



**Ana Lúcia Valente
Silva**

**Estudo da interferência dos equipamentos
industriais nas propriedades físicas e no
desempenho de produtos de cosmética.**



**Ana Lúcia Valente
Silva**

Estudo da interferência dos equipamentos industriais nas propriedades físicas e no desempenho de produtos de cosmética.

Tese 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 Prof. Doutor João Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação da Dra. Isabel Monteiro, Blending Specialist & Product Developer na Colep Portugal, S.A e do Dr. Bruno Pinho, Blending & Pre-Weigh na Colep Portugal, S.A.

O júri

Presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.^a Doutora Maria Tereza Seabra dos Reis Gomes

Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Dedico este trabalho aos meus pais pelo incansável esforço e apoio.

Palavras-chave

Planeamento fatorial, fluido, agitação, tanque de armazenamento, emulsão, suspensão, propriedades físicas, espuma de cabelo.

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido na área de *Contract Manufacturing* da Colep Portugal, S.A. em Vale de Cambra, tendo como principal objetivo o estudo da influência de diferentes condições de agitação na viscosidade e na densidade dos produtos ativos de duas espumas de cabelo, Produto A e Produto B. Para tal, realizou-se um planeamento fatorial a dois níveis onde se fez variar a velocidade, o tempo de agitação e a posição de recolha de amostras em tanques de armazenamento.

Um aerossol cheio foi também retirado da linha de enchimento para estudar o desempenho do produto final, através da análise da estabilidade da espuma de cabelo, sendo este um método indicativo da qualidade da agitação aplicada ao produto ativo.

Os resultados obtidos permitiram concluir que, dentro dos intervalos estudados de velocidades e tempos de agitação, os valores de densidade do Produto A e Produto B não alteram significativamente. Pelo contrário, dependendo do produto, a viscosidade pode ser influenciada pela velocidade e o tempo de agitação. Em todas as experiências realizadas não foram verificadas alterações na estabilidade da espuma, o que significa que, nas condições estudadas, os diferentes valores de viscosidade e de densidade não afetam o desempenho das duas espumas de cabelo.

O modelo desenvolvido permitiu observar que as características do produto ativo foram afetadas pelas condições de agitação, existindo, assim, a possibilidade de interferência na qualidade do produto acabado. Este estudo, realizado na área de formulação mais recente da fábrica, poderá ser estendido a um maior número de variáveis em diferentes condições do processo produtivo, bem como ser utilizado para avaliar a interferência de outros equipamentos em diferentes produtos ativos.

Keywords

Factorial design, fluid, stirring (agitation), stock tank, emulsion, suspension, physical properties, hair foam.

Abstract

The present work was developed in the Contract Manufacturing area of Colep Portugal, S.A in Vale de Cambra. The main objective was to study the influence of different agitation conditions on the viscosity and density of the active product of two hair foams. For this, a two-level factorial design was performed, where the velocity, the agitation time and the sampling position in the stock tanks were changed.

An aerosol was also removed from the filling line in order to study the performance of the final product through the analysis of the hair foam stability, which is an indicative method of the agitation quality applied to the active product.

The obtained results allowed to conclude that, within the studied ranges of the speed and time of stirring, the density values of the product A and B didn't change significantly. However, depending on the product, the viscosity may be influenced by the speed and the stirring time. In all the performed experiments, no changes were observed in the foam stability, which means that, under the studied conditions, the different values of the viscosity and density didn't affect the performance of the two hair foams.

The developed model allowed to observe that the characteristics of the active product were affected by the stirring conditions, and thus, there is the possibility of the interference in the quality of the finished product. This study, performed in the most recent formulation area of the plant, could be extended to a larger number of variables in different conditions of the production process, as well as to be used to evaluate the interference of other equipment in different active products.

