | 22 |
| Tabela 5 – Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 02 às 3 temperaturas estudadas..... | 25 |
| Tabela 6 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 02..... | 25 |
| Tabela 7 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 03 às 3 temperaturas estudadas..... | 29 |
| Tabela 8 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 03..... | 29 |
| Tabela 9 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 04 às 3 temperaturas estudadas..... | 33 |
| Tabela 10 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 04..... | 33 |
| Tabela 11 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 05 às 3 temperaturas estudadas..... | 37 |
| Tabela 12 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 05..... | 37 |
| Tabela 13 - Concentrações do PROD PEROX 06 às 3 temperaturas estudadas | 41 |
| Tabela 14 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 06..... | 41 |
| Tabela 15 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 07 às 3 temperaturas estudadas..... | 44 |
| Tabela 16 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 07..... | 44 |
| Tabela 17 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 08 às 3 temperaturas estudadas..... | 48 |
| Tabela 18 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 08..... | 48 |
| Tabela 19 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 01 a 20°C | Erro! Marcador não definido. |
| Tabela 20 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 01 a 30°C | Erro! Marcador não definido. |
| Tabela 21 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 01 a 40°C | Erro! Marcador não definido. |

Tabela 22 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 02 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 23- Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 02 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 24 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 02 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 25 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 03 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 26 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 03 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 27 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 03 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 28 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 04 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 29 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 04 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 30 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 04 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 31 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 05 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 32 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 05 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 33 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 05 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 34 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 06 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 35 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 06 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 36 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 06 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 37 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 07 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 38 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 07 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 39 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 07 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 40 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 08 a 20°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 41 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 08 a 30°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 42 - Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 08 a 40°C
..... **Erro! Marcador não definido.**

Tabela 43 – Dados obtidos da permanganometria realizada ao PROD PEROX 03 exposto à radiação solar..... **Erro! Marcador não definido.**

Lista de Acrónimos

ATR – *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)

BHT – *Butylated Hydroxytoluene* (Hidroxitolueno Butilado)

F – Parâmetro estatístico da distribuição F

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

GL – Graus de Liberdade

HLB – *Hydrophilic-Lipophilic Balance* (Balanço Hidrofílico-Lipofílico)

HORECA – Hóteis, Restaurantes e Cafés

MQ – Média dos Quadrados

NP EN ISO – Norma Portuguesa da Norma Europeia de Organização de Normalização Internacional (*International Organization for Standardization*)

Valor-p – Probabilidade de significância

OHSAS – *Occupational Health and Safety Assessment Series* (Série de Avaliação de Segurança e Saúde Ocupacional)

SA – *Social Accountability* (Responsabilidade Social)

SQ – Soma dos Quadrados

1. Introdução

1.1. Mistolin, S.A.

A Mistolin (Figura 1) é uma empresa portuguesa que fabrica e comercializa detergentes, fundada em 1992 e situada em Vagos. Possui uma área coberta de 10800 m² e emprega cerca de 100 colaboradores. [1, 2, 3]



Figura 1 - Parte frontal da fábrica da Mistolin, S.A. em Vagos [4]

Em 1997, entrou para o mercado de produtos de higiene e limpeza para uso doméstico, onde disponibiliza detergentes para cozinha, roupa, casa, higiene pessoal, casa de banho e automóvel. A imagem de marca da Mistolin é o tira-gorduras, o que fez desta empresa líder de mercado em desengordurantes. Alguns destes produtos apresentam-se na Figura 2. [1, 2]



Figura 2 - Desengordurantes produzidos pela Mistolin, S.A. [1]

Alargou o seu negócio para produtos de consumo industrial em 2004 criando a Mistolin Profissional, onde apresenta atualmente uma produção média de 10 milhões de quilos de detergente, o equivalente a cerca de 6 milhões de embalagens. [2] A Mistolin Profissional abrange várias áreas de negócio nomeadamente a indústria agroalimentar,

lavandaria, superfícies, casas de banho, higiene pessoal, HORECA (HOtéis, REstaurantes e CAFés), desinfetantes e automóvel. [1, 3]

Uma preocupação do dia-a-dia desta empresa é a qualidade, isto é, a capacidade de produzir produtos que satisfaçam as necessidades dos clientes e o incentivo dos intervenientes para a constante melhoria pelo que lhe foi atribuído o certificado em Sistema de Gestão de Qualidade pela norma NP EN ISO 9001:2000 em 2006 e posteriormente, a NP EN ISO 9001:2008 em 2010. Para além disso, como hoje em dia há cada vez mais preocupações ambientais, a empresa tem que ter sempre em conta os impactos dos detergentes e das suas embalagens no ambiente. Em 2012, a empresa conquistou várias certificações nomeadamente pelo seu Sistema de Gestão Ambiental através da NP EN ISO 14001, em Higiene e Segurança no trabalho através da OHSAS 18001 e em Responsabilidade Social através da SA 8000. [1, 3]

Em 2012, a Mistolin apostou na sua internacionalização e neste momento está presente em três continentes com mercados ativos em Portugal, Espanha, França, Bélgica, Luxemburgo, Cabo-Verde, Moçambique, Angola e Argélia tendo unidades industriais nos últimos três países para além da sede em Portugal. [1]

1.2. Detergentes

Os detergentes são produtos que estão presentes no quotidiano de todos seja na higiene pessoal, na limpeza da cozinha ou até na lavagem do carro. São produtos que se tornaram essenciais para o dia-a-dia de cada um e este facto vem desde muito cedo. Na pré-história, o Homem já conhecia as propriedades de limpeza da água pois usava-a para tirar a sujidade das suas mãos. Apesar de haver várias teorias acerca do aparecimento do sabão sabe-se que por volta do século VII havia produção de sabão na Europa. Chegando ao século XIX, o sabão era um bem de luxo, não estando à disposição de todos. O primeiro grande passo para a produção em grande escala do sabão foi dado pelo químico Nicholas Leblanc quando patenteou um processo de produção de carbonato de sódio, obtido do sal comum e a partir daí foram feitos vários desenvolvimentos levando a que em 1850, na América, esta fosse uma das indústrias com maior crescimento. O sabão passou a ser então uma necessidade diária. Em 1916, devido à falta de recursos naturais para produção de sabão durante a 1ª Guerra Mundial, desenvolveu-se na Alemanha o primeiro detergente sintético e desde então a sua formulação tem vindo a ser aperfeiçoada conforme o

propósito para que o detergente é criado. Os primeiros detergentes domésticos começaram a ser produzidos nos Estados Unidos da América por volta de 1930. Mais tarde, em 1946, houve um grande avanço nos detergentes de lavanderia quando se introduziu o agente tensioativo na formulação que permite uma limpeza mais eficaz. [5]

O conceito de detergente é aplicado a materiais ou produtos que promovem a remoção de sujidade de uma superfície. Atualmente, a formulação de um detergente pode ter vinte ou mais componentes dependendo do objetivo para o qual é produzido. [6] No entanto, há ingredientes que são fundamentais para ter um bom detergente sendo estes apresentados detalhadamente de seguida.

1.2.1. Agentes tensioativos

O constituinte mais comum dos detergentes trata-se do agente tensioativo, também denominado de surfactante. É um composto químico que reduz a tensão superficial entre duas ou mais fases e promove a dispersão de uma fase na outra. Para além da sua principal função, os tensioativos auxiliam também na libertação, emulsificação e retenção da sujidade em suspensão até ser removida da superfície. [5]

A capacidade dos tensioativos se concentrarem nas superfícies deve-se ao seu carácter anfifílico, isto é, possui uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofóbica é usualmente uma longa cadeia de hidrocarbonetos que, tal como o nome indica, é repelida da água. No entanto, em agentes tensioativos específicos a fração hidrofóbica pode tratar-se de um polidimetilsiloxano representado na Figura 3 ou de um perfluorocarboneto. Os surfactantes são classificados como não-iónico, aniónico, catiónico ou anfotérico consoante a carga da sua parte hidrofílica. [5, 6, 7]

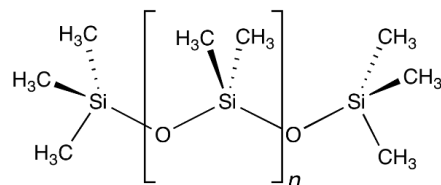


Figura 3 - Estrutura química de um polidimetilsiloxano

Os tensioativos aniónicos possuem a parte hidrofílica com carga negativa, foram os primeiros a surgir a nível histórico e são os mais comuns hoje em dia. São produzidos em grandes volumes e, maioritariamente, pouco dispendiosos. Possuem uma elevada capacidade de detergência e eficácia na remoção de sujidade.

Consoante a natureza da parte hidrofílica dos surfactantes aniônicos estes terão uma resistência variável à hidrólise. Os sulfonatos são estáveis e, por isso, possuem uma elevada resistência à decomposição por hidrólise ao contrário dos sulfatos que estão mais vulneráveis a esta degradação. O seu uso é, no entanto, limitado quando se trata de água dura uma vez que são sensíveis aos iões de cálcio, magnésio e eventualmente ferro e manganês presentes nesta água reagindo com estes e formando um precipitado insolúvel. [5, 7]

Os surfactantes catiónicos cuja fração hidrofílica tem carga positiva atraem vários substratos, principalmente os de carga negativa, e são amplamente usados como agentes condicionadores no tratamento de tecido e produtos para cabelo. Os tensioativos catiónicos formam complexos insolúveis em água com os tensioativos aniônicos. Estes complexos são geralmente solúveis em solventes orgânicos, podendo ter diversas aplicações entre elas a proteção de uma superfície. Podem também ser usados como germicidas (bactericidas e fungicidas). [7]

Os agentes tensioativos não-iônicos possuem um grupo hidrofílico sem carga e são muito úteis devido à sua baixa sensibilidade à dureza da água e ao pH. São facilmente inseridos em misturas com tensioativos iônicos uma vez que são compatíveis com espécies com carga, o que resulta frequentemente em associações benéficas como, por exemplo, auxilia na solubilização de sais de cálcio ou magnésio de moléculas aniônicas. [7]

Os tensioativos não-iônicos mais usados são os álcoois etoxilados também denominados por éteres de polietilenoglicol cuja fórmula química genérica está apresentada na Figura 4.

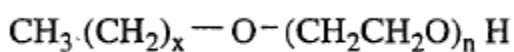
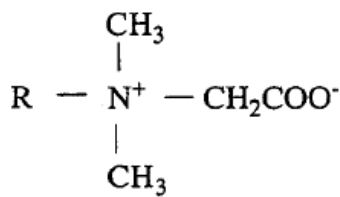
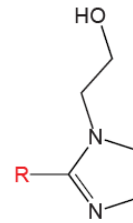


Figura 4 - Fórmula química genérica de um álcool etoxilado [7]

Os tensioativos anfotéricos são caracterizados por apresentarem, na parte hidrofílica, um grupo positivo e outro negativo. O seu comportamento altera-se consoante o pH do meio em que se encontra: pH superior a 7 tem comportamento aniônico e pH inferior a 7 comporta-se como catiónico. São frequentemente usados em conjunto com outros tensioativos (aniônicos ou não-iônicos) para estimular características desejadas como o poder espumante e de detergência. As betaínas e derivados da imidazolina (Figura 5) são os surfactantes anfotéricos mais utilizados na indústria cosmética. [5, 7]



(a)



(b)

Figura 5 - Estrutura química (a) betaína - alquil betaína [7]; (b) derivado de imidazolina - hidroxietil imidazolina

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) é uma classificação dos tensoativos baseado na proporção de grupos não polares e polares na molécula que varia entre 0 e 20 e estes limites indicam se o tensoativo é fortemente hidrofóbico ou hidrofílico, respetivamente. Esta classificação auxilia a identificar a função dos tensoativos nas emulsões.

1.2.2. Dispersantes poliméricos

A suspensão da sujidade após esta ser removida da superfície é um aspeto importante da limpeza pois é crucial que esta se mantenha estável e a partícula não volte a depositar. Para auxiliar neste processo adicionam-se polímeros chamados de dispersantes poliméricos. [6]

1.2.3. Quelantes

Nos detergentes é necessário haver um controlo de iões metálicos de forma a evitar a formação de precipitados aquando o uso do produto. Para tal, na formulação de um detergente é comum ter os agentes quelantes cuja função é remover iões de cálcio e de magnésio de soluções aquosas. [6]

Os quelantes são moléculas que possuem dois ou mais átomos dadores de eletrões que formam ligações coordenadas com iões metálicos. Após a primeira ligação ser feita, cada átomo dador vai-se ligando sucessivamente até formar um anel contendo o ião metálico originando, assim, um complexo denominado quelato. Os quelatos usualmente possuem propriedades muito distintas do ião metálico e do quelante. Por isso, os agentes quelantes permitem a manipulação dos iões metálicos através da diminuição dos efeitos indesejados através da sua sequestração. [8]

Os agentes quelantes podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos, no entanto a quantidade dos últimos é muito reduzida. Os quelantes inorgânicos mais usados são os polifosfatos. Estes são mais baratos do que os quelantes orgânicos pelo que o seu consumo anual ultrapassa o dos orgânicos. Contudo, são instáveis em água a elevadas temperaturas e pH. Existem centenas de quelantes orgânicos, mas poucos têm uso industrial extensivo. Um grupo importante de quelantes orgânicos é o dos ácidos fosfônicos. Possuem várias propriedades semelhantes às dos quelantes inorgânicos, mas são estáveis nas condições que os outros não são. [8]

1.2.4. Agentes Branqueadores

Os agentes branqueadores têm como função destruir os grupos cromóforos responsáveis pela cor da sujidade através de ataque oxidativo. Existem 3 tipos de agentes branqueadores nomeadamente os clorados, os peróxidos e os catalisadores metálicos. [6, 9]

Os clorados são os agentes branqueadores mais rentáveis, são desinfetantes eficientes sendo a desinfecção de água uma das suas maiores aplicações. Dentro deste grupo tem-se o cloro, que é raramente utilizado sozinho como agente branqueador, o hipoclorito, que é mais produzido na forma de hipoclorito de sódio (NaClO), os compostos N-cloro e o dióxido de cloro, que é um gás mais perigoso do que o cloro. [9]

Relativamente aos peróxidos, o peróxido de hidrogénio, habitualmente designado por água oxigenada, é um dos agentes branqueadores mais comuns. É usado como agente branqueador nas indústrias têxtil, pasta de papel e de produtos domésticos. [9] O uso do peróxido de hidrogénio em baixas temperaturas de lavagem diminui a sua eficácia pelo que se tem investigado os seus ativadores por forma a aumentar esta característica. Os ativadores mais conhecidos são a tetraacetililenodiamina (TAED) e o nonanoiloxibenzenossulfonato de sódio (NOBS) apresentados na Figura 6. [6, 9]

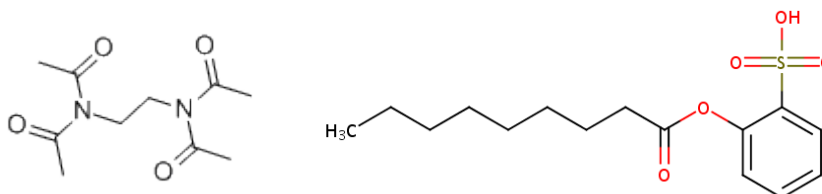


Figura 6 – Fórmula química de ativadores do peróxido de hidrogénio: TAED (esquerda) e NOBS (direita)

Quanto aos catalisadores metálicos, determinados complexos metálicos com alguns ligandos orgânicos podem reagir com peróxidos (R–O–O–R') resultando na formação de intermediários reativos que podem originar uma poderosa ação de branqueamento. [6]

1.2.5. Solventes

A escolha do solvente depende de vários fatores: natureza da formulação do detergente, aplicação do detergente e economia. A água é o solvente mais comum e tem várias vantagens pois é menos tóxico, mais barato, tem menor impacto no ambiente e maior compatibilidade com as superfícies e é mais fácil de lidar do que os solventes orgânicos. No entanto, alguns componentes ativos dos detergentes possuem solubilidade limitada em água requerendo a presença de um cossolvente e/ou hidrótopo. [6]

Um cossolvente, como o próprio nome indica, é um segundo solvente que é adicionado para aumentar a solubilidade do primeiro na solução. Um hidrótopo é usualmente utilizado em formulações de detergente de base aquosa com elevada quantidade de tensioativo para se obter um fluido estável. [6]

Há determinadas aplicações em que a água deve ser evitada como, por exemplo, em produtos de limpeza de roupa a seco.

2. Materiais e Métodos

2.1. Matérias-primas

Para o estudo da estabilidade de formulações com peróxido de hidrogénio, foram produzidos em laboratório 8 produtos cuja fórmula continha este composto em diferentes concentrações. Alguns dos produtos possuem os mesmos componentes, mas em quantidades distintas. De seguida, apresentam-se todos os componentes utilizados para a formulação dos produtos.

- Água Desmineralizada

A água corrente é desmineralizada por uma sequência diversos processos. Adição de um agente coagulante que promove a precipitação do ferro, filtração através de um sistema de filtros de areia, tratamento com carvão ativado, filtração através de resinas de troca aniónica e catiónica e, por último, adição de uma pequena quantidade de ácido clorídrico de forma a garantir o controlo de alguns parâmetros microbiológicos.

- Peróxido de Hidrogénio

Vulgarmente denominado por água oxigenada, é um líquido claro e transparente sem partículas em suspensão cujo pH é menor ou igual a 3,5 e é comercializado com teor de 49,5%. Das variações aplicações que tem é na maioria usado como agente branqueador como, por exemplo, no branqueamento de pasta de papel e de têxteis. [10]

É fornecido pela empresa *RMN Produtos Químicos Lda*.

- PROXITANE® 5:23 e PROXITANE® 15:23

Trata-se de uma solução aquosa composta por ácido peracético (5% e 15%, respetivamente), peróxido de hidrogénio (23%) e ácido acético (10% e 17%, respetivamente). É um líquido transparente com um odor pungente/incomodativo e é miscível com água em qualquer proporção. É utilizado para desinfetar equipamento ou superfícies. [11, 12, 13, 14]

É adquirido à *Solvay Chemicals International S.A.*

- Cublen KT 600

Quimicamente designado por ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico abreviado por HEDP do inglês *1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid* ou ácido etidrónico (Figura 7), possui a grande capacidade de agente quelante relativamente a diversos iões metálicos. Esta propriedade confere elevada eficácia aquando a remoção de sujidade nos processos de lavagem de roupa ou loiça. Para além disso, auxilia na estabilização de soluções de peróxido de hidrogénio. [15]

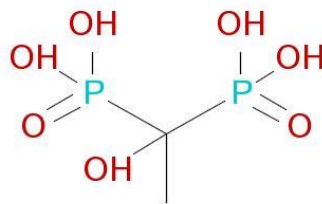


Figura 7 – Fórmula química do ácido etidrónico

É fornecido pela empresa *Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG*.