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Nomenclatura	xiii
1. História da empresa	1
2. Introdução	3
2.1. Enquadramento	3
2.2. Dispersão coloidal.....	4
2.1.1. Emulsão	4
2.1.1.1. Tensão superficial e interfacial.....	5
2.1.1.2. Termodinâmica e Estabilidade.....	6
2.1.1.3. Agente emulsionante	6
2.1.2. Suspensão	9
2.3. Propriedades físicas de um fluido	11
2.3.1. Densidade	11
2.3.2. Viscosidade	13
2.4. Tanques com agitação.....	15
2.4.1. Agitadores	17
2.4.2. Tanques para emulsões	20
2.4.3. Tanques para suspensões	20
3. Método de amostragem	21
3.1. Medição da densidade	22
3.2. Medição da viscosidade.....	22
3.3. Método de estabilidade da espuma.....	25
3.3.1. Densidade da espuma.....	25
4. Tratamento de dados	27
4.1. Planeamento Fatorial 2^4	27
4.2. Gráficos de probabilidade normal.....	30
5. Análise e Discussão de Resultados	31
5.1. Estudo preliminar relativo à medição da viscosidade	31
5.2. Resultados do planeamento fatorial	32
5.2.1. Produto A	32

5.2.2. Produto B	39
5.3. Análise de estabilidade da espuma.....	44
5.3.1. Produto A	44
5.3.2. Produto B	47
5.4. Estudo das características reológico dos produtos.....	48
5.4.1. Produto A	48
5.4.2. Produto B	49
6. Conclusão e Recomendações.....	51
Referências	52
Apêndice A – Tabela com dados alusivos a cada amostragem	55
Apêndice B – Tabela referente ao planeamento fatorial 2 ⁴	57
Apêndice C – Representação gráfica da viscosidade do Produto A em função da velocidade e tempo de agitação	58
Apêndice D – Representação gráfica da viscosidade do Produto B em função da velocidade e tempo de agitação	61
Apêndice E – Tabela ANOVA obtida em Excel.....	64
Apêndice F – Cálculos realizados no método da diferença menos significativa de Fisher.	65
Apêndice G – Gráficos de viscosidade do Produto A em função da velocidade de rotação da agulha RV2	66
Apêndice H – Gráficos de viscosidade do Produto B em função da velocidade de rotação da agulha RV2	68

Lista de Figuras

Figura 1 - Forças à superfície e no interior de um líquido [6].	5
Figura 2 - Representação esquemática de um tensoativo [11].	6
Figura 3 - Ilustração da organização das moléculas em uma micela esférica de tensoativo em meio aquoso [11].	8
Figura 4 - Emulsão o/a, gotas do líquido mais hidrofóbico estabilizadas por tensoativo aniónico.	9
Figura 5 - Emulsão o/a, gotas do líquido mais hidrofóbico estabilizadas por tensoativo não iónico.	9
Figura 6 - Molhabilidade de um líquido em contacto com uma superfície sólida.	10
Figura 7 - Sequência de formação de espuma a partir da formação de bolhas de ar numa solução aquosa [11].	12
Figura 8 - Representação do filme da bolha. As setas representam o escoamento da água que depende do posicionamento das moléculas de tensoativo [11].	12
Figura 9 - Comportamento de um fluido entre duas placas paralelas.	13
Figura 10 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos newtonianos [17].	14
Figura 11 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos dilatantes [17].	15
Figura 12 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos pseudoplásticos [17].	15
Figura 13 - Representação convencional de um tanque com agitação de base cónica [19].	16
Figura 14 - Movimento do fluido característico de um fluxo tangencial a), axial b) e radial c) [21].	17
Figura 15 - Agitadores para fluidos de elevada viscosidade; a) agitador do tipo âncora e b) agitador do tipo helicoidal [20].	18
Figura 16 - Agitadores para fluidos de baixa a média viscosidade; a) agitador de disco tipo Rushton; b) agitador de pás retas, c) agitador de hélice marinha; d) agitador do tipo hydrofoil; e) agitador de pás inclinadas e f) agitador de disco tipo Cowles [24].	19
Figura 17 - Picnómetro de 50 mL de volume.	22
Figura 18 - Viscosímetro Brookfield DV2T, [28].	23

Figura 19 - Conjunto de sete agulhas do tipo RV disponíveis com o viscosímetro Brookfield DV2T [30].	24
Figura 20 - Método visual utilizado para determinar a estabilidade de uma espuma. A fotografia a verde significa que a espuma é aceite, a fotografia a amarelo significa que a espuma é marginal e a fotografia a vermelho significa que a espuma não é aceite.	25
Figura 21 - Cubos representativos do planeamento fatorial a dois níveis e quatro fatores. Os eixos do cubo representam um fator.	29
Figura 22 - Produto A num tanque de armazenamento.	34
Figura 23 - Gráfico de probabilidade para a viscosidade (cP) do Produto A.	35
Figura 24 - Gráfico de probabilidade para a densidade (g/mL) do Produto A.	36
Figura 25 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 1 min e 2 min, para as amostras de fundo do tanque.	37
Figura 26 - Viscosidade (cP) do Produto A em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 35 rpm e 45 rpm, para as amostras de fundo do tanque.	37
Figura 27 - Representação gráfica da viscosidade (cP) do produto A em função da velocidade (rpm) e tempo de agitação (min).	38
Figura 28 - Produto B num tanque de armazenamento.	40
Figura 29 - Gráfico de probabilidade para a viscosidade (cP) do Produto B.	41
Figura 30 - Gráfico de probabilidade normal para a densidade (g/mL) do produto B.	42
Figura 31 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 10 min e 20 min, para as amostras de fundo do tanque.	42
Figura 32 - Viscosidade (cP) do Produto B em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 15 rpm e 25 rpm, para as amostras de fundo do tanque.	43
Figura 33 - Representação gráfica da viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade (rpm) e tempo de agitação (min).	44
Figura 34 - Análise de estabilidade da espuma do Produto A, a) corresponde à fotografia tirada logo após atuar a lata e b) à fotografia tirada após cerca de 1min de atuar a lata.	45
Figura 35 - Análise de estabilidade da espuma do produto B, a) corresponde à fotografia tirada logo após atuar a lata e b) à fotografia tirada após aproximadamente 1 min de atuar a lata.	47

Figura 36 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação M/m.....	49
Figura 37 - Viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação M/M.....	50

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Planejamento experimental de quatro fatores a dois níveis.	28
Tabela 2 - Valores obtidos para a viscosidade (cP) do Produto A.....	31
Tabela 3 - Valores obtidos para a viscosidade (cP) do Produto B.....	32
Tabela 4 - Valores obtidos de viscosidade (cP) e densidade (g/mL) para cada amostra do Produto A. A temperatura da amostra foi controlada durante as medições com um banho termostático a 20°C. A viscosidade do produto foi medida com uma agulha RV2 a 70 rpm. Na densidade, os valores sublinhados a azul encontram-se fora de especificação.	33
Tabela 5 - Estimativas dos efeitos na viscosidade e densidade do Produto A.	34
Tabela 6 - Valores obtidos de viscosidade (cP) e densidade (g/mL) para cada amostra do Produto B. A temperatura da amostra foi controlada durante as medições com um banho termostático a 20°C. A viscosidade do produto foi medida com uma agulha RV2 a 70 rpm.	39
Tabela 7 - Estimativa dos efeitos de cada fator na viscosidade (cP) e densidade (g/mL) do Produto B.....	40
Tabela 8 - Valores obtidos de densidade (g/mL) da espuma do Produto A e respetiva média e desvio padrão.....	46
Tabela 9 - Valores obtidos para a diferença de médias de densidade entre grupos. Os valores sublinhados a azul são superiores ao valor da diferença menos significativa de Fisher.	46
Tabela 10 - Valores obtidos de densidade (g/mL) da espuma do Produto B e respetiva média e desvio padrão.....	48
Tabela 11 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto A para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição M/m.	48
Tabela 12 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição M/M. Estes valores foram os utilizados. A variação de temperatura durante a medição foi de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$	49