- Cublen D3217

Quimicamente denominado por sal de sódio de ácido dietilenotriamina-pentametilenofosfónico (Figura 8). Apresenta a cor castanha clara. Este composto químico inibe e evita a precipitação de sais de iões metálicos. Possui uma grande capacidade sequestrante, tornando-o um excelente estabilizador de peróxido de hidrogénio. [16]

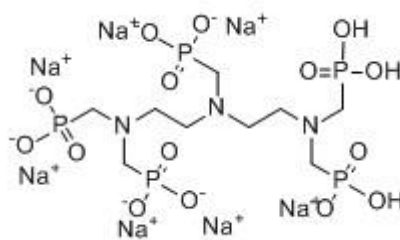


Figura 8 – Estrutura química do Cublen D3217

É fornecido pela empresa *Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co KG*.

- *Soda Líquida 50 %*

Trata-se de uma solução aquosa de hidróxido de sódio cuja concentração é 50 % (m/m). Esta matéria-prima pode ser utilizada para ajustar o pH, amaciar a água ou diretamente para desentupir a canalização. É um líquido incolor e inodoro. [17]

É fornecida pela empresa *RMN Produtos Químicos Lda.*

- *Marlipal 31/985 – Marlipal 31/90*

O tensioativo Marlipal é um tensioativo não-iônico, nomeadamente um éter de polietilenoglicol com 9 moles de óxido de etileno e cuja cadeia carbonada ramificada pode ter entre 11 a 13 carbonos. Trata-se de um líquido incolor e possui um cheiro característico. O seu pH está entre 5 e 7. O Marlipal 31/985 é comercializado com um teor de 85 % de substância ativa enquanto o Marlipal 31/90 tem um teor de 100% de substância ativa. [18]

É fornecido pela *Sasol Italy S.p.A.*

- *Tensidrol 135.7.1*

O tensioativo Tensidrol é um tensioativo não-iônico, mais precisamente um éter de polietilenoglicol com 7 moles de óxido de etileno e uma cadeia carbonada que pode variar entre os 13 e os 15 carbonos. Apresenta-se como um líquido limpo e incolor de cheiro característico, com pH entre 5 e 8. É comercializado com uma concentração de 90 % e apresenta HLB de 12,0. [19]

É adquirido à empresa *RMN Produtos Químicos Lda.*

- *Vulkanox BHT*

Quimicamente designado por 2,6-di-terc-butil-p-cresol e representado na Figura 9, esta matéria-prima é um antioxidante, o que significa que protege alguns compostos orgânicos de serem oxidados pelo oxigénio. É usualmente designado pela sigla BHT que vem do inglês *butylated hydroxytoluene*, ou seja, hidroxitolueno butilado. [20, 21]

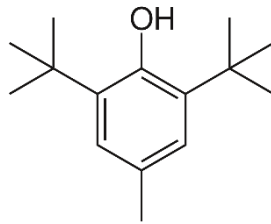


Figura 9 – Estrutura química do hidroxitolueno butilado

É provido pela empresa *Quimidroga*.

- Acticide DDQ-50

O biocida Acticide DDQ-50 é um composto quaternário de amónio com uma vasta atividade microbiológica. É composto por 50 % de cloreto de di-*n*-decildimetilamónio apresentado na Figura 10. O seu pH está entre 6,5 e 8,0. [22]

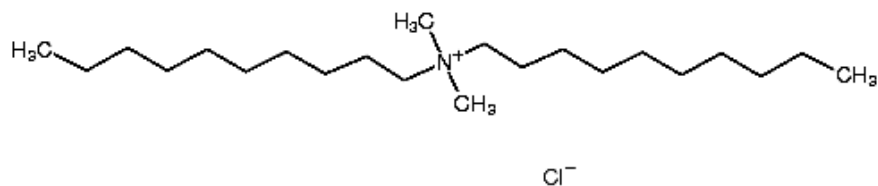


Figura 10 – Estrutura química do cloreto de di-*n*-decildimetilamónio

É comprado à empresa *Thor Especialidades, S.A.*

- Etanol (álcool abs. de síntese)

Também denominado por álcool etílico e tem um teor superior a 99,5 %. [23]

É provido pela *Valente e Ribeiro, Lda.*

- Ácido Cítrico

O ácido cítrico ou ácido 2-hidroxi-1,2,3-propano-tricarboxílico (Figura 11) é uma substância sólida nomeadamente cristais transparentes e inodoros. É muito solúvel em água e álcool e solúvel em éter. É comercializado com um teor superior a 99,5 %. [24]

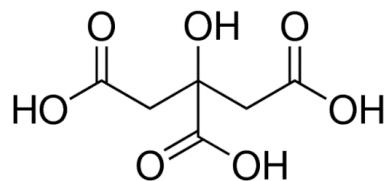


Figura 11 – Estrutura química do ácido cítrico

Uma vez que se trata de um ácido é usado para ajustar o pH do produto e, para além disso, é um agente quelante. [8]

É adquirido à empresa *Brenntag Química, S.A.U.*

- Ácido Acético Glacial

O ácido acético ou ácido etanóico é um líquido límpido comercializado com 99,8 % de pureza. [25]

É provido pela empresa *Sarcol Química, S.A.*

- Ácido Nítrico 60 %

O ácido nítrico é um líquido ligeiramente amarelado, muito corrosivo e com cheiro irritante. É miscível com água, mas há libertação de calor aquando a sua adição. É comercializado com teor de 60 % e é usado em várias indústrias tais como a de laticínios, explosivos, metalúrgica e química e também na agricultura. [26]

É adquirido à empresa *RMN Produtos Químicos Lda.*

- Azul Marinho IMAPRINT F-2R 133%

Trata-se de um corante líquido e viscoso. O seu pH encontra-se entre 6 e 8. [27]

É fornecido pela empresa *Indente – Produtos Químicos Lda.*

- Antiespuma AF 9030E

O AF 9030E é uma emulsão a 30 % de polidimetilsiloxano usado como regulador de espuma em soluções aquosas. Apresenta-se como um líquido branco leitoso e inodoro. [28]

É adquirido às empresas *GE Bayer Silicones* e *Momentive Performance Materials, Inc.*

- Perfume LEJISOFT 117453

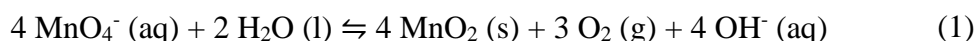
Trata-se de um líquido amarelo claro composto por óleos essenciais, ésteres, aldeídos, cetonas e álcoois. Confere, portanto, um cheiro agradável ao produto que é adicionado. [29]

É fornecido pela empresa *Esencias Moles S.A.*

2.2. Metodologia

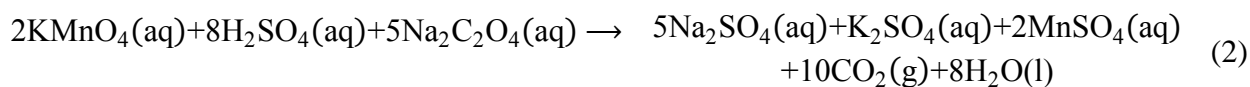
2.2.1. Permanganometria

A permanganometria consiste numa titulação de oxidação-redução, em meio ácido, na qual se utiliza o permanganato de potássio (KMnO_4) como titulante. O permanganato de potássio é um forte agente oxidante e instável em solução aquosa uma vez que oxida a água (Equação 1) e, para além disso, pode ocorrer a decomposição fotoquímica em que a reação é catalisada pela luz. Por isso, este tipo de soluções devem ser guardadas em frascos ou locais escuros e padronizadas periodicamente. [30] A solução de permanganato de potássio usada neste procedimento tem a concentração de $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$.



A padronização das soluções de permanganato de potássio é, usualmente, realizada com o oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), apresentada na Equação 2. Este deve ter um grau de pureza superior a 99,95 %, ser colocado na estufa a cerca de 90°C durante aproximadamente 1 hora e, posteriormente, deixar arrefecer no exsiccador. Em solução ácida, o oxalato de sódio reage e forma-se o ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), um ácido muito estável. A reação entre o ião permanganato e o ácido oxálico é muito lenta, mas é catalisada por um dos produtos da reação, o ião manganês (Mn^{2+}), e à medida que a reação vai ocorrendo a sua velocidade aumenta. Para além disso, é também aconselhado o aquecimento da solução, principalmente na primeira parte da titulação para que se formem iões manganês mais rapidamente. No entanto, o aquecimento não deve atingir os 100°C pois esta é a temperatura à qual o oxalato se decompõe. [30]

O ácido sulfúrico é o ácido mais adequado para acidificar o meio uma vez que o ião sulfato não reage com o ião permanganato. [30]



A padronização termina quando a solução adquire a cor rosa intensa causada pelo excesso de permanganato em solução ácida, mas isto é temporário pois há a formação de dióxido de manganês, pelo que a coloração desaparece gradualmente. [30]

Existem vários procedimentos para este método, onde variam as quantidades e concentrações das soluções usadas. No entanto, a permanganometria é aplicável a soluções aquosas de peróxido de hidrogénio com concentrações entre 0,25 % e 70 % (m/m). [31]

A titulação de alíquotas de produtos com peróxido de hidrogénio na sua formulação é semelhante à padronização, sendo o que irá reagir com o permanganato de potássio será o peróxido de hidrogénio (Equação 3).



Assim, é possível determinar a concentração de peróxido de hidrogénio nos produtos em estudo.

2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que se baseia nas vibrações dos átomos de uma molécula em que uma amostra é sujeita a radiação da zona do infravermelho do espectro eletromagnético e depois é determinada a quantidade de radiação absorvida pela amostra. [32]

Com os avanços científicos nesta área, desenvolveu-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, frequentemente abreviada por FTIR do inglês *Fourier Transform Infrared*. Este tipo de espectroscopia de infravermelho assenta na utilização de um interferómetro que, quando atravessado por um feixe de radiação infravermelha, origina um sinal denominado de interferograma. Posteriormente, é tratado com o modelo matemático da transformada de Fourier obtendo-se o espectro. O esquema dos componentes básicos de um espectrómetro deste tipo está representado na Figura 12. A espectroscopia de FTIR aumentou a qualidade do espectro infravermelho e diminuiu o tempo necessário para obter dados. [32]

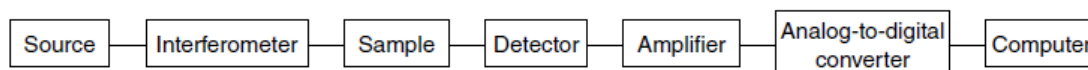


Figura 12 - Esquema dos componentes básicos de um espectrómetro FTIR [32]

Dos métodos de preparação de amostra na espectroscopia FTIR, o mais utilizado é o de Reflectância Total Atenuada (ATR – *Attenuated Total Reflectance*), que se baseia no fenómeno de reflexão total interna. A amostra é colocada sobre um cristal cujo índice de refração é mais elevado do que o da amostra. Quando o feixe de radiação infravermelha chega à interface entre o cristal e a amostra, se o ângulo de incidência for maior do que o

ângulo crítico, toda a radiação reflete do interior da superfície do cristal daí a reflexão total interna e origina uma onda evanescente ilustrada na Figura 13. A amostra é colocada em contacto com a onda evanescente que é projetada da superfície do cristal e parte desta radiação é absorvida pela amostra e a restante é refletida e medida pelo detetor. Uma vez que a absorvância da amostra atenua a intensidade do feixe de radiação infravermelha totalmente refletido surgiu o nome dado a este método. [32, 33]

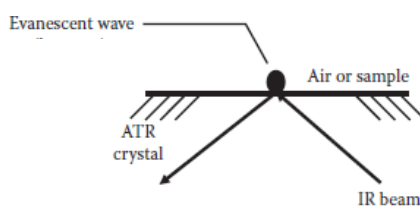


Figura 13 - Ilustração da onda evanescente criada no método ATR na espectroscopia FTIR [33]

Neste trabalho foi usado um espectrómetro *Bruker*® *ALPHA-P* com um módulo *ATR Platinum Diamond 1* apresentado na Figura 14, que pode ser usado para amostras sólidas e líquidas. O *software* usado foi o *OPUS 6.5*, sendo que cada espectro teve como base 16 scans na amostra, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

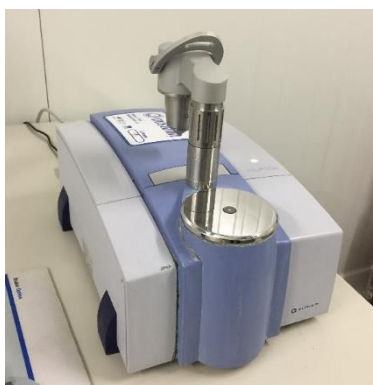


Figura 14 - Espectrómetro FTIR-ATR Bruker® Alpha-P

Antes de efetuar a análise, o cristal era limpo com álcool isopropílico e realizava-se uma leitura sem amostra que o próprio *software* utiliza para retirar o efeito proveniente dos gases presentes na atmosfera. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur a amostra era colocada na superfície do cristal e era então realizada a análise. Assim que era obtido o espectro era feita uma correção da linha de base com o programa pois idealmente o espectro medido deveria ter uma linha de base horizontal no valor zero de absorvância. O tratamento e comparações realizadas neste projeto foram feitas usando os espectros com a linha de base corrigida.

Para fazer o estudo dos espectros, estudam-se, portanto, as frequências vibracionais das moléculas que são divididas em frequências de grupo e frequências “impressão digital”. As primeiras são referentes a grupos de átomos característicos, ou seja, grupos funcionais como, por exemplo, os grupos hidroxilo (– OH), carboxilo (– COOH) e nitro (– NO₂). Já as frequências “impressão digital” são altamente características de cada molécula especificamente uma vez que resultam das vibrações da molécula como um todo. [34]

Na gama das frequências existe uma divisória muito importante: 1500 cm⁻¹.

Se existir alguma banda de intensidade significativa acima dos 1500 cm⁻¹ então será a frequência de um grupo funcional, sem qualquer dúvida.

Abaixo dos 1500 cm⁻¹ é denominado por região “impressão digital”. A banda pode indicar frequência de grupo ou de impressão digital, sendo que quanto menor for a frequência, maior é a possibilidade de ser frequência de impressão digital. Nesta região, ainda que a frequência coincida com a frequência de um grupo isto não indica necessariamente que existe determinado grupo presente, pelo que deve ser qualificada por outras características adicionais como a intensidade e largura da banda. Na zona impressão digital a ausência de frequência de grupo é mais viável do que a sua presença. [34]

Desde imediato foi realizado o espectro FTIR-ATR do peróxido de hidrogénio apresentado na Figura 15, por forma, a identificar os picos dos espectros dos produtos estudados correspondentes às vibrações das ligações do agente oxidante. Destacam-se os picos a 3220 cm⁻¹, 2824 cm⁻¹, 1632 cm⁻¹, 1355 cm⁻¹ e 877 cm⁻¹ e uma banda larga entre 800 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹.

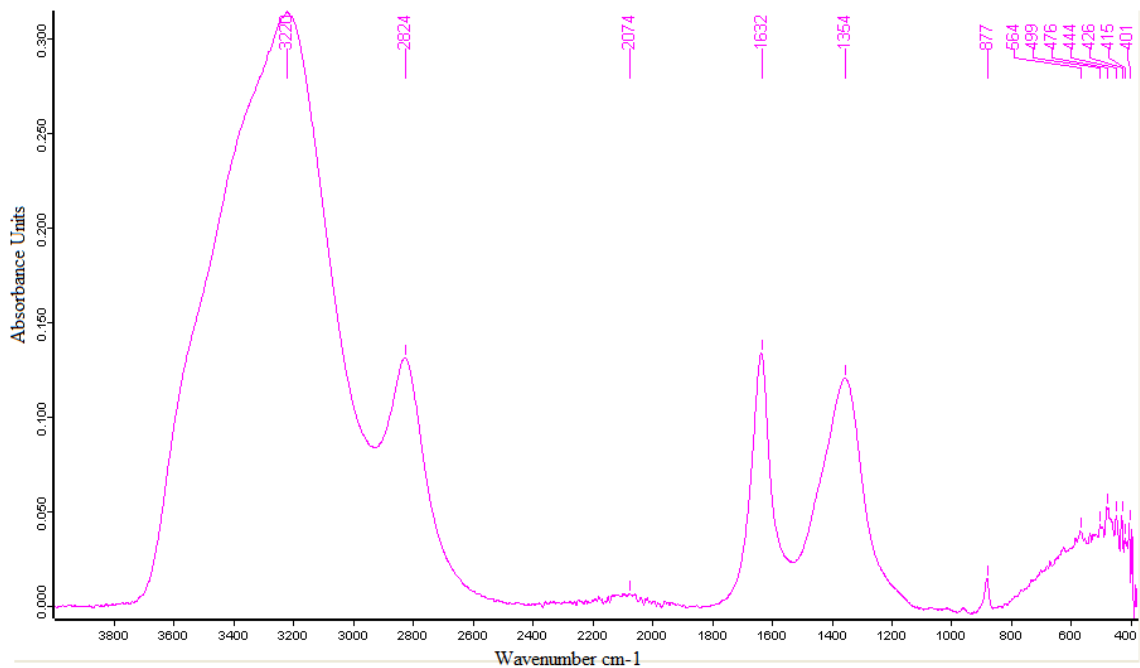


Figura 15 – Espectro FTIR-ATR da matéria-prima peróxido de hidrogénio

Segue-se a identificação das vibrações que dão origem aos picos e bandas destacados:

- 3220 cm^{-1} provém da vibração por alongação da ligação O – H;
- 2824 cm^{-1} resulta da vibração por torção da ligação O – H;
- 1632 cm^{-1} é resultante da vibração por deformação simétrica da ligação O – H;
- 1354 cm^{-1} advém da vibração por deformação angular no plano da ligação O – H;
- 877 cm^{-1} provém da vibração por alongação da ligação O – O;
- banda larga entre 800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} resulta da vibração por deformação angular fora do plano da ligação O – H. [34, 35, 36]

2.3. Testes de Temperatura

A parte fulcral do estudo da estabilidade das formulações com peróxido de hidrogénio foi o estudo da degradação da concentração deste componente a três temperaturas diferentes nomeadamente 20 °C, 30 °C e 40 °C.

Foram preparadas 650 gramas de 8 produtos em laboratório e cada um dividido por 3 frascos que permaneceram em ambientes diferentes de temperatura controlada durante cerca de 30 dias. Utilizaram-se dois banhos termostáticos (*Clifton* e *Precistern*) para

colocar os produtos às temperaturas de 20 °C e 30 °C, respetivamente, e uma estufa *Scientific Series 9000* para colocar os produtos à temperatura de 40 °C.

Os objetivos dos testes de temperatura são verificar de que forma se degrada o peróxido de hidrogénio a cada temperatura e comparar a degradação entre as diferentes temperaturas do estudo. Para tal, determinou-se a concentração de água oxigenada através da titulação de uma alíquota de cada formulação com permanganato de potássio num intervalo de tempo de cerca de 2 dias. Para além disso, foi também feita a análise das amostras através da espectroscopia FTIR-ATR com o intuito de verificar a diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio através da identificação dos picos do espectro FTIR-ATR resultantes das vibrações das ligações da molécula e da sua evolução e, também, se houve degradação dos outros componentes da formulação.