Nomenclatura

Símbolo	Parâmetro	Unidades
A	Área de interface	m^2
T_q	Binário	$N \cdot m$
ρ	Densidade do fluido	kg/m^3
s	Desvio padrão	g/mL
D	Diâmetro do agitador	m
h	Distância entre duas placas	m
ΔG	Energia livre de Gibbs	J
F	Força aplicada na placa superior	N
GL	Graus de liberdade	–
n	Índice de comportamento do fluido	–
K	Índice de consistência do fluido	$Pa \cdot s^n$
α	Nível de significância	–
Y	Número total de ensaios	–
y	Número de ensaios por grupo	–
k	Número de grupos	–
Re	Número de Reynolds	–
$X_1 X_2$	Posição de recolha da amostra	–
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	s^{-1}
T	Tempo de agitação	min
τ	Tensão de corte	Pa
σ	Tensão superficial	N/m
N	Velocidade de agitação	rpm
V	Velocidade do fluido	m/s
η	Viscosidade do fluido	$Pa \cdot s$

1. História da empresa

A Colep, sediada em Vale de Cambra, iniciou a sua história em 1965 pelas mãos do seu fundador Ilídio Pinho. A sua atividade começou com a produção de latas para bolachas em folha de flandres. A primeira encomenda foi assegurada pela Triunfo com o fabrico das designadas “latas de fantasia” para sortidos de bolachas de alta qualidade, destinadas a ofertas de Natal e de Páscoa. Nessa altura, a impressão da folha de flandres ficou assegurada pela empresa de conservas Vasco da Gama, que possuía nas suas instalações uma litografia própria. A partir daí, a Colep nunca mais parou de expandir e procurar novos mercados. Em 1967, alcançou um grande sucesso ao estabelecer fortes parcerias com as principais fábricas de bolachas e de chocolates nacionais como a Regina, a Nestlé e a Nacional. No ano seguinte, o fornecimento de embalagens para a indústria de tintas, vernizes e colas foi um marco importante, conquistando clientes como a CIN, a Barbot, a Robbialac, a Sotinco, entre outras. Ainda no mesmo ano, a Colep passou também a ser o principal fornecedor de embalagens para óleos lubrificantes em Portugal, ao alcançar os departamentos de aprovisionamento de grandes companhias petrolíferas como a Shell, a BP-British Petroleum e a Sacor. Seguidamente, alargou o seu mercado através da produção de latas de pequenas dimensões para a indústria alimentar, o que se verificou ser um passo muito importante na conquista de outros mercados como as conservas de produtos alimentares, agrícolas-hortícolas e cárnicos. Os principais clientes incluíam empresas como a Compal, a Probar, e a Fábrica Nacional de Margarinas.

O crescimento da Colep originou um enorme consumo de folha de flandres litografada e a empresa Vasco da Gama deixou de ter capacidade para responder ao elevado número de encomendas. Assim, em 1973, foi instalada na própria fábrica uma litografia para produzir internamente o que o fornecedor já não era capaz de oferecer.

Em 1970, apesar da liderança da Colep no mercado nacional de embalagens metálicas, Portugal dependia completamente da importação de embalagens para aerossóis. Perante tão grande potencial, a Colep passou a produzir este novo tipo de embalagens também a partir da folha de flandres. Sendo que, até ao momento, o alumínio era a matéria-prima de excelência para o fabrico de aerossóis. A Colep desde então passou a ser um fornecedor de referência neste material não só em Portugal, mas para várias empresas como a Johnson's Wax, a Bayer, a Reckitt, a Gillete e a Beiersdorf.

A necessidade de componentes plásticos para as embalagens industriais, assim como de tampas de plástico para o fabrico de aerossóis aumentou com o crescimento da

produção. Desse modo, incorporou-se na Colep uma fábrica de plásticos que passou também a produzir embalagens plásticas para lubrificantes e detergentes.