2.4. Teste de Exposição à Radiação Solar

O teste de exposição à radiação solar trata-se numa experiência para verificar a influência da exposição a raios ultravioleta, cujo comprimento de onda se encontra entre os 290 nm e 400 nm, na estabilidade do peróxido de hidrogénio.

Esta parte do estudo foi realizado apenas a um dos produtos estudados uma vez que se recorreu ao uso de uma câmara solar e o espaço e tempo disponíveis eram muito reduzidos. Optou-se por realizar este teste com o PEROX 03 (Figura 16) por ser o produto em estudo com concentração de H₂O₂ mais elevada. O produto escolhido foi formulado em laboratório na Mistolin, determinou-se a sua concentração e foi logo transportado para a câmara solar. Permaneceu lá durante 3 dias e, mais uma vez, realizou-se uma permanganometria para a determinação da concentração de água oxigenada e uma análise espectroscópica.

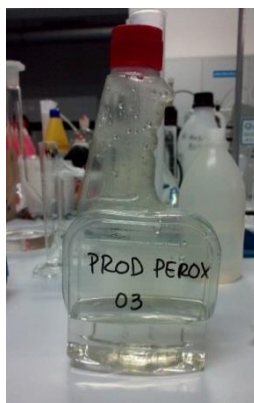


Figura 16 - Embalagem com o produto PEROX 03 para ser submetido ao teste de exposição à radiação solar

3. Resultados e Discussão

3.1. Testes de Temperatura

Para esta parte do estudo foram formulados 8 produtos, 4 de cada vez espaçados cerca de 30 dias. As concentrações iniciais de peróxido de hidrogénio destes produtos foram determinadas por permanganometria e obtiveram-se os valores na Tabela 1. Na mesma tabela apresentam-se também os valores teóricos das concentrações dos produtos.

Tabela 1 – Concentrações iniciais determinadas e teóricas de peróxido de hidrogénio de cada produto formulado

| PROD PEROX | Concentração inicial de H₂O₂ (%) | Concentração teórica de H₂O₂ (%) | PROD PEROX | Concentração inicial de H₂O₂ (%) | Concentração teórica de H₂O₂ (%) |
|-------------------|---|---|-------------------|---|---|
| 01 | 6,22 | 6,00 | 05 | 8,62 | 10,04 |
| 02 | 5,68 | 5,00 | 06 | 5,61 | 5,49 |
| 03 | 36,57 | 36,30 | 07 | 14,48 | 13,80 |
| 04 | 27,55 | 27,48 | 08 | 10,31 | 9,20 |

No entanto, durante a formulação de cada produto, antes de adicionar o peróxido de hidrogénio efetuou-se a titulação do produto com permanganato de potássio de forma a verificar se havia outra matéria-prima que pudesse reagir com o titulante. Verificou-se apenas a reação nos produtos PEROX 01, 02 e 06, sendo que os volumes de titulante necessário foram valores partitamente insignificantes. Para uma massa de aproximadamente 3,000 g de PROD PEROX 01 e 06 foi necessário 0,10 mL de titulante, já para cerca de 3,200 g de PROD PEROX 2 precisou-se de 0,25 mL de titulante. Pelo que nas posteriores titulações dos produtos finalizados retirou-se estes volumes ao volume de titulante utilizado, por forma a determinar a concentração de peróxido de hidrogénio dos produtos.

A permanganometria foi realizada com uma bureta de $30,00 \pm 0,04$ mL e as alíquotas foram pesadas numa balança semi-analítica com precisão de 0,001 g mas, por vezes, os valores oscilavam muito e, por isso, usou-se também algumas vezes uma balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Ao longo destes 30 dias, num intervalo aproximado de dois dias foram realizadas titulações para determinação da concentração e o respetivo espectro de FTIR-ATR.

3.1.1. PROD PEROX 01

Com os dados da permanganometria realizada presentes no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 01 às 3 temperaturas em estudo durante 31 dias presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações do PROD PEROX 01 às 3 temperaturas estudadas

| Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Concentração H ₂ O ₂ (%) | |
|--|----------|----------|--|----------|
| Dias | T = 20°C | T = 30°C | Dias | T = 40°C |
| 0 | 6,22 | 6,22 | 0 | 6,22 |
| 3 | 6,13 | 6,15 | 2 | 6,17 |
| 7 | 6,11 | 6,11 | 7 | 6,12 |
| 9 | 6,08 | 6,12 | 9 | 6,12 |
| 11 | 6,14 | 6,17 | 11 | 6,17 |
| 15 | 6,17 | 6,18 | 15 | 6,19 |
| 17 | 6,11 | 6,15 | 17 | 6,15 |
| 21 | 6,13 | 6,20 | 21 | 6,18 |
| 23 | 6,18 | 6,19 | 23 | 6,18 |
| 29 | 6,18 | 6,18 | 29 | 6,18 |
| 31 | 6,12 | 6,18 | 31 | 6,18 |

Realizou-se uma análise da variância ANOVA a duas dimensões aos valores da Tabela 2 sendo que as linhas se referem à variação de temperatura e as colunas à variação do tempo. Os resultados desta análise apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 01

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|-----------|----|-----------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 3,164E-02 | 10 | 3,164E-03 | 17,138 | 1,044E-07 | 2,348 |
| Colunas | 4,713E-03 | 2 | 2,357E-03 | 12,765 | 2,675E-04 | 3,493 |
| Erro | 3,692E-03 | 20 | 1,846E-04 | | | |
| Total | 4,005E-02 | 32 | | | | |

Aqui deve-se avaliar a relação entre os valores de F e F crítico e se o valor-p é maior ou menor do que o grau de confiança de 0,05. Assim, ao comparar os valores, pode afirmar-se que existe pelo menos um valor de temperatura e de tempo significativamente diferente dos restantes porque tanto para as linhas como colunas o valor de F é superior ao valor de F crítico e o valor-p é menor do que 0,05.

Com os valores da Tabela 2 fez-se a representação gráfica na Figura 17 da concentração de peróxido de hidrogénio em função do tempo para melhor observar a sua evolução.

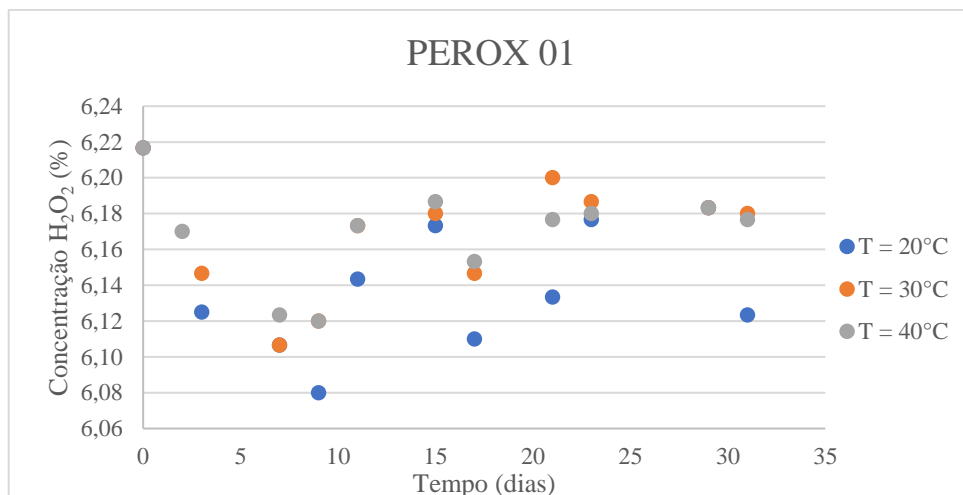


Figura 17 - Representação gráfica da concentração de H_2O_2 em função do tempo para o PROD PEROX 01

É de notar que o gráfico não é uniforme, isto é, não decresce de forma regular, algo que não era esperado. Tal pode dever-se ao facto de se usar uma solução de permanganato de potássio distinta pois fazia-se a solução num balão de 2 litros pelo que foram feitas várias soluções de $KMnO_4$ ao longo do projeto. Apesar da concentração ser aproximadamente 0,15 M, houve sempre alguma variação na terceira ou quarta casa decimal. Para além disso, e apesar do balão volumétrico de 2L ser mantido num local escuro, pode ter havido alguma degradação por exposição à luz aquando o uso da mesma.

Para melhor analisar a variação da concentração do peróxido de hidrogénio, calculou-se a taxa de degradação do mesmo subtraindo à concentração inicial a concentração ao fim de x dias dividindo depois pelo número de dias (x), sendo o resultado em valor absoluto. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Taxa de degradação do PROD PEROX 01 às 3 temperaturas estudadas

| Taxa de Degradação (%/dia) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | |
|----------------------------|----------|----------|----------------------------|----------|
| Dias | T = 20°C | T = 30°C | Dias | T = 40°C |
| 3 | 0,031 | 0,023 | 2 | 0,023 |
| 7 | 0,016 | 0,016 | 7 | 0,013 |
| 9 | 0,015 | 0,011 | 9 | 0,011 |
| 11 | 0,007 | 0,004 | 11 | 0,004 |
| 15 | 0,003 | 0,002 | 15 | 0,002 |
| 17 | 0,006 | 0,004 | 17 | 0,004 |
| 21 | 0,004 | 0,001 | 21 | 0,002 |
| 23 | 0,002 | 0,001 | 23 | 0,002 |
| 29 | 0,001 | 0,001 | 29 | 0,001 |
| 31 | 0,003 | 0,001 | 31 | 0,001 |

Efetuosos os cálculos, fez-se a representação gráfica dos resultados na Figura 18 por forma a analisar a sua evolução para cada temperatura estudada ao longo do tempo.

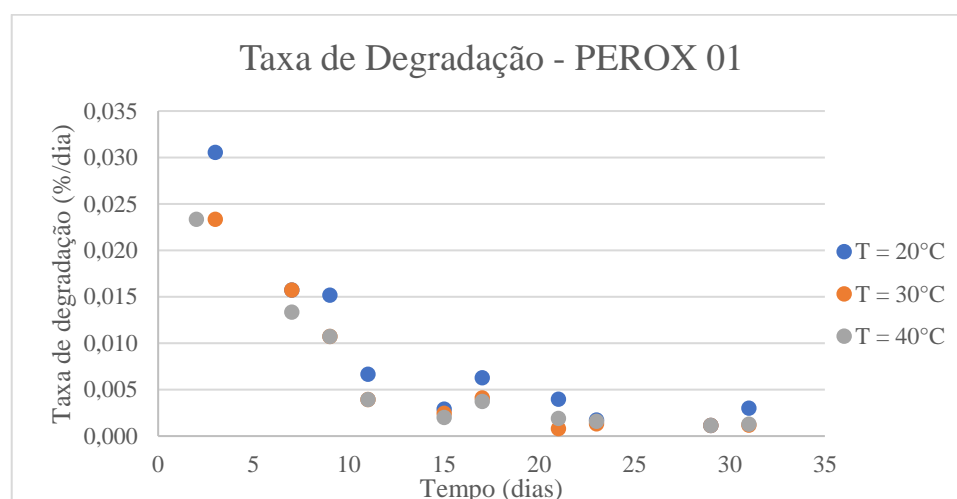


Figura 18 – Representação gráfica da taxa de degradação do PROD PEROX 01 em função do tempo

Ao observar o gráfico da taxa de degradação do produto PEROX 01, pode afirmar-se que, de forma geral, a diminuição de peróxido de hidrogénio é baixa. Decresce nos primeiros 15 dias e fica aproximadamente estável nos restantes dias até ao fim do estudo. Para além disso, os pontos para T = 20°C têm, na maioria das vezes, valores de taxa de degradação superiores ao das outras temperaturas em estudo, ou seja, a degradação diminui, mas mais lentamente do que para 30°C e 40°C.

Relativamente ao espectro FTIR-ATR, fez-se uma comparação do espectro da referência do produto PEROX 01, ou seja, o espectro deste produto no dia 0, com o espectro da água desmineralizada usada na fábrica nas formulações com o intuito de

identificar os constituintes do produto em estudo uma que vez que os produtos possuem uma elevada quantidade de água. Ao observar a Figura 19, os espectros são quase idênticos e são evidentes três picos na ordem dos 3270 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 560 cm^{-1} .

Procede-se, então, à identificação das vibrações que originam estas bandas:

- o pico aos 3270 cm^{-1} pertence à banda larga entre 3600 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} resultante da vibração por alongação da ligação O – H;
- o pico aos 1640 cm^{-1} pertence a uma banda estreita entre os 1650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} decorrente da vibração por deformação simétrica da ligação O – H;
- o pico aos 560 cm^{-1} pertence a uma banda larga entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} que resulta da vibração por deformação angular fora do plano da ligação O – H. [37, 38]

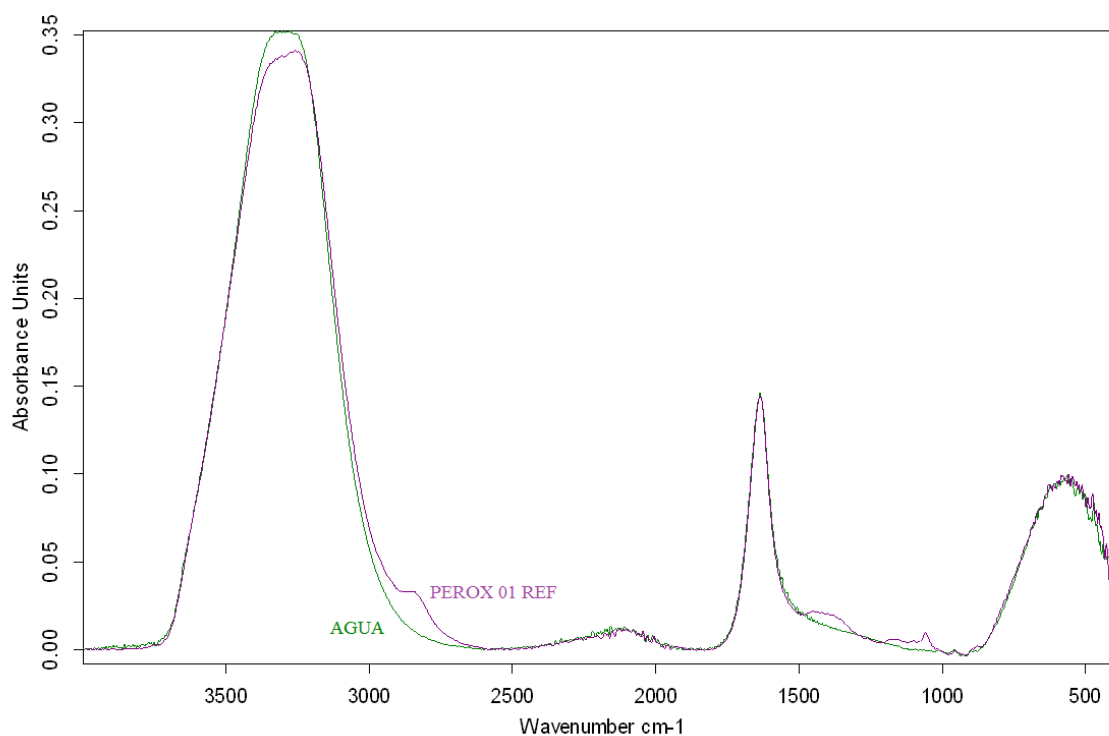


Figura 19 – Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 01 com a água desmineralizada

As únicas diferenças entre os espectros FTIR-ATR do produto PEROX 01 e da água desmineralizada são a absorvância ligeiramente mais baixa para o pico na ordem dos 3270 cm^{-1} , o que indica que as vibrações por alongação da ligação O – H são menores, e o pico pouco pronunciado na ordem dos 1050 cm^{-1} , que tem significado ambíguo pois pode representar a vibração da ligação C – O proveniente do Marlipal ou Tensidrol presentes na formulação ou a vibração da ligação Si – O – Si proveniente do regulador de espuma.

Destaca-se também uma pequena saliência a cerca de 2800 cm^{-1} característica do espectro FTIR-ATR da vibração por torção da ligação O – H do peróxido de hidrogénio. [38, 36]

De seguida, realizou-se a sobreposição de alguns espectros efetuados ao longo do tempo de estudo para o produto PEROX 01 a 20°C , 30°C e 40°C nas Figuras 42, 43 e 44 do Anexo B, respetivamente, para se observar a evolução dos mesmos. Ao analisar as figuras, verifica-se que em todas a diferença mais significativa nos espectros está na banda que se encontra entre os 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} e que variam de forma distinta. [34, 38]

Observando a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 01 a 20°C , na Figura 42 do Anexo B, na banda larga entre os 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , verifica-se que para os dias 0 e 17 a absorvância é aproximadamente a mesma. Para além disso, a absorvância para o último dia foi a menor enquanto para o dia 7 foi a mais elevada.

Já para o espectro FTIR-ATR do produto PEROX 01 à temperatura de 30°C , continuando a analisar a mesma zona do espectro, a absorvância é a mesma para todos os dias exceto para o dia 17, que é menor.

Relativamente ao espectro FTIR-ATR do produto PEROX 01 a 40°C para o intervalo 900 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , a absorvância é a mesma e a mais baixa para os dias intermédios, vindo a seguir a do dia de referência e depois a do último dia é a mais elevada.

Pode-se afirmar, então, que a zona do espectro em questão varia de forma aleatória para todas as temperaturas o que leva à ideia de que não é uma zona importante a analisar. Para além disso, o facto de não haverem alterações do espectro a 2800 cm^{-1} mostra que praticamente não houve degradação do peróxido de hidrogénio do produto PEROX 01.

3.1.2. PROD PEROX 02

Usando os dados das titulações realizadas no Anexo A, determinaram-se as concentrações e a taxa de degradação do produto PEROX 02 às 3 temperaturas em estudo durante 30 dias presentes na Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 02 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 5,68 | 5,68 | 5,68 | - | - | - |
| 2 | 5,31 | 5,30 | 5,31 | 0,18 | 0,19 | 0,19 |
| 6 | 5,22 | 5,26 | 5,25 | 0,08 | 0,07 | 0,07 |
| 8 | 5,28 | 5,25 | 5,25 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 10 | 5,33 | 5,32 | 5,28 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| 14 | 5,32 | 5,33 | 5,29 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| 16 | 5,30 | 5,29 | 5,25 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| 20 | 5,32 | 5,30 | 5,24 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| 22 | 5,31 | 5,30 | 5,28 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| 29 | 5,31 | 5,31 | 5,27 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 30 | 5,28 | 5,28 | 5,25 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

Efetuuou-se a análise da variância ANOVA a duas dimensões apresentada na Tabela 6 em que as linhas são referentes à variação de temperatura e as colunas à variação do tempo.

Tabela 6 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 02

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|-----------|----|-----------|---------|-----------|-----------|
| Linhas | 4,300E-01 | 10 | 4,300E-02 | 152,444 | 1,266E-16 | 2,348 |
| Colunas | 5,455E-03 | 2 | 2,728E-03 | 9,671 | 1,153E-03 | 3,493 |
| Erro | 5,641E-03 | 20 | 2,821E-04 | | | |
| Total | 4,411E-01 | 32 | | | | |

É possível observar que tanto para as linhas como para as colunas o valor de F é superior a F crítico e, para além disso, para ambos o valor de P é inferior a 0,05, pelo que se pode afirmar que há pelo menos um valor de temperatura e de tempo consideravelmente diferentes dos restantes valores.

Com os valores da Tabela 5 representou-se graficamente na Figura 20 a concentração de H₂O₂ em função do tempo.

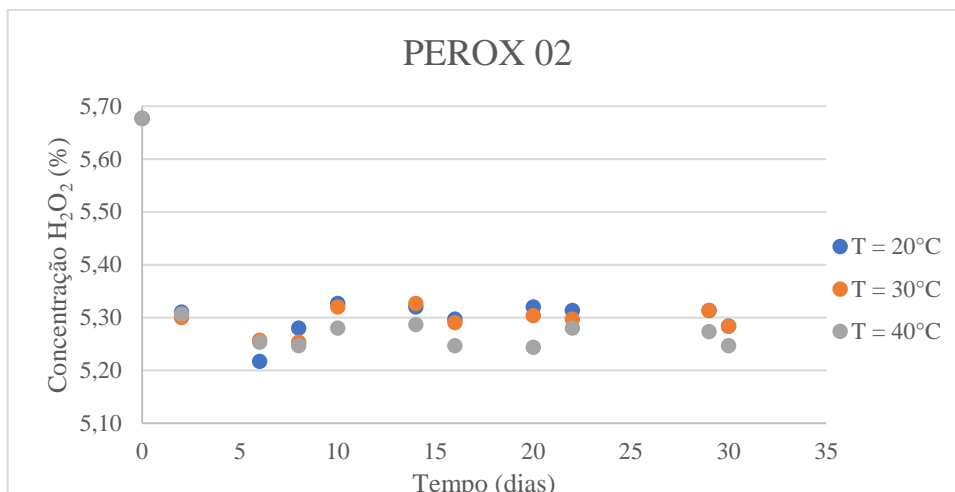


Figura 20 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 02

O primeiro ponto está fora da ordem de medida relativamente aos restantes, mas estes últimos não variam da forma expectável pois o valor da concentração sobe e desce para o mesmo valor de temperatura. Ao estudar a Tabela 5 e a Figura 20, verifica-se que desde o dia inicial até ao segundo dia houve uma diminuição de cerca de 0,30% da concentração de peróxido para todas as temperaturas, continuando o decréscimo a ser verificado no dia 6. No entanto, no oitavo dia a concentração aumenta para T = 20°C, diminui 1% para T = 30°C e mantém-se para T = 40°C. Aumentou para todas as temperaturas na medição seguinte e as oscilações continuaram até ao fim do tempo de estudo. A variação anormal da concentração de peróxido de hidrogénio pode dever-se a algum erro do operador durante a realização da permanganometria.

Realizou-se depois o estudo da taxa de degradação do peróxido de hidrogénio no produto PEROX 02 através da representação gráfica dos valores da Tabela 5 na Figura 21.

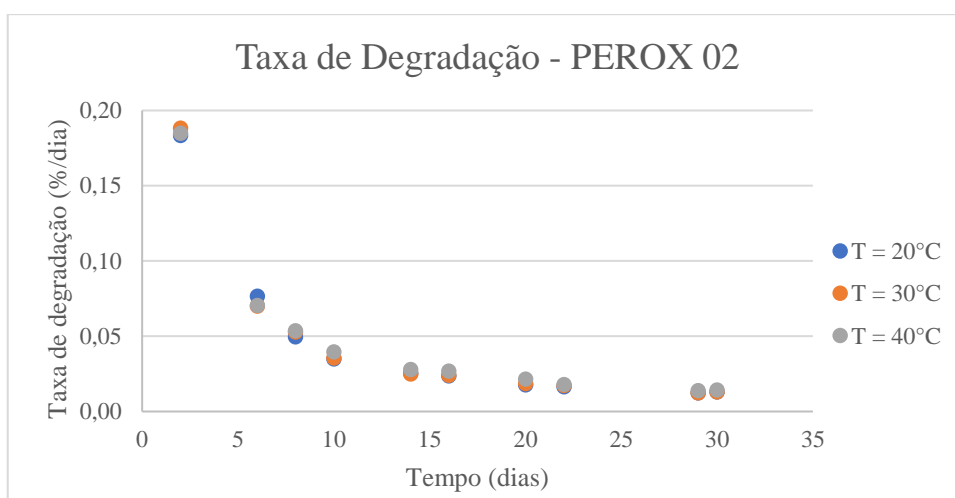


Figura 21 – Representação gráfica da taxa de degradação do PROD PEROX 02 em função do tempo

Apesar da concentração de peróxido de hidrogénio não variar da forma expectável, a taxa de degradação varia de forma mais esclarecedora. A taxa de degradação decresce até cerca de metade do tempo experimental sendo que a primeira taxa de degradação obtida para todas as temperaturas é a mais elevada e, depois, mantém-se aproximadamente constante até ao fim da experiência. Isto verifica-se para todas as temperaturas de forma semelhante.

Assim, para o produto PEROX 02, pode afirmar-se que a variação de temperatura não teve influência na degradação do agente oxidante ao contrário da variável tempo que influenciou na degradação.

Realizou-se também uma comparação do espectro da referência do produto PEROX 02 com o espectro da água desmineralizada (Figura 22) evidenciando-se alguns picos característicos do produto em estudo, nomeadamente um pico estreito e pouco significativo a 3000 cm^{-1} e uma banda estreita com dois picos a aproximadamente 1050 cm^{-1} .

O pequeno pico a 3000 cm^{-1} provém da vibração por alongação da ligação C – H de um anel aromático, nomeadamente devido à presença do Vulkanox BHT na formulação deste produto. [34] A banda estreita com dois picos a aproximadamente 1050 cm^{-1} é resultado da vibração por alongação da ligação C – O de um álcool primário, especificamente o etanol. [38]

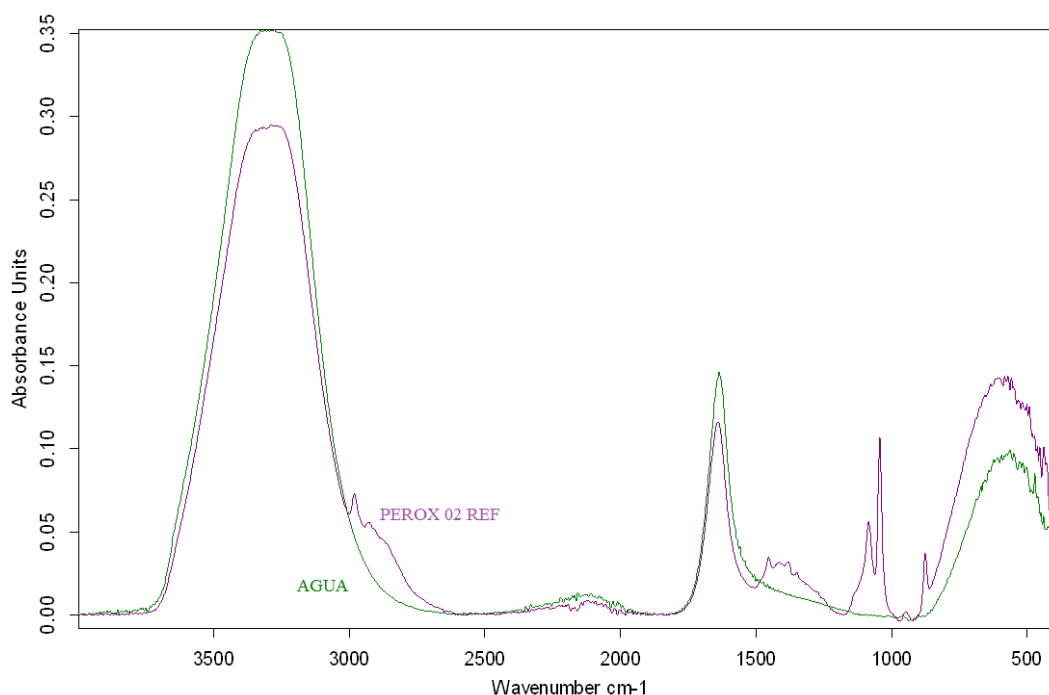


Figura 22 – Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 02 com a água desmineralizada

Na Figura 22, observa-se que a absorvância do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 02 é menor do que a da água desmineralizada na banda larga entre 3600 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} referente à vibração por alongação da ligação O – H e na banda estreita entre 1650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} referente à vibração por deformação da ligação O – H. Por este facto, pode afirmar-se que quanto menor for a quantidade de água na formulação do produto, menor será a absorvância nas zonas dos números de onda mencionados.

Ao comparar as Figuras 45, 46 e 47 presentes no Anexo B da evolução dos espectros FTIR-ATR referentes ao mesmo produto, mas a temperaturas distintas, as poucas variações que existem observam-se no pico a aproximadamente 3300 cm^{-1} e no intervalo entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

A 20°C praticamente não houve alterações ao espectro FTIR-ATR do produto PEROX 02 durante o tempo de experiência e, portanto, parece não ter havido degradação de qualquer componente da formulação.

Relativamente ao estudo efetuado a 30°C ao produto PEROX 02, apenas é de salientar que, na zona do espectro FTIR-ATR entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , a absorvância referente ao último dia do ensaio é menor em comparação com os dias anteriores em que a absorvância se manteve aproximadamente igual.

Quanto ao espectro FTIR-ATR do produto PEROX 02 a 40°C , mais uma vez não há variações significativas, mas na banda entre os 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} é possível observar alterações aleatórias.

3.1.3. PROD PEROX 03

Recorrendo aos dados da permanganometria efetuada durante este trabalho presentes no Anexo A, obtiveram-se as concentrações de H_2O_2 do produto PEROX 03 às 3 temperaturas em estudo durante 30 dias e, subsequentemente, calculou-se a respetiva taxa de degradação, apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 03 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 36,57 | 36,57 | 36,57 | - | - | - |
| 2 | 35,96 | 35,45 | 35,85 | 0,30 | 0,56 | 0,36 |
| 6 | 35,96 | 35,91 | 35,63 | 0,10 | 0,11 | 0,16 |
| 8 | 36,30 | 36,31 | 35,53 | 0,03 | 0,03 | 0,13 |
| 12 | 36,27 | 35,97 | 35,02 | 0,02 | 0,05 | 0,13 |
| 14 | 36,14 | 35,70 | 34,48 | 0,03 | 0,06 | 0,15 |
| 16 | 36,04 | 35,43 | 34,37 | 0,03 | 0,07 | 0,14 |
| 20 | 35,91 | 35,00 | 33,23 | 0,03 | 0,08 | 0,17 |
| 22 | 35,67 | 34,62 | 33,06 | 0,04 | 0,09 | 0,16 |
| 28 | 35,46 | 34,09 | 31,01 | 0,04 | 0,09 | 0,20 |
| 30 | 35,43 | 33,78 | 30,37 | 0,04 | 0,09 | 0,21 |

Realizou-se, depois, uma análise de variância ANOVA entre linhas (temperatura) e colunas (tempo) apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 03

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|--------|----|--------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 33,868 | 10 | 3,387 | 4,441 | 2,230E-03 | 2,348 |
| Colunas | 20,019 | 2 | 10,009 | 13,126 | 2,286E-04 | 3,493 |
| Erro | 15,251 | 20 | 0,763 | | | |
| Total | 69,139 | 32 | | | | |

Com esta análise, encontram-se evidências de pelo menos uma diferença significativa nos valores de temperatura e tempo uma vez que o valor de F é superior ao valor de F crítico e o valor-p é menor do que o grau de confiança de 5%.

Fez-se a representação gráfica da concentração de peróxido de hidrogénio em função do tempo na Figura 23, evidenciando a evolução desta durante o tempo de estudo.

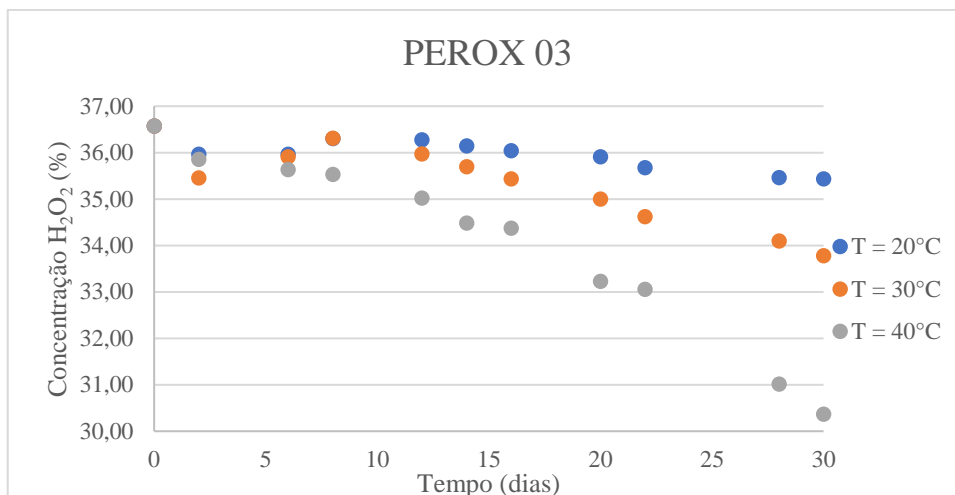


Figura 23 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 03

Analisando o gráfico e a tabela acima, é evidente que para a temperatura de 40°C a concentração de H₂O₂ no produto diminuiu nitidamente e de forma significativa pois no espaço de 1 mês diminuiu cerca de 6%. Relativamente ao estudo às temperaturas de 20 e 30°C verifica-se que a partir do dia 8 há a diminuição clara da concentração do agente branqueador sendo este decréscimo é mais rápido a 30°C do que a 20°C. A possível justificação para o que sucedeu até ao dia 8 é o erro do operador como, por exemplo, a má leitura do ponto de viragem que, no método usado, no início e para alguns produtos era difícil de detetar.

Para melhor analisar a variação da concentração do peróxido de hidrogénio, calculou-se a taxa de degradação deste e, posteriormente, realizou-se a representação gráfica destes valores em função do tempo na Figura 24.

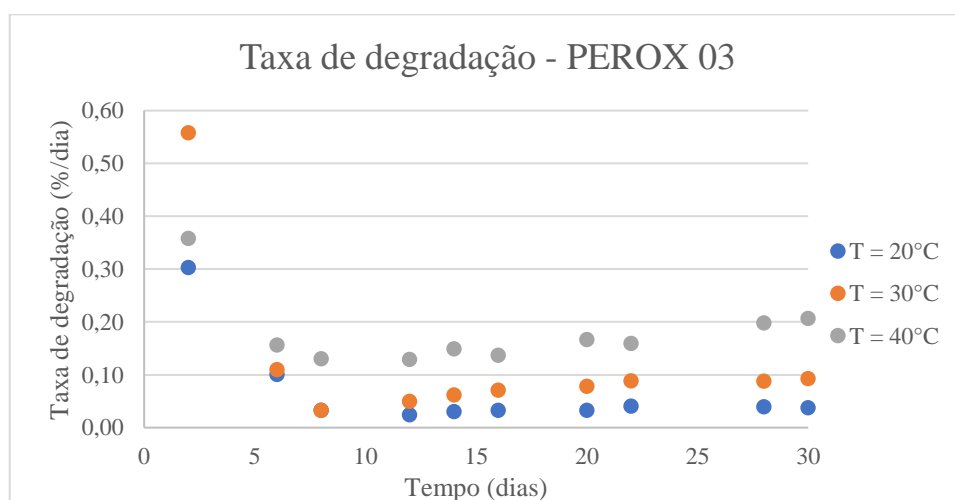


Figura 24 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 03

Ao observar a taxa de degradação às diferentes temperaturas de estudo, verifica-se que inicialmente a taxa de degradação é elevada e rápida, mas a partir do oitavo dia de estudo mantém-se quase constante. Para além disso, verifica-se também que quanto maior for a temperatura, maior é a taxa de degradação, à exceção do dia 2.

De seguida, na Figura 25 é apresentada a comparação do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 03 com o da água desmineralizada usada na formulação dos produtos. Nesta comparação revelam-se algumas bandas de absorção características do produto em questão: uma banda estreita e baixa entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e uma banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

A banda estreita e baixa entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} é indicativa da vibração por torção da ligação O – H do peróxido de hidrogénio. A banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} resulta da vibração por alongação da ligação P = O proveniente do agente quelante Cublen KT 600 presente na formulação do produto PEROX 03. [34, 36]

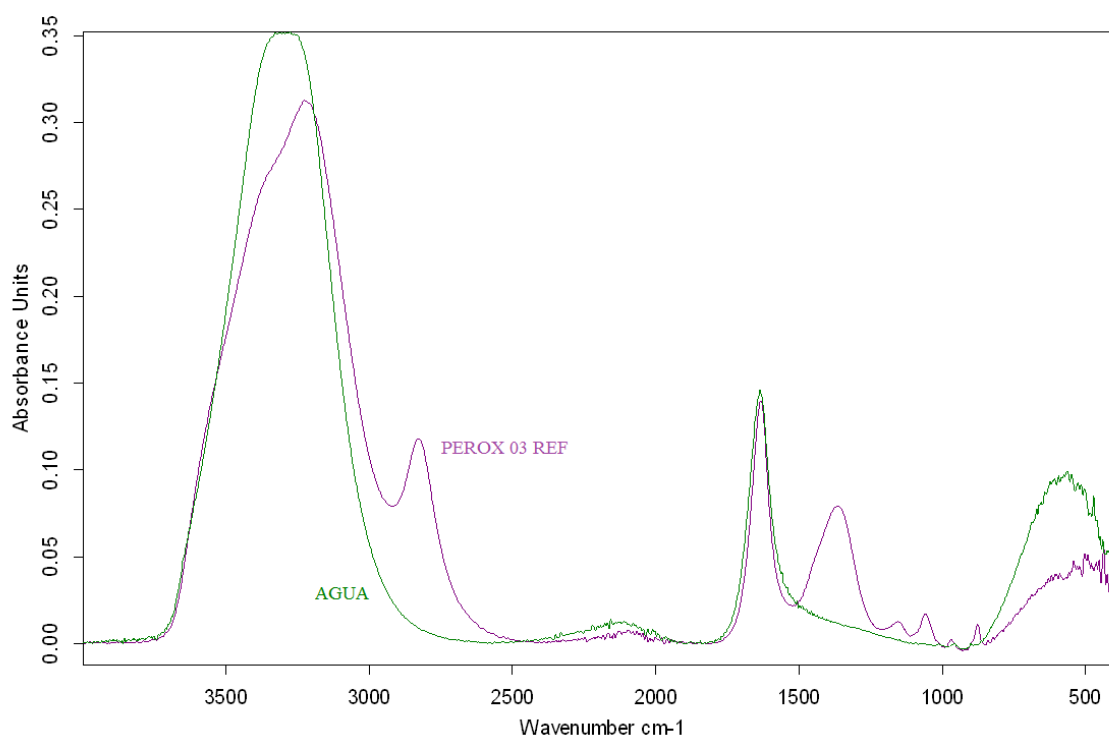


Figura 25 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 03 com a água desmineralizada

Observa-se, na Figura 25, uma menor absorvância da referência do produto PEROX 03 em relação à da água na banda entre 3600 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} e entre 900 cm^{-1} e

400 cm^{-1} , o que evidencia menos vibrações por alongação e deformação angular fora do plano da ligação O – H, respetivamente.