Posteriormente, instalou-se na Colep uma outra fábrica destinada ao enchimento de embalagens de aerossol em folha de flandres e, mais tarde ao enchimento de aerossóis de alumínio fornecidos por terceiros. Deste modo, foi obrigatório a instalação de laboratórios para controlo de qualidade de todos os parâmetros do processo, investigação e preparação de formulações. Os primeiros laboratórios químicos foram equipados com apoio da empresa Johnson's Wax, que também ajudou a Colep na compra de equipamentos de formulação e linhas de enchimento. Esta multinacional Americana é conhecida pela sua forte presença na Europa nos setores dos aerossóis para produtos de limpeza, inseticidas e limpa-móveis, produtos esses que a Colep começou a produzir em 1980, juntamente com produtos de cuidado pessoal. Estas novas atividades garantiram clientes como a própria Johnson's Wax, a Unilever, a Johnson & Johnson, a Beiersdorf e a Colgate-Palmolive [1].

A Colep foi vendida em 1994 e atualmente pertence ao grupo RAR, que integra um conjunto diversificado de negócios distribuído pelas áreas Alimentar, Embalagem, Imobiliária e Serviços [2]. O crescimento levou à expansão das áreas de negócio e à exportação. A Colep, é assim, uma empresa multinacional com cerca de dezoito unidades industriais situadas na Alemanha, Espanha, Polónia, Portugal, Brasil, México, Estados Unidos da América, Índia, Japão, China, Tailândia e Austrália [3].

Nos dias de hoje, a Colep em Vale de Cambra possui cinco linhas de enchimento de produtos de cosmética em aerossol, nomeadamente desodorizantes, antitranspirantes, espumas de barbear e produtos para cabelo. Para os produtos de não cosmética está dedicada uma linha de aerossol para produção de inseticidas e tratamento de sapatos, assim como duas linhas de enchimento de líquidos, responsáveis pelo enchimento de produtos como limpa-móveis e tratamento de metais. A Colep é, também, responsável pela formulação e enchimento de produtos, cujas fórmulas são propriedade industrial dos diferentes clientes, aos quais garante toda a confidencialidade. Paralelamente, desenvolve também as suas próprias fórmulas que, posteriormente, vende a outros clientes, devido ao trabalho do departamento de I&D.

A Colep, é assim, uma empresa completamente autónoma no fabrico de aerossóis desde a produção da embalagem, à formulação e enchimento do produto. Esta é capaz de oferecer aos seus clientes uma produção flexível e adaptada às suas necessidades. De forma a garantir sempre este serviço, a Colep eleger como valores o foco no cliente, a ética, a aprendizagem e criatividade, criação de valor e paixão pela excelência [3].

2. Introdução

2.1. Enquadramento

Na projeção de um equipamento de mistura, diversos fatores devem ser levados em consideração, de maneira a assegurar que o equipamento de mistura escolhido é o apropriado para o processo em estudo. A geometria do tanque e do agitador, o número e posição das pás no mesmo, são fatores determinantes da eficiência do processo e da qualidade do produto final. Uma escolha adequada de um equipamento de mistura pode também significar uma redução nos custos energéticos e nos tempos de processamento [4]. As indústrias, não dispendo de orçamento para a aquisição de um novo equipamento, ajustam os equipamentos que têm disponíveis aos novos processos sendo, nestes casos, de especial interesse realizar um estudo de maneira a otimizar as características do processo. Assim, o principal objetivo deste trabalho é estudar a influência que a velocidade e o tempo de agitação dos tanques de armazenamento têm nas propriedades físicas, densidade e viscosidade, do produto ativo de duas espumas de cabelo e no desempenho do produto final.

Para tal, é importante explicar antes de mais todo o processo produtivo de espumas de cabelo. Após a preparação do produto ativo nos tanques de produção, este é transferido para os tanques de armazenamento, os quais alimentam as linhas de enchimento para a produção do produto acabado. O tempo que o produto permanece no tanque de armazenamento é bastante variável e depende de inúmeros fatores como a cadência da linha, avarias ou paragens prolongadas. Alguns dos componentes ativos necessitam ser agitados antes e/ou durante a sua transferência para as linhas de enchimento. O tempo e a velocidade de agitação têm de ser suficientes para garantir a uniformidade do produto em qualquer circunstância, mesmo após uma paragem prolongada.

A Colep possui duas áreas de formulação, uma área mais antiga e uma mais recente. A área mais antiga está referenciada como sendo a que mais afeta a qualidade do produto final para determinado tipo de fórmulas, pois os equipamentos são os mais antigos da fábrica e, por isso, não apresentam todos os requisitos necessários às exigências dos novos cosméticos e à variabilidade das mesmas. Esta é a área que mais necessita de investimentos, contudo não foi a escolhida para o estudo, uma vez que a maioria dos tanques de armazenamento apresentam uma velocidade de agitação única e normalmente elevada. Na área de formulação mais recente é possível controlar a velocidade de agitação e a transferência do produto para a linha de enchimento, fatores essenciais para o estudo que se pretende desenvolver.

Para este trabalho é necessário garantir que todas as outras variáveis do processo em estudo são controladas e mantidas constantes. Apenas desta forma se assegura o objetivo deste trabalho, estudar apenas a influência das características de agitação nas propriedades físicas do produto ativo. Na área de formulação mais recente todas essas condições estão reunidas. Os três tanques de armazenamento aí existentes têm características semelhantes, as mesmas dimensões e tipo de agitador. Além disso, a linha de enchimento sob estudo é alimentada pelos três tanques de armazenamento atrás indicados, sendo comum a tubagem de transferência do produto ativo. Assim, é eliminado o problema da variabilidade de tubagens, características das bombas de transferência e da linha.

As espumas de cabelo são produtos de base aquosa. Durante a produção de uma espuma de cabelo são adicionados óleos e pós à mistura, pelo que esta pode apresentar características de uma emulsão e uma suspensão. Desta forma, considerou-se importante estudar estes dois tipos de processos.

2.2. Dispersão coloidal

Uma dispersão coloidal simples consiste num sistema constituído por duas fases: uma fase dispersa e uma fase contínua. A fase dispersa encontra-se uniformemente distribuída no seio da fase contínua em forma de pequenas gotas, bolhas ou partículas que apresentam um tamanho compreendido entre 1nm e 1 μ m [5]. Assim, as diferentes fases não são visíveis a olho nu, mas apenas na presença de instrumentos de ampliação. Existem diversos tipos de misturas coloidais, cuja classificação depende do estado físico da fase contínua e fase dispersa. Emulsões e suspensões são exemplos de misturas coloidais. Numa emulsão ambas as fases apresentam-se no estado líquido, numa suspensão a fase dispersa é constituída por um sólido e a fase contínua por um líquido [6].

2.1.1. Emulsão

Uma emulsão consiste numa dispersão de dois ou mais líquidos imiscíveis, onde um dos líquidos apresenta maior afinidade para uma fase aquosa (líquido hidrofílico) e o outro uma maior afinidade para uma fase oleosa (líquido hidrofóbico). Numa emulsão, um dos líquidos encontra-se uniformemente disperso no seio do outro líquido em forma de pequenas gotas. Se o líquido mais hidrofóbico se encontra disperso na fase aquosa a emulsão designa-se de óleo em água (o/a), se o líquido mais hidrofílico se encontra disperso na fase oleosa a emulsão designa-se de água em óleo (a/o) [7].

Uma emulsão não é um sistema termodinamicamente estável. As gotas que constituem a fase dispersa tendem a coalescer, até que o sistema volte a ser constituído por duas fases imiscíveis [8]. Deste modo, para que uma emulsão se forme e permaneça estável durante pelo menos o prazo de validade do produto, é necessário fornecer energia ao sistema através de agitação e adicionar agentes emulsionantes que impeçam a coalescência das gotas da fase dispersa [7].

2.1.1.1. Tensão superficial e interfacial

De forma a compreender a não estabilidade de uma emulsão é necessário explicar o conceito de tensão superficial, σ .

Num sistema gás-líquido, conforme ilustra a Figura 1 [6], as moléculas que se encontram no interior do líquido são atraídas em todas as direções por moléculas vizinhas.