Apresenta-se a evolução dos espectros FTIR-ATR do produto PEROX 03 às temperaturas em estudo nas Figuras 48, 49 e 50 do Anexo B e, de uma forma geral, não há variações significativas nos espectros.

No espectro FTIR-ATR relativo ao PROD PEROX 03 a $T = 20^{\circ}\text{C}$, não se observam variações a analisar.

Na Figura 49, há pequenas variações na banda estreita entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e na banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} em que a absorvância no último dia de estudo foi ligeiramente mais baixa. Tal indica que as vibrações por torção da ligação O – H e por alongação da ligação P = O foram ligeiramente menores.

Ao analisar o espectro FTIR-ATR do produto PEROX 03 a 40°C , verificam-se novamente ligeiras variações na banda entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e na banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} relativas à menor absorvância do último dia.

Apesar de pequenas, as variações que houveram nos espectros do produto PEROX 03 demonstram a diminuição de peróxido de hidrogénio e, conseqüentemente, menos interações entre P = O e O – H.

3.1.4. PROD PEROX 04

Com os dados da permanganometria realizada apresentados no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 04 às 3 temperaturas em estudo durante 30 dias e, de seguida, calculou-se a respetiva taxa de degradação. Estes valores estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 04 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 27,55 | 27,55 | 27,55 | - | - | - |
| 2 | 27,09 | 26,64 | 26,37 | 0,23 | 0,46 | 0,59 |
| 6 | 26,64 | 26,17 | 25,78 | 0,15 | 0,23 | 0,30 |
| 8 | 26,43 | 26,29 | 25,64 | 0,14 | 0,16 | 0,24 |
| 12 | 26,21 | 25,68 | 24,52 | 0,11 | 0,16 | 0,25 |
| 14 | 26,19 | 25,54 | 24,49 | 0,10 | 0,14 | 0,22 |
| 16 | 26,16 | 25,50 | 24,18 | 0,09 | 0,13 | 0,21 |
| 20 | 26,06 | 25,15 | 23,36 | 0,07 | 0,12 | 0,21 |
| 22 | 25,82 | 24,99 | 22,77 | 0,08 | 0,12 | 0,22 |
| 28 | 25,61 | 24,17 | 21,18 | 0,07 | 0,12 | 0,23 |
| 30 | 25,50 | 23,83 | 20,45 | 0,07 | 0,12 | 0,24 |

Fez-se uma análise de variância denominada ANOVA para avaliar o efeito da variação de temperatura (linhas) e da variação de tempo (colunas) na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 04

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|--------|----|--------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 48,553 | 10 | 4,855 | 7,252 | 9,323E-05 | 2,348 |
| Colunas | 24,824 | 2 | 12,412 | 18,539 | 2,790E-05 | 3,493 |
| Erro | 13,390 | 20 | 0,670 | | | |
| Total | 86,767 | 32 | | | | |

Através desta análise conclui-se que existe pelo menos um valor de temperatura e tempo significativamente distinto dos restantes valores.

Depois, com os valores da Tabela 9, fez-se a representação gráfica da concentração do agente branqueador em função do tempo na Figura 26, mostrando a sua evolução ao longo do tempo de estudo.

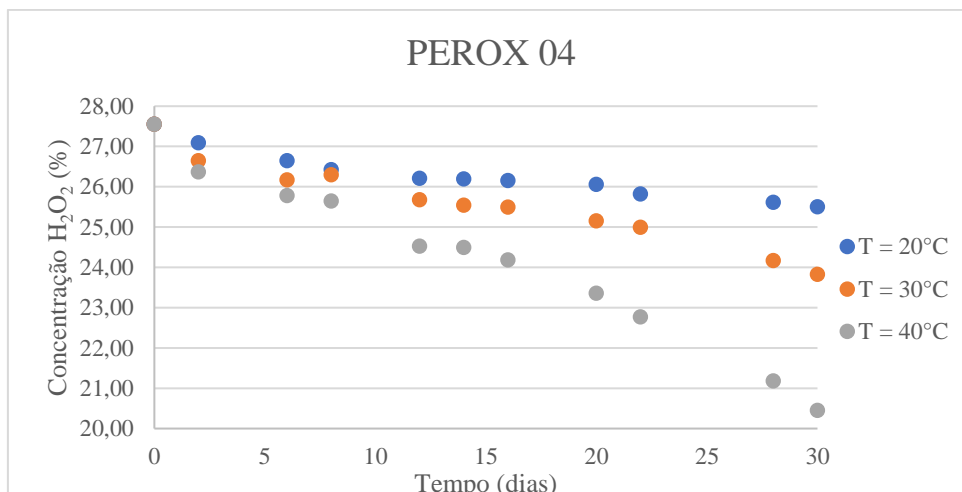


Figura 26 - Representação gráfica da concentração de H_2O_2 em função do tempo para o PROD PEROX 04

Observa-se de imediato uma diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio ao longo do tempo sendo que esta diminuição é mais acentuada quanto maior for a temperatura. Contudo, relativamente ao ensaio realizado a 30°C, no dia 8 houve um ligeiro aumento da concentração que se pode justificar pela mudança da solução de permanganato de sódio feita nesse dia.

Com os valores acima representados efetuou-se o cálculo da taxa de degradação da concentração e representou-se graficamente na Figura 27.

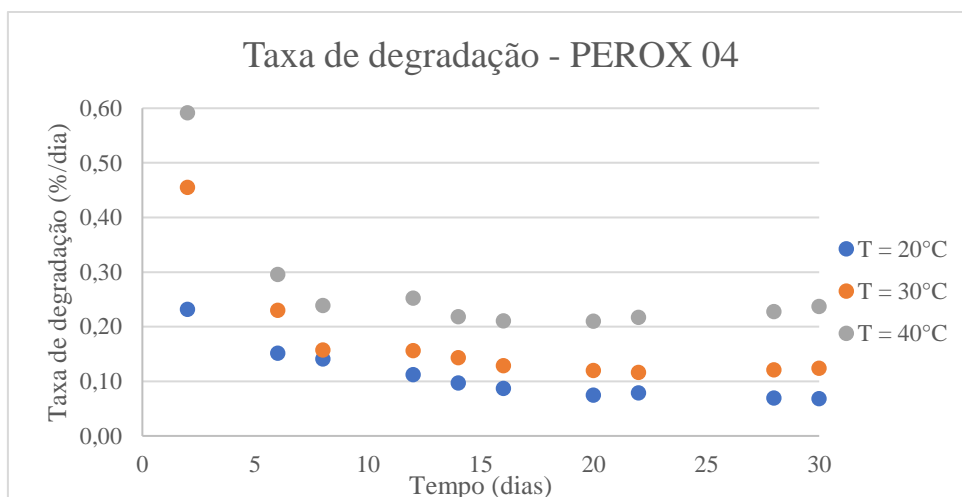


Figura 27 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 04

É notório um decréscimo acentuado da taxa de degradação nos primeiros 6 dias, isto é, a degradação de peróxido de hidrogénio é muito rápida nestes primeiros dias para todas as temperaturas. Após estes dias iniciais a degradação é, de certa forma, estabilizada tornando-se mais lenta e/ou não havendo degradação de peróxido de hidrogénio. Para além

disso, observa-se que quanto maior for a temperatura mais rápida é a degradação do peróxido de hidrogénio.

De seguida, apresenta-se a comparação do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 04 com o da água desmineralizada na Figura 28. Evidenciam-se duas bandas características do produto em estudo nomeadamente a banda estreita e baixa entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e a banda larga com 2 picos entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} .

Como já foi mencionado aquando a análise da comparação do espectro FTIR da água desmineralizada com o produto PEROX 03, a banda estreita e baixa entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} aponta para a vibração por torção da ligação O – H proveniente do peróxido de hidrogénio e a banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} é proveniente da vibração por alongação da ligação P = O derivada à presença de Cublen KT 600 na formulação. No entanto, na última banda mencionada existem dois picos a aproximadamente 1390 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} . O primeiro pico é referente à ligação P = O e o segundo pode indicar a vibração por deformação angular no plano da ligação O – H proveniente do ácido acético glacial presente na formulação do produto PEROX 04. [34]

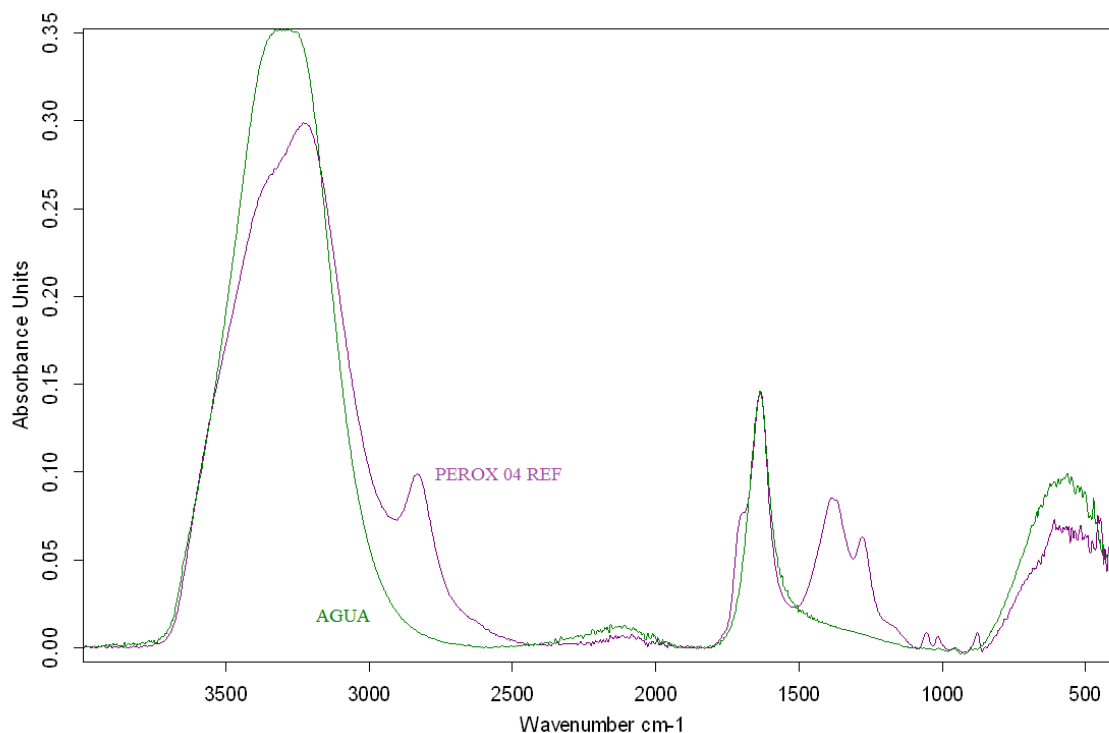


Figura 28 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 04 com a água desmineralizada

Ao comparar os espectros da Figura 28, as bandas em comum são novamente a banda larga e alta entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , resultante da vibração por alongação da

ligação O – H, e a banda larga e baixa entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , resultante da vibração por deformação angular fora do plano da ligação O – H. Verifica-se que a absorvância da referência do produto PEROX 04 é menor do que a da água em ambas as zonas do espectro mencionadas.

Abaixo são apresentados os espectros FTIR-ATR do produto PEROX 04 ao longo da experiência para as 3 temperaturas diferentes em estudo. Ao observar as Figuras 51, 52 e 53 no Anexo B, verifica-se que existem variações em 4 zonas do espectro:

- banda larga entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} ;
- banda estreita e baixa entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} ;
- banda larga entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} ;
- banda larga entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Relativamente ao ensaio a 20°C , a diferença nos valores de absorvância não é muito significativa, mas existe e, analisando atentamente, verifica-se que a absorvância do espectro nas 3 zonas referidas acima de números de ondas mais elevados diminui à medida que os dias passam. Isto revela uma redução nas vibrações por alongação das ligações O – H e das ligações $\text{P} = \text{O}$ e das vibrações por torção das ligações O – H, provavelmente devido há diminuição de peróxido de hidrogénio no produto.

Tal como na Figura 51, na Figura 52, existem pequenas variações nas mesmas zonas do espectro. No entanto, na banda larga entre os 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , a diminuição da absorvância nota-se mais entre o dia inicial e os restantes dias, que estão praticamente sobrepostas. Para além disso, também há mudanças na banda entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , mas são aleatórias. Evidencia-se, então, novamente a diminuição de peróxido de hidrogénio do produto PEROX 04.

Analisando a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 04 a 40°C , voltam-se a verificar alterações na absorvância dos espectros nas zonas entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} . Nota-se que a absorvância decresce com o aumento do tempo de experiência. Relativamente à banda entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , há maiores alterações, contudo são incertas/aleatórias.

Apesar de, para todas as temperaturas, as variações do espectro FTIR-ATR na banda entre 900 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ parecerem meramente aleatórias, ao observar as Figuras 38, 39 e 40, verifica-se que a variação na absorvância torna-se mais evidente com o aumento da temperatura.

3.1.5. PROD PEROX 05

Com recurso aos dados da permanganometria presentes no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 05 a 20°C, 30°C e 40°C durante 31 dias e, depois, calculou-se a respetiva taxa de degradação. Os valores obtidos estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 05 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 8,62 | 8,62 | 8,62 | - | - | - |
| 2 | 8,46 | 8,47 | 8,45 | 0,08 | 0,07 | 0,08 |
| 6 | 8,45 | 8,39 | 8,28 | 0,03 | 0,04 | 0,06 |
| 8 | 8,43 | 8,33 | 8,23 | 0,02 | 0,04 | 0,05 |
| 14 | 8,43 | 8,28 | 7,96 | 0,01 | 0,02 | 0,05 |
| 16 | 8,38 | 8,19 | 7,87 | 0,01 | 0,03 | 0,05 |
| 21 | 8,29 | 8,07 | 7,63 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| 23 | 8,25 | 7,94 | 7,54 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| 27 | 8,21 | 7,85 | 7,34 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| 29 | 8,17 | 7,80 | 7,27 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |
| 31 | 8,15 | 7,73 | 7,19 | 0,02 | 0,03 | 0,05 |

Realizou-se a análise de variância ANOVA, na Tabela 12, em que as linhas se referem à variação de temperatura e as colunas à variação de tempo.

Tabela 12 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 05

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|-------|----|-------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 2,915 | 10 | 0,291 | 9,011 | 1,904E-05 | 2,348 |
| Colunas | 1,375 | 2 | 0,688 | 21,263 | 1,121E-05 | 3,493 |
| Erro | 0,647 | 20 | 0,032 | | | |
| Total | 4,937 | 32 | | | | |

Tendo em conta que os valores a analisar são o F e o valor-p, pode-se afirmar que há pelo menos um valor dos fatores analisados que difere significativamente dos outros valores e que o teste é altamente fiável uma vez que o valor-p é muito baixo.

Posteriormente, realizou-se a representação gráfica da concentração de peróxido de hidrogénio em função do tempo na Figura 29 com os dados da Tabela 11.

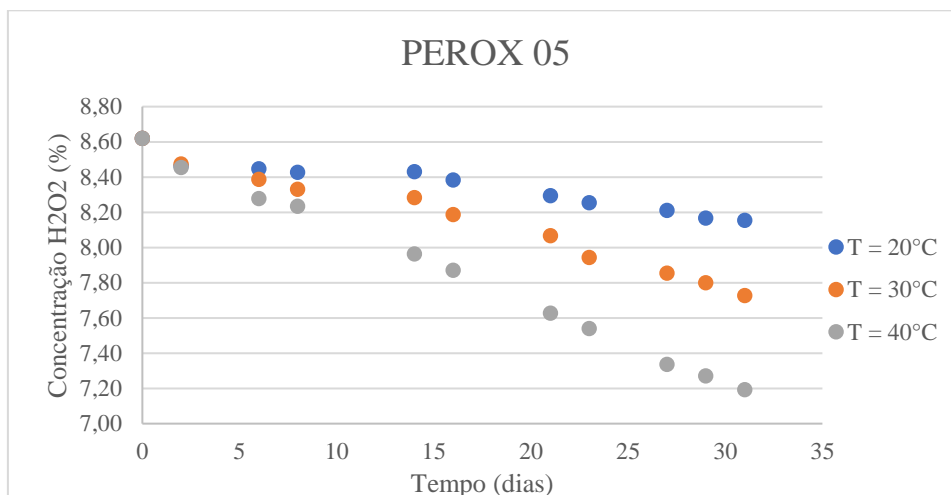


Figura 29 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 05

Observando o gráfico da concentração de H₂O₂ vs tempo, verifica-se que inicialmente a concentração decresce aproximadamente da mesma forma para todas as temperaturas começando, depois, gradualmente a aumentar este decréscimo e a velocidade com que decresce. Assim sendo, de uma forma geral, quanto maior for a temperatura, maior é a diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio e a rapidez com que ocorre essa diminuição.

De seguida, na Figura 30, apresenta-se graficamente a taxa de degradação do peróxido de hidrogénio para o produto PEROX 05, por forma a avaliar a concentração com a concentração inicial relativamente ao tempo de estudo.

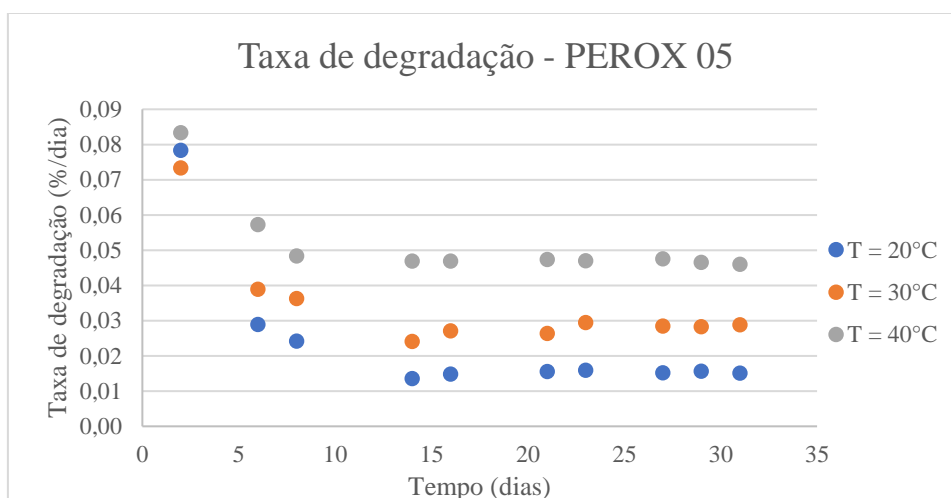


Figura 30 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 05

Primeiramente, destaca-se que a taxa de degradação do peróxido de hidrogénio a 20°C é menor do que a 30°C e a de 30°C é menor do que 40°C, pelo que se pode afirmar que a taxa de degradação aumenta com a temperatura. Seguidamente, é de notar uma redução inicial na taxa de degradação que, posteriormente, se estabiliza, sendo aproximadamente constante após o dia 14.

Apresenta-se, então, na Figura 31 a comparação dos espectros FTIR-ATR da água desmineralizada e da referência do produto PEROX 05. Revela-se um pequeno pico a cerca de 2800 cm⁻¹ e um pico característico do produto PEROX 05 a cerca de 1370 cm⁻¹, pertencente a uma banda entre 1500 cm⁻¹ e 1250 cm⁻¹. O primeiro pico citado refere-se à vibração por torção da ligação O – H proveniente do peróxido de hidrogénio. Já, o segundo pico, tendo em conta o seu número de onda e que a formulação deste produto contém ácido nítrico, admite-se que este é resultante da vibração por alongação simétrica das ligações do grupo NO₂. [34]

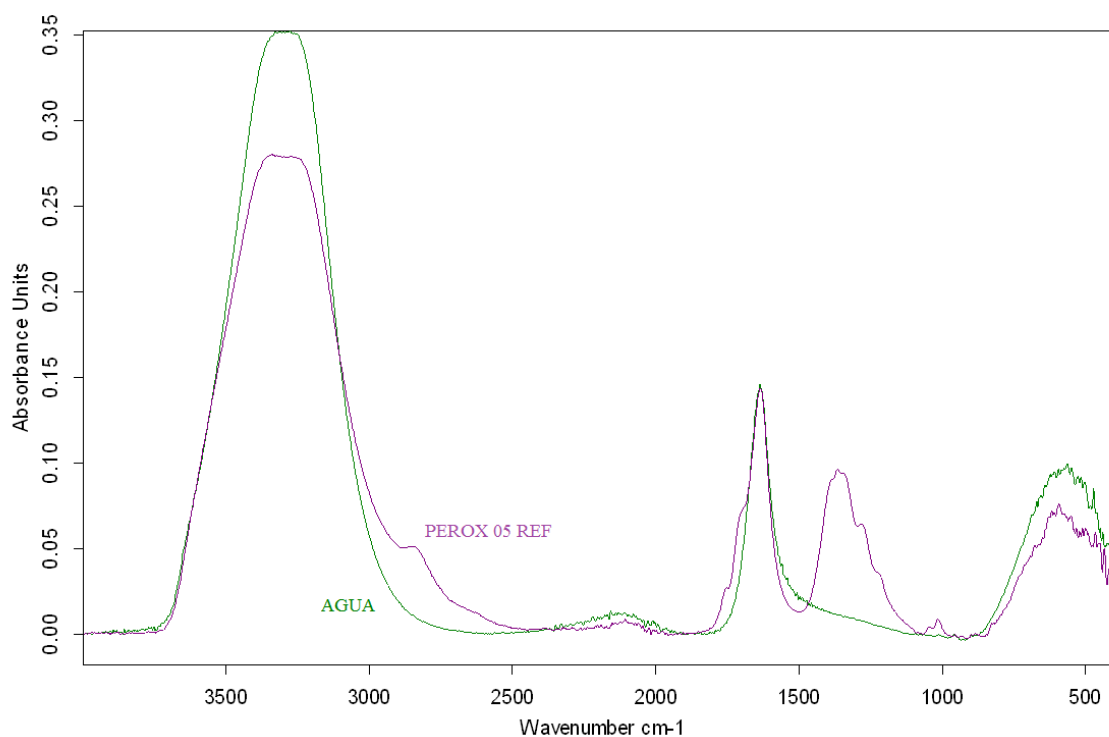


Figura 31 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 05 com a água desmineralizada

Ao examinar a Figura 31, verifica-se que, relativamente às bandas em comum, a referência do produto PEROX 05 tem menor absorvância do que a água desmineralizada nas zonas correspondentes às vibrações por alongação e deformação angular fora do plano da ligação O – H.

Na Figura 54 do Anexo B, é apresentada a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 05 a 20°C, que mostra que não houve mudanças no espectro ao longo do tempo de estudo, apesar da diminuição de concentração de peróxido de hidrogénio em solução, esta não foi suficiente para alterar as interações moleculares.

Passando para a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 05 a 30°C apresentado na Figura 55 do Anexo B, evidenciam-se pequenas variações no pico a 2800 cm^{-1} e no pico da banda entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , onde é de salientar a menor absorvância evidente relativamente ao último dia do estudo.

No que toca à experiência realizada a 40°C, os espectros FTIR-ATR na Figura 56 do Anexo B apresentam ligeiras variações em todos os picos de absorção. Antes de mais, nota-se uma absorvância mais baixa do último dia do estudo relativamente aos restantes dias nos picos a 2800 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} e que, para além disso, esta diferença de absorvância é maior a 40°C do que a 30°C. Depois verifica-se também uma ligeira diminuição na absorvância nas zonas correspondentes às vibrações por alongação e deformação da ligação O – H.

Verifica-se, então, que não há grandes variações nos espectros do produto PEROX 05, mas que estas variações vão-se destacando cada vez mais à medida que a temperatura aumenta. Para além disso, as pequenas alterações que ocorreram nos espectros FTIR-ATR evidenciam a diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio no produto.

3.1.6. PROD PEROX 06

Usando os dados da permanganometria presentes no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 06 a 3 temperaturas diferentes durante 32 dias apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentrações do PROD PEROX 06 às 3 temperaturas estudadas

| Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | |
|--|----------|----------|----------|
| Dias | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 5,61 | 5,61 | 5,61 |
| 5 | 5,63 | 5,64 | 5,68 |
| 7 | 5,64 | 5,64 | 5,66 |
| 11 | 5,64 | 5,67 | 5,65 |
| 14 | 5,67 | 5,67 | 5,68 |
| 19 | 5,67 | 5,67 | 5,69 |
| 21 | 5,65 | 5,71 | 5,67 |
| 26 | 5,63 | 5,68 | 5,66 |
| 28 | 5,64 | 5,66 | 5,65 |
| 32 | 5,66 | 5,69 | 5,70 |

Com os dados obtidos para o produto PEROX 06 fez-se mais uma vez o teste de variância ANOVA relativamente à alteração de temperatura (linhas) e de tempo (colunas) presente na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 06

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|-----------|----|-----------|-------|-----------|-----------|
| Linhas | 1,220E-02 | 9 | 1,356E-03 | 6,571 | 3,654E-04 | 2,456 |
| Colunas | 2,850E-03 | 2 | 1,425E-03 | 6,907 | 5,943E-03 | 3,555 |
| Erro | 3,713E-03 | 18 | 2,063E-04 | | | |
| Total | 1,876E-02 | 29 | | | | |

Ao analisar a tabela, verifica-se que o valor de F é superior ao F crítico e que o valor-p é bastante inferior ao grau de confiança de 5%. Assim sendo, conclui-se que existe pelo menos um valor de temperatura e tempo significativamente diferente dos outros valores.

Posteriormente, fez-se o gráfico concentração de peróxido de hidrogénio vs tempo na Figura 32.

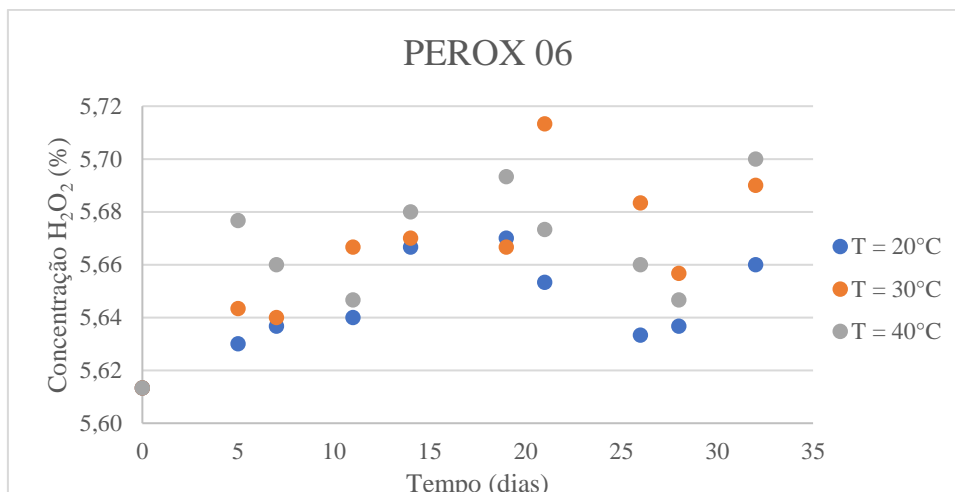


Figura 32 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 06

Observando rapidamente o gráfico acima, verifica-se que a concentração de peróxido de hidrogénio aumenta e diminui aleatoriamente ao longo da experiência. Algo similar ao que aconteceu para o produto PEROX 01 em que as matérias-primas usadas são as mesmas, mas em quantidades distintas. Isto indica que pode estar relacionado com a interação dos compostos usados na formulação.

Para este produto não se fez o estudo da taxa de degradação pois não fazia sentido uma vez que, pela Figura 32, se observa que para todas as temperaturas em estudo a concentração final de peróxido de hidrogénio foi superior à concentração inicial.

Realizou-se a comparação do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 06 com a água desmineralizada, por forma a identificar os picos de absorção do primeiro. É evidente na Figura 33 que os espectros FTIR-ATR são quase idênticos, sendo os picos a 3270 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ e 560 cm⁻¹. Como já foi mencionado anteriormente neste trabalho:

- a banda larga e alta entre 3600 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ resulta da vibração por alongação da ligação O – H;
- a banda estreita entre 1650 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹ resulta da vibração por deformação simétrica da ligação O – H;
- a banda larga entre 900 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ resulta da vibração por deformação angular fora do plano da ligação O – H. [34, 38]

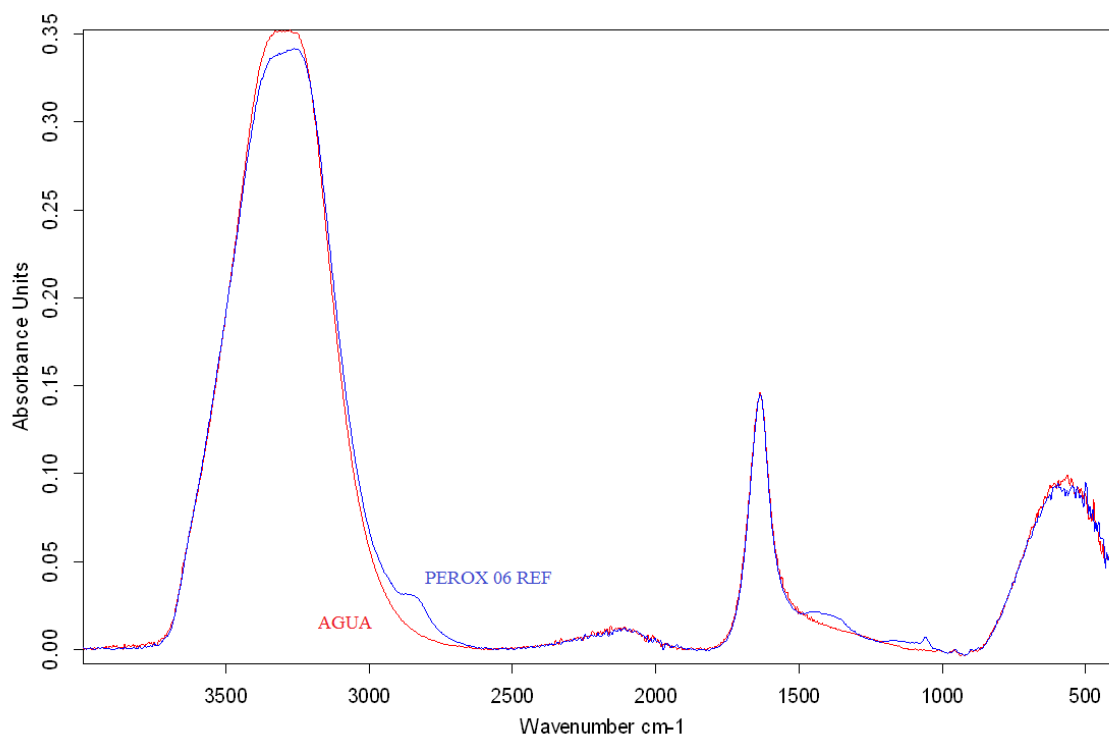


Figura 33 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 06 com a água desmineralizada

Analisando os dois espectros FTIR-ATR, verifica-se uma menor absorvância do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 06 no pico a 3270 cm^{-1} , no entanto a diferença é muito pequena. É de salientar que o produto PEROX 06 é um produto com uma elevada percentagem de água na sua formulação, daí o seu espectro ser muito semelhante ao da água.

De seguida são apresentados os espectros FTIR-ATR do produto PEROX 06 a 20°C , 30°C e 40°C nas Figuras 57, 58 e 59 presentes no Anexo B, respetivamente. Desde logo observa-se que apenas existem variações na banda entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

Ao estudar a Figura 57, verifica-se que os espectros se sobrepõem quase na totalidade para os diferentes dias da experiência, à exceção da banda entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} referente às variações por deformação angular fora do plano das ligações O – H. Relativamente à evolução do espectro FTIR-ATR do produto em estudo a 30°C , não há alterações a registar. Analogamente à Figura 57, na Figura 59 as únicas alterações a mencionar são na banda larga entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Para além de serem únicas, são também aleatórias pois apresenta maior absorvância nos espectros referentes aos dias intermédios enquanto o primeiro e último dias apresentam menor absorvância.

Portanto, não há praticamente variações a considerar neste estudo da evolução dos espectros relativos ao produto PEROX 06.

3.1.7. PROD PEROX 07

Recorrendo aos dados da permanganometria realizada neste trabalho dispostos no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 07 às 3 temperaturas em estudo durante 32 dias e, de seguida, calculou-se a respetiva taxa de degradação, apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 07 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 14,48 | 14,48 | 14,48 | - | - | - |
| 5 | 14,45 | 14,11 | 13,77 | 0,005 | 0,07 | 0,14 |
| 7 | 14,37 | 13,82 | 13,30 | 0,02 | 0,09 | 0,17 |
| 11 | 14,20 | 13,39 | 12,48 | 0,03 | 0,10 | 0,18 |
| 14 | 14,13 | 13,24 | 11,96 | 0,02 | 0,09 | 0,18 |
| 19 | 14,08 | 12,63 | 11,12 | 0,02 | 0,10 | 0,18 |
| 21 | 13,94 | 12,30 | 10,83 | 0,03 | 0,10 | 0,17 |
| 26 | 13,73 | 11,87 | 10,14 | 0,03 | 0,10 | 0,17 |
| 28 | 13,72 | 11,66 | 9,87 | 0,03 | 0,10 | 0,16 |
| 32 | 13,53 | 11,32 | 9,34 | 0,03 | 0,10 | 0,16 |

Para verificar a influência dos fatores estudados neste trabalho nomeadamente a temperatura (linhas) e tempo (colunas) efetuou-se uma análise de variância ANOVA apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 07

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|--------|----|--------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 29,974 | 9 | 3,330 | 6,446 | 4,114E-04 | 2,456 |
| Colunas | 27,247 | 2 | 13,623 | 26,368 | 4,474E-06 | 3,555 |
| Erro | 9,300 | 18 | 0,517 | | | |
| Total | 66,521 | 29 | | | | |

Analisando os resultados acima é evidente que há pelo menos um valor de ambos fatores estudados que diferem significativamente dos restantes valores.

Os valores da concentração da tabela acima foram representados graficamente em função do tempo na Figura 34, por forma a melhor visualizar como esta varia ao longo do tempo de estudo.

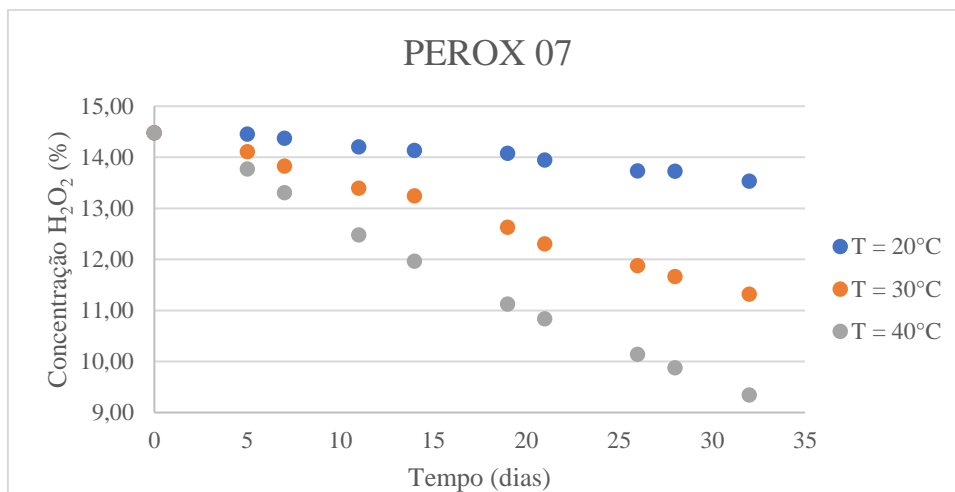


Figura 34 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 07

Ao observar a concentração vs tempo é evidente um decréscimo aproximadamente linear para todas as temperaturas em estudo. Este decréscimo da concentração de H₂O₂ é mais acentuado quanto mais elevada for a temperatura. Fazendo o estudo deste gráfico verifica-se que o conjunto de dados para cada temperatura se aproxima realmente de uma função linear decrescente cujo coeficiente de determinação, R², é muito próximo de 1. Apresentam-se, então, as funções a que os dados se ajustam:

- $y = -0,0303x + 14,558$; $R^2 = 0,9748$ para T = 20°C;
- $y = -0,1021x + 14,547$; $R^2 = 0,9963$ para T = 30°C;
- $y = -0,1641x + 14,405$; $R^2 = 0,9942$ para T = 40°C.

Fica, então, corroborada a linearidade da diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio no produto PEROX 07 e, também, através dos declives das retas que a diminuição é mais acentuada com o aumento de temperatura.

De seguida, apresenta-se a representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo na Figura 35 para avaliar como evoluiu a redução da concentração de peróxido de hidrogénio no produto PEROX 07.

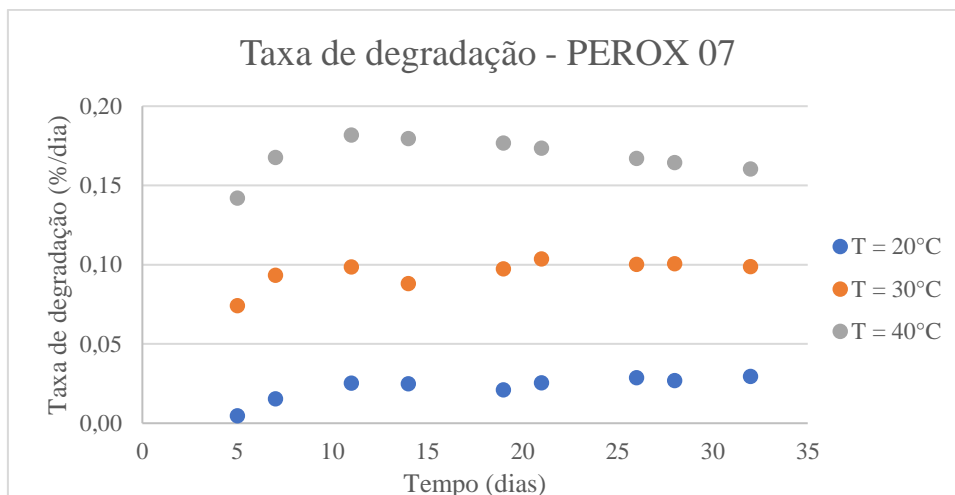


Figura 35 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 07

A Figura 35 evidencia que, inicialmente, a taxa de degradação foi baixa, depois aumentou um pouco e, por fim, manteve-se aproximadamente constante. Isto indica que, primeiro, a degradação de peróxido de hidrogénio foi lenta, depois aumentou ligeiramente e estabilizou. No entanto, há ligeiras oscilações insignificativas. É observável também que a taxa de degradação aumenta com o incremento de temperatura.

Agora, na Figura 36 é apresentada a comparação do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 07 com a água desmineralizada. Ao observar os espectros FTIR-ATR, verifica-se claramente que há 2 bandas características do produto PEROX 07 nomeadamente a 2840 cm^{-1} e entre 1500 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Para além disto, é visível que a banda entre 1650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} do espectro FTIR-ATR da água está “dentro” de uma banda entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} com 3 picos do espectro FTIR-ATR relativo ao produto PEROX 07.

O pico a 2840 cm^{-1} é característico da presença de H_2O_2 na formulação do produto, derivada da vibração por torção da ligação O – H.

A banda que existe entre 1500 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} possui 3 pequenos picos a aproximadamente 1370 cm^{-1} que resulta da vibração por alongação simétrica do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) do ácido nítrico, a 1300 cm^{-1} que resulta da vibração por alongação da ligação P = O do Cublen KT 600 e 1250 cm^{-1} resultante da vibração por alongação da ligação C – O do ácido peracético ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$) presente na fórmula do produto. [34]

Relativamente à banda entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , são visíveis 3 picos nomeadamente a cerca de 1750 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Os dois primeiros são o

resultado da vibração por alongação da ligação C = O existente no ácido peracético e o último pico que coincide com o espectro FTIR-ATR da água é referente à vibração por deformação simétrica da ligação O – H. [34, 38]

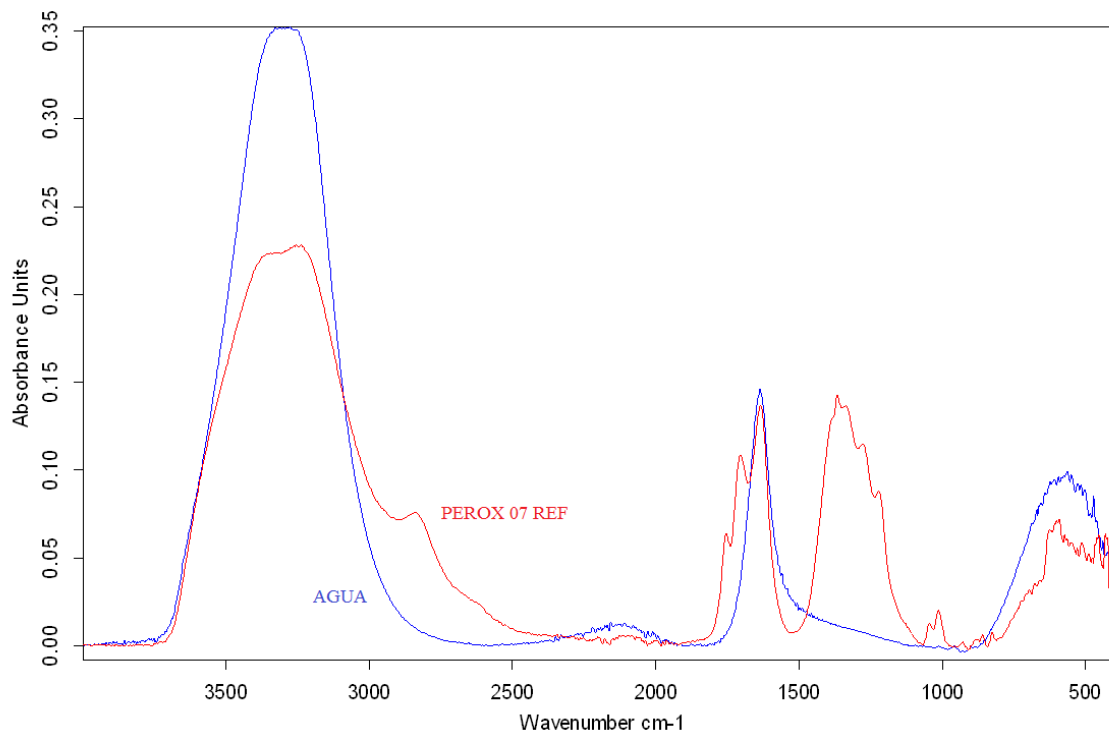


Figura 36 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 07 com a água desmineralizada

De seguida, estudaram-se as Figuras 60, 61 e 62 presentes no Anexo B, onde é mostrada a evolução dos espectros FTIR-ATR do produto PEROX 07 às temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, respetivamente.

Ao observar a Figura 60, pode afirmar-se que não há alterações dos espectros FTIR-ATR a apontar ao longo do tempo de estudo a $T = 20^{\circ}\text{C}$, pois a diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio foi muito pouca, cerca de 1%, pelo que não gerou alterações nas vibrações das ligações entre moléculas.

Analisando a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 07 a 30°C, já se evidenciam ligeiras alterações no pico a 3300 cm^{-1} e a 2840 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de ligações presentes no peróxido de hidrogénio. Através da Tabela 15, pode verificar-se que a diminuição no final da experiência foi de aproximadamente 3%.

Ao estudar a evolução do espectro FTIR-ATR para o produto PEROX 07 a 40°C e comparando com a Figura 61, revelam-se mais variações nos espectros a 3300 cm⁻¹ e a 2840 cm⁻¹.

Assim, é possível observar bem a degradação do peróxido de hidrogénio no produto PEROX 07.

3.1.8. PROD PEROX 08

Usando os dados das titulações realizadas ao longo deste trabalho presentes no Anexo A, determinaram-se as concentrações do produto PEROX 08 a 3 temperaturas diferentes durante 32 dias e, depois, calculou-se a respetiva taxa de degradação, apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Concentrações e taxa de degradação do PROD PEROX 08 às 3 temperaturas estudadas

| Dias | Concentração H ₂ O ₂ (%) | | | Taxa de Degradação (%/dia) | | |
|------|--|----------|----------|----------------------------|----------|----------|
| | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C | T = 20°C | T = 30°C | T = 40°C |
| 0 | 10,31 | 10,31 | 10,31 | - | - | - |
| 5 | 10,47 | 10,25 | 9,96 | 0,03 | 0,01 | 0,07 |
| 7 | 10,44 | 10,09 | 9,64 | 0,02 | 0,03 | 0,09 |
| 11 | 10,33 | 9,78 | 9,13 | 0,002 | 0,05 | 0,11 |
| 14 | 10,29 | 9,64 | 8,83 | 0,001 | 0,05 | 0,11 |
| 18 | 10,16 | 9,25 | 8,30 | 0,01 | 0,06 | 0,11 |
| 21 | 10,09 | 9,07 | 8,06 | 0,01 | 0,06 | 0,11 |
| 26 | 9,97 | 8,78 | 7,64 | 0,01 | 0,06 | 0,10 |
| 28 | 9,95 | 8,63 | 7,46 | 0,01 | 0,06 | 0,10 |
| 32 | 9,81 | 8,40 | 7,17 | 0,02 | 0,06 | 0,10 |

Estudou-se, também, a influência da variação da temperatura (linhas) e da variação do tempo (colunas) através duma análise de variância ANOVA cujos resultados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Análise de variância ANOVA relativamente ao PROD PEROX 08

| Fonte de variação | SQ | GL | MQ | F | valor-p | F crítico |
|-------------------|----------|----|-------|--------|-----------|-----------|
| Linhas | 11,948 | 9 | 1,328 | 6,593 | 3,578E-04 | 2,456 |
| Colunas | 11,746 | 2 | 5,873 | 29,168 | 2,254E-06 | 3,555 |
| Erro | 3,624 | 18 | 0,201 | | | |
| Total | 27,31725 | 29 | | | | |

Verifica-se que tanto para a variação da temperatura como para a variação do tempo o valor de F é maior do que o valor de F crítico e que o valor-p é inferior a 5%, pelo

que se afirma que há pelo menos um valor de temperatura e tempo que é significativamente diferente dos outros valores.

Representou-se graficamente, na Figura 37, a concentração de peróxido de hidrogénio em função do tempo para melhor observar a sua evolução ao longo do tempo de estudo.

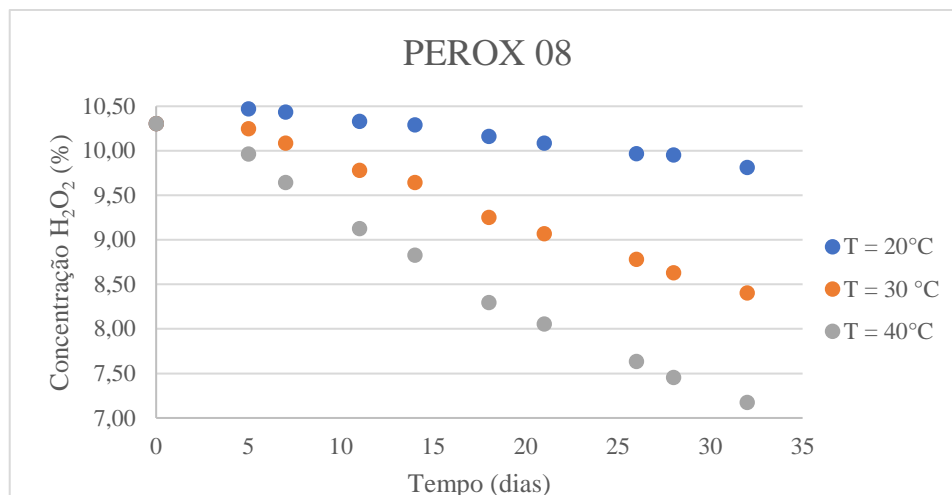


Figura 37 - Representação gráfica da concentração de H₂O₂ em função do tempo para o PROD PEROX 08

Ao analisar o gráfico acima é notória a diminuição da concentração de peróxido de hidrogénio do produto PEROX 08 ao longo do tempo para todas a temperaturas em estudo. Para além disso, verifica-se que esta diminuição é mais acentuada quanto maior for a temperatura. É visível, também, que esta diminuição pode ser aproximada a equações lineares decrescentes e ao realizar o estudo obtiveram-se equações com o coeficiente de determinação muito próximo de 1, nomeadamente:

- $y = -0,0194x + 10,496$; $R^2 = 0,8684$ para $T = 20^\circ\text{C}$;
- $y = -0,0647x + 10,469$; $R^2 = 0,9876$ para $T = 30^\circ\text{C}$;
- $y = -0,1028x + 10,314$; $R^2 = 0,9913$ para $T = 40^\circ\text{C}$.

Estas equações evidenciam através do seu declive que a diminuição da concentração é mais acentuada com o aumento da temperatura.

Posteriormente, representou-se graficamente a taxa de degradação da concentração de peróxido de hidrogénio em função do tempo na Figura 38 de forma a avaliar melhor a diminuição da concentração de H₂O₂ no produto PEROX 08.

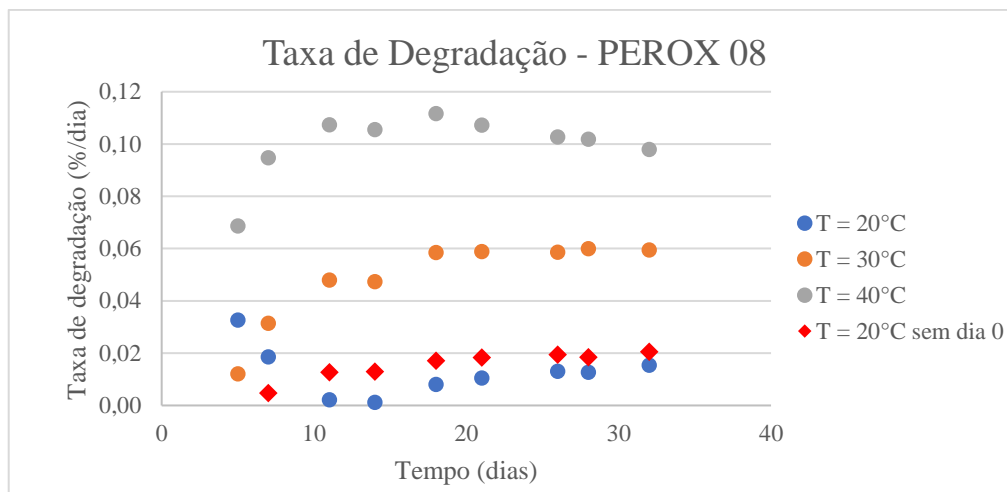


Figura 38 - Representação gráfica da taxa de degradação em função do tempo para o PROD PEROX 08

Ao observar a Figura 38 verifica-se que a variação da taxa de degradação a 30°C e 40°C aumenta gradualmente nos primeiros dias ficando aproximadamente estável depois do dia 18. Para além disso, é evidente que a taxa de degradação a 40°C é superior à taxa de degradação a 30°C. Relativamente à taxa de degradação a 20°C, inicialmente esta é a mais elevada, descendo com o passar do tempo chegando a ser quase nula entre os dias 11 e 14, aumentando nos dias seguintes e, por fim, mantém-se constante.

Existe esta diferença em relação às outras temperaturas em estudo devido à concentração que se aferiu logo na primeira aferição após o dia 0 da experiência em que a concentração que se obteve foi superior à do dia 0 como é possível verificar na Tabela 17. Isto pode ter ocorrido devido a erros do operador aquando da realização da permanganometria. Após o dia 5 as concentrações de peróxido de hidrogénio já foram menores que a anterior, mas como a taxa de degradação é calculada com referência ao dia inicial da experiência os pontos da representação gráfica a 20°C diferenciou-se das outras temperaturas. Feitos os cálculos da taxa de degradação à temperatura em causa tomando como referência a concentração do dia 5, obtiveram-se os dados a vermelho na Figura 38. Assim, demonstra-se que a variação da taxa de degradação seria então um aumento inicial e depois a sua estabilização.

De um modo geral, quanto maior for a temperatura a que o produto estiver sujeito, maior será a taxa de degradação da concentração de peróxido de hidrogénio.

Quanto ao espectro FTIR-ATR, fez-se uma comparação do espectro da referência do produto PEROX 08 com o espectro da água desmineralizada usada na fábrica nas formulações para poder identificar os picos característicos do produto em estudo. Ao

observar a Figura 39, os espectros são quase idênticos e são evidentes três picos na ordem dos 3250 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 600 cm^{-1} .

Prossegue, então, a identificação das vibrações que originam estas bandas:

- o pico aos 3250 cm^{-1} pertencente à banda larga entre 3600 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} resulta da vibração por alongação da ligação O – H;
- o pico aos 1640 cm^{-1} que pertence à banda larga entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} é resultante da vibração por deformação simétrica da ligação O – H;
- o pico aos 600 cm^{-1} da banda larga entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} resulta da vibração por deformação angular fora do plano da ligação O – H. [37, 38]

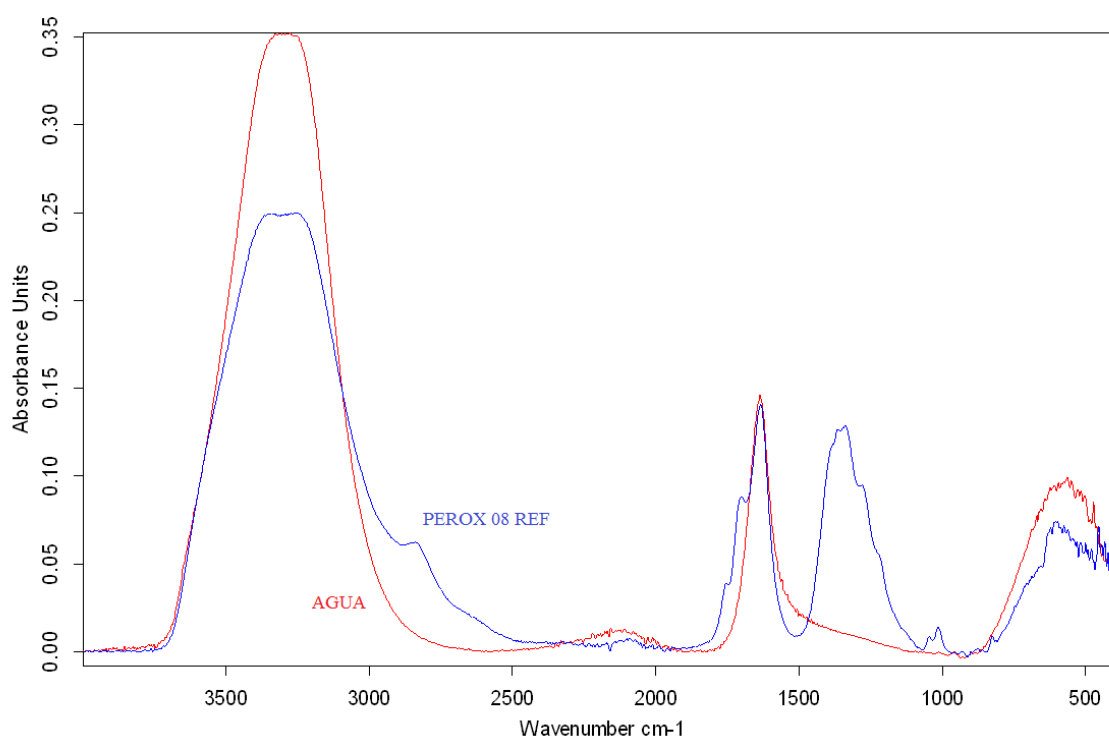


Figura 39 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 08 com a água desmineralizada

Na figura acima destacam-se dois picos característicos do produto PEROX 08: 2850 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} pertencente a uma banda entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} . O pico a 2850 cm^{-1} é referente à vibração por torção da ligação O – H do H_2O_2 como já foi mencionado ao longo do trabalho. Enquanto, o pico a 1340 cm^{-1} vem da vibração por alongação da ligação P = O existente no Cublen KT 600, agente quelante presente na formulação do produto PEROX 08, pois este tipo de vibração gera uma banda entre 1350 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} . [34]

Posto isto, realizou-se um estudo da evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 08 ao longo do tempo para as 3 temperaturas em estudo apresentados nas Figuras 63, 64 e 65 do Anexo B.

Ao observar a Figura 63, de imediato se verifica que não há mudanças a registar no espectro FTIR-ATR do produto PEROX 08 ao longo do tempo de estudo para a temperatura de 20°C, pois a degradação de peróxido de hidrogénio não foi significativa.

Relativamente à experiência a 30°C, já é possível observar pequenas variações no espectro FTIR-ATR do produto PEROX 08 nos picos a cerca de 3300 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ em que neste último a absorvância diminui, claramente, com a passar do tempo.

Por último, na Figura 65, revelam-se novamente pequenas alterações no espectro FTIR-ATR do produto em estudo e para os mesmos picos mencionados acima. No entanto, comparando com a Figura 64, nota-se que a alterações dos espectros a 40°C são ligeiramente maiores do que a 30°C.

Este estudo dos espectros FTIR-ATR do produto PEROX 08 mostra o baixo decréscimo de concentração de peróxido de hidrogénio que houve com o aumento da temperatura.

3.2. Teste de Exposição à Radiação Solar

Para o teste de exposição à radiação solar foram determinadas as concentrações de peróxido de hidrogénio inicial e final (3 dias) através da permanganometria sendo estas 37,05 e 24,58%, respetivamente. A redução de concentração foi aproximadamente 33% comparativamente à concentração inicial, em que a taxa de degradação foi, portanto, de 4,16%. Para além disto, a embalagem mostrada na Figura 16 após este teste apresentou-se completamente deformada.

O teste em questão foi um teste rápido, mas demonstrou que a degradação do peróxido de hidrogénio no produto é acelerada pela receção desta radiação. O produto ao estar exposto a esta radiação também acabou por ser sujeito a um aumento de temperatura o que levou a um elevado decréscimo da concentração de peróxido de hidrogénio no produto PEROX 03.

Enquanto nos testes de temperatura a taxa de degradação era abaixo de 1% por dia neste ensaio obteve-se uma taxa de degradação de cerca de 4% por dia.

De seguida, relembro a análise já feita anteriormente neste trabalho, apresenta-se na Figura 40 a comparação do espectro FTIR-ATR da referência do produto PEROX 03 formulado para o teste de exposição à radiação solar com a água desmineralizada. Aqui verificam-se duas bandas características do produto em questão, nomeadamente, entre 2900 e 2800 cm^{-1} e entre 1500 e 1250 cm^{-1} .

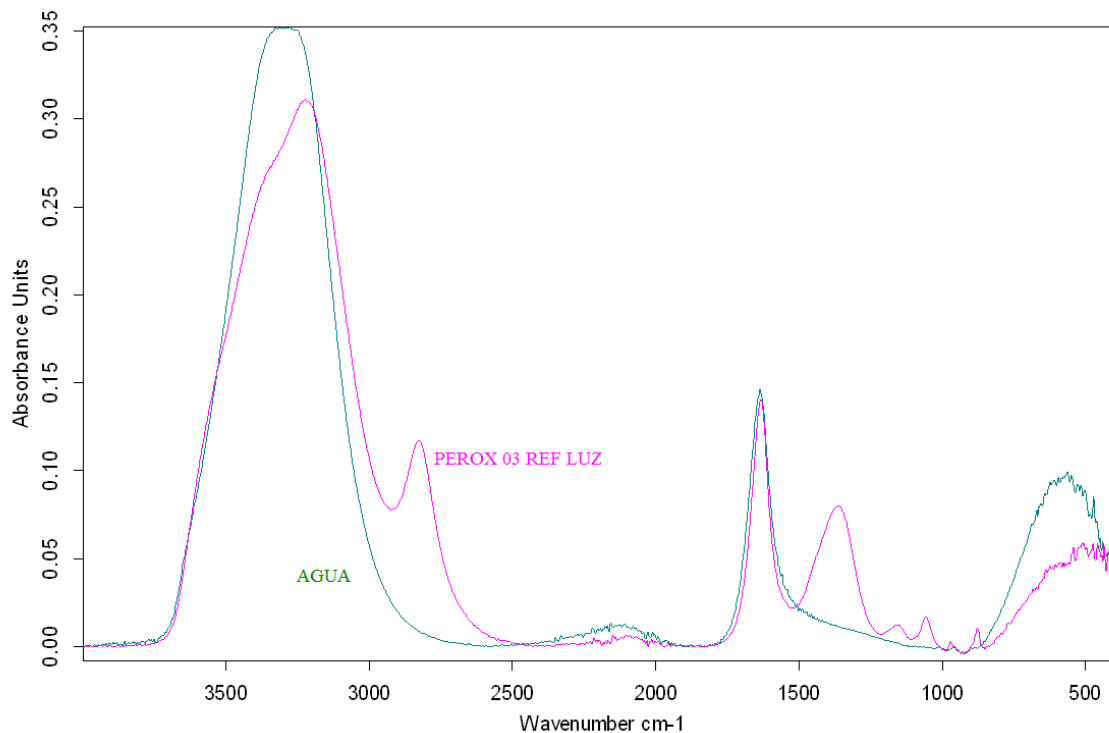


Figura 40 - Comparação do espectro FTIR-ATR da referência do PROD PEROX 03 para o teste solar com a água desmineralizada

A banda de número de onda entre 2900 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} é referente à vibração por torção da ligação O – H, característica do espectro FTIR-ATR do peróxido de hidrogénio. Já, a banda entre 1500 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} advém da vibração por alongação da ligação P = O proveniente do Cublen KT 600, agente quelante presente na formulação do produto PEROX 03.

Depois, realizou-se a comparação do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 03 antes e após a exposição à radiação solar na Figura 41.

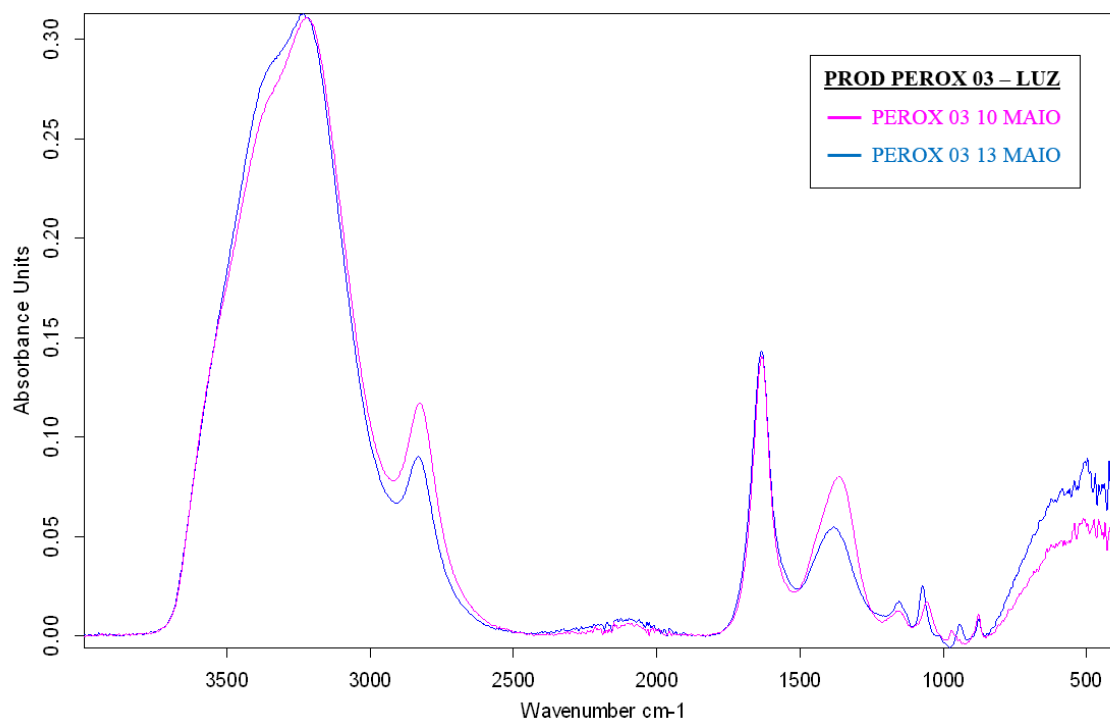


Figura 41 - Evolução do espectro FTIR-ATR do PROD PEROX 03 quando exposto a radiação solar

Analisando a evolução do espectro FTIR-ATR do produto PEROX 03 quando sujeito à radiação solar, são evidentes alterações nos picos ditos característicos do produto em estudo. É possível verificar também que a absorvância diminui após os 3 dias de exposição à luz.

Esta análise comprova o elevado decréscimo da concentração de peróxido de hidrogénio quando exposto à radiação solar.

4. Conclusões

O principal objetivo desta dissertação foi estudar a degradação do peróxido de hidrogénio em formulações com este agente oxidante. Este objetivo foi alcançado variando dois fatores (temperatura e tempo) sendo, posteriormente, feita uma análise de variância ANOVA e analisada a variação da concentração, taxa de degradação e dos espectros FTIR-ATR.

Para os produtos PEROX 01 e 06, os resultados foram semelhantes, no entanto, alguns aspetos foram inconclusivos. A concentração não variou uniformemente para ambos. Quanto à taxa de degradação do peróxido de hidrogénio, para o produto PEROX 01 observou-se uma pequena diminuição da degradação, mas de forma semelhante para todas as temperaturas. Para o produto PEROX 06, optou-se por não calcular a taxa uma vez que a concentração final de H_2O_2 era superior à concentração inicial. Relativamente aos espectros FTIR-ATR não se observam alterações significativas. Estes produtos têm uma fórmula semelhante alterando apenas a quantidades dos seus componentes e, para além disso, ambos possuem uma baixa concentração de agente oxidante, nomeadamente cerca de 6%. Assim, como a concentração é baixa e as alterações detetadas não foram significativas, não foi possível observar estas variações nos espectros FTIR-ATR.

Quanto ao produto PEROX 02 cuja concentração de peróxido de hidrogénio é 5,68%, observou-se inicialmente uma taxa de degradação elevada que foi decrescendo e, depois, manteve-se aproximadamente constante. Este comportamento verificou-se para todas as temperaturas em estudo, pelo que o fator influenciador da degradação do peróxido de hidrogénio neste produto é o tempo. Uma vez que a concentração de H_2O_2 no produto PEROX 02 é baixa, não se verificaram alterações nos espectros FTIR-ATR.

Já para os produtos PEROX 03 e 04 obtiveram-se resultados idênticos. Da representação gráfica da concentração em função do tempo para as diferentes temperaturas, observou-se um grande decréscimo em que quanto maior a temperatura, maior era o decréscimo. Através do estudo da taxa de degradação, verificou-se que a taxa decresceu e, depois, manteve-se aproximadamente constante. Quanto aos espectros FTIR-ATR, comprovou-se a diminuição de peróxido de hidrogénio com a temperatura e com o tempo. É de salientar que os produtos PEROX 03 e 04 têm uma concentração de agente branqueador mais elevada, nomeadamente, 36,57% e 27,55%, respetivamente. Para além disso, os constituintes destes produtos são os mesmos. Daí, ter sido possível estudar a

degradação do peróxido de hidrogénio com mais clareza. Deve-se salientar que os produtos PEROX 03 e 04 foram aqueles que tiveram maiores valores de taxa de degradação de peróxido de hidrogénio.

Os produtos PEROX 05, 07 e 08 têm uma formulação semelhante em que as matérias-primas são as mesmas, mas em porções distintas.

O produto PEROX 05 têm uma concentração inicial de 8,62% e, da análise feita à variação da sua concentração, concluiu-se que quanto maior for a temperatura a que o produto está sujeito, maior será a diminuição da concentração de H_2O_2 e a rapidez com que decresce. Quanto à taxa de degradação, houve uma redução inicial que depois estabilizou. Verificou-se que o aumento da temperatura, aumenta a taxa de degradação. Relativamente à evolução dos espectros FTIR-ATR, houveram pequenas variações que evidenciaram a degradação de agente oxidante no produto PEROX 05.

Tanto a concentração do produto PEROX 07 como a do PEROX 08 apresentaram um decréscimo linear que se tornava mais acentuado quanto maior fosse a temperatura. A taxa de degradação aumentou gradualmente com o tempo e era mais elevada quanto maior fosse a temperatura. Com os espectros FTIR-ATR foi possível verificar o decréscimo da concentração de peróxido de hidrogénio nos produtos PEROX 07 e 08, os quais têm 14,48% e 10,31% de H_2O_2 .

Portanto, de uma forma geral, a degradação do peróxido de hidrogénio é maior quanto maior for a temperatura a que o produto estiver sujeito exceto para o PEROX 02. Em relação ao tempo de estudo, na maioria dos produtos após cerca de 15 dias a taxa de degradação estabiliza.

Foi possível fazer a identificação de algumas vibrações de ligações pertencentes às matérias-primas dos produtos estudados através do seu espectro FTIR-ATR, contudo, em alguns casos esta análise foi ambígua devido à presença da água no produto.

Por último, submeteu-se o produto PEROX 03 à exposição a radiação solar durante apenas 3 dias, mas que degradou de forma muito significativa o peróxido de hidrogénio. Houve uma diminuição de cerca de 33% da concentração inicial, correspondente a uma taxa de degradação de cerca de 4% por dia. Enquanto os valores da taxa de degradação dos testes de temperatura não ultrapassavam 1% por dia. Aqui a análise da evolução do espectro não deixou qualquer dúvida, pois a absorvância diminuiu bastante.

5. Recomendações

No estudo da evolução do espectro FTIR-ATR de alguns dos produtos estudados não foi possível verificar com clareza certas alterações por estas serem pequenas e, também, porque os produtos têm uma elevada quantidade de água e alguns picos do espectro FTIR-ATR da água coincidem com os do peróxido de hidrogénio. Assim, sugere-se que seja realizada a espectroscopia FTIR-ATR retirando a quantidade de água. Isto é, determinar a quantidade de água em cada produto, fazer a medição e, posteriormente, fazer o tratamento do espectro obtido retirando a percentagem de água correspondente ao produto.

Houve alguma dificuldade em estudar a degradação de peróxido de hidrogénio nos produtos PEROX 01 e 06. Por isso, deveria efetuar-se um estudo mais extensivo das interações que existem entre os seus componentes, por forma a descobrir o que provoca essa instabilidade. Após isto, substituir por outro componente que estabilize a mistura ou, por exemplo, aumentar a quantidade do agente quelante que nos produtos em questão se trata do Cublen KT 600.

6. Bibliografia

- [1] “Mistolin,” [Online]. Available: <http://www.mistolin.pt/>. [Acedido em 7 Janeiro 2017].
- [2] Mistolin, *Manual de acolhimento*, 2012.
- [3] “Mistolin: Soluções globais de higiene e limpeza produzidas em Portugal para o mundo,” *Mundo Português*, 2015.
- [4] “Mistolin, S.A. - Google+,” [Online]. Available: <https://plus.google.com/+MistolinPtDetergentes>. [Acedido em 25 Janeiro 2017].
- [5] SDA, “American Cleaning Institute,” 1994. [Online]. Available: <http://www.cleaninginstitute.org>. [Acedido em 16 Janeiro 2017].
- [6] M. S. Showell, *Handbook of Detergents, Part D: Formulation*, Boca Raton, Florida: CRC Press, 2006.
- [7] G. Broze, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, New York, New York: Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [8] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4 ed., vol. 5, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993.
- [9] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [10] RNM Produtos Químicos Lda, “Ficha Técnica de Produto - Água Oxigenada 49,5%,” V.N. Famalicão, 2016.
- [11] Solvay Chemicals International S.A., “Ficha Técnica de Produto - PROXITANE 5:23,” 2005.
- [12] Solvay Chemicals International S.A., “Ficha de Dados de Segurança - PROXITANE 5:23,” 2016.

- [13] Solvay Chemicals International S.A., “Ficha Técnica de Produto - PROXITANE 15:23,” 2005.
- [14] Solvay Chemicals International S.A., “Ficha de Dados de Segurança - PROXITANE 15:23,” 2016.
- [15] Zschimmer & Schwarz Mohsdorf, “Ficha Técnica de Produto - Cublen KT 600,” 2006.
- [16] Zschimmer & Schwarz Mohsdorf, “Ficha Técnica de Produto - Cublen D3217,” 2003.
- [17] RNM Produtos Químicos Lda, “Ficha Técnica de Produto - Soda Cáustica Líquida 50%,” V. N. Famalicão, 2016.
- [18] Sasol Italy S.p.A, “Ficha de Dados de Segurança - Marlipal 31/985,” 2015.
- [19] RMN Produtos Químicos Lda, “Ficha Técnica de Produto - Tensidrol 135.7.1,” V. N. Famalicão, 2012.
- [20] Mistolin, S.A., “Ficha de Dados de Segurança - PROD PEROX 01,” Vagos, 2015.
- [21] Quimidroga, “Especificações de Compra/Venda - Vulkanox BHT,” 2007.
- [22] Thor Especialidades, S.A., “Ficha Técnica de Produto - Acticide DDQ 50,” 2006.
- [23] Valente e Ribeiro, Lda, “Ficha Técnica de Produto - Etanol,” Alcanena, 2014.
- [24] Brenntag Química, S.A.U., “Ficha Técnica de Produto - Ácido Cítrico,” 2012.
- [25] Sarcol Química, S.A., “Ficha Técnica de Produto - Ácido Acético,” Ovar, 2011.
- [26] RMN Produtos Químicos Lda, “Ficha Técnica de Produto - Ácido Nítrico,” V. N. Famalicão, 2012.
- [27] Indente - Produtos Químicos Lda, “Ficha de Dados de Segurança - Azul Marinho IMAPRINT F-2R 133%,” Grijó, 2010.
- [28] Momentive Performance Materials, “Ficha de Dados de Segurança - AF 9030,” 2016.

- [29] Esencias Moles S.A., “Ficha Técnica de Produto - LEJISOFT,” 2008.
- [30] “UFJF,” [Online]. Available: http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula_pratica_11.pdf. [Acedido em 3 Março 2017].
- [31] “USP Technologies,” [Online]. Available: <http://www.h2o2.com/technical-library/default.aspx?pid=67>. [Acedido em 4 Março 2017].
- [32] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [33] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Taylor & Francis Group, LLC, 2011.
- [34] D. W. Mayo, *Course Notes On The Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [35] “USP Technologies,” [Online]. Available: <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/thermodynamic-properties/default.aspx?pid=34&name=Molecular-Data>. [Acedido em 6 Novembro 2017].
- [36] P. A. Giguère, “The Infra-Red Spectrum of Hydrogen Peroxide,” *The Journal of Chemical Physics*, pp. 88-92, Janeiro 1950.
- [37] L. M. Ilharco, “Espectroscopia de Infravermelho: Uma Técnica Antiga, Sempre Actual,” *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, pp. 37-39, Março-Junho 1998.
- [38] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” em *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2000, pp. 10815-10837.

Estes anexos só estão disponíveis para consulta através do CD-ROM.
Queira por favor dirigir-se ao balcão de atendimento da Biblioteca.

Serviços de Biblioteca, Informação Documental e Museologia
Universidade de Aveiro