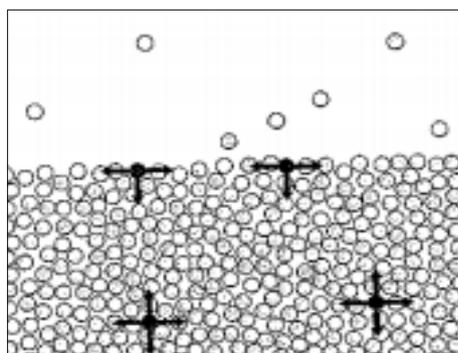


Figura 1 - Forças à superfície e no interior de um líquido [6].

Por outro lado, as moléculas à superfície são apenas atraídas pelas que se encontram à superfície ou no interior do líquido, já que as interações entre as moléculas acima da superfície são desprezáveis devido à menor densidade dos gases. Assim, a força resultante que atua nas moléculas presentes no interior do líquido é nula, ao contrário das moléculas à superfície. Uma força atrativa normal à superfície tende a arrastar as moléculas para o interior do líquido. A tensão superficial é definida como a força por unidade de comprimento de superfície necessária para equilibrar exatamente essa força para o interior e representa-se normalmente pelas unidades N/m de acordo com o sistema internacional (SI).

Num sistema constituído por dois líquidos imiscíveis, as forças atrativas que atuam nas moléculas que se encontram à superfície são ligeiramente diferentes das forças que atuam nas moléculas que se encontram na interface. A tensão interfacial apresenta

normalmente um valor compreendido entre as tensões superficiais de cada um dos líquidos. Tendo como exemplo um sistema constituído por água e hexano a 20°C, a tensão superficial da água é de 72,75 mN/m e a tensão superficial do hexano é de 18,43 mN/m, sendo a tensão interfacial de 51,10 mN/m [6].

2.1.1.2. Termodinâmica e Estabilidade

A energia que um sistema dispõe para realizar trabalho útil é conhecida como a energia livre de Gibbs. Em termodinâmica, variações da energia livre de Gibbs permitem avaliar a estabilidade de um sistema. Um sistema é considerado termodinamicamente estável para valores negativos da variação da energia livre de Gibbs e termodinamicamente instável para valores positivos da mesma. Num sistema constituído por uma interface, a energia livre de Gibbs pode ser definida a partir da tensão superficial através da Equação 1 [9].

$$\Delta G = \sigma \Delta A \quad (1)$$

Segundo a Equação 1, a energia livre de Gibbs é negativa com a diminuição da área de interface. Por isso, como a coalescência das gotas diminui a área superficial de contacto entre as duas fases, este é um processo termodinamicamente favorável. Ou seja, uma emulsão tende sempre a separar-se nas fases individuais que a constituem. Deste modo, para produzir uma emulsão é necessário fornecer energia ao sistema através de agitação e diminuir a tensão superficial através de agentes emulsionantes [10].

2.1.1.3. Agente emulsionante

Um tensoativo é um tipo de molécula que apresenta na sua constituição uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar). Tipicamente, a parte polar do tensoativo representa-se por um círculo e a parte apolar do tensoativo por uma barra, conforme se ilustra na Figura 2 [11] [6].

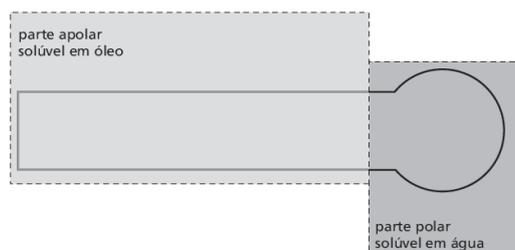


Figura 2 - Representação esquemática de um tensoativo [11].

A parte apolar de um tensoativo é normalmente constituída por uma cadeia hidrocarbonada. A parte polar é responsável por caracterizar o tipo de tensoativo. Os tensoativos podem ser divididos em quatro grandes grupos: tensoativos catiónicos, aniónicos, não iónicos e anfotéricos. Os tensoativos catiónicos e aniónicos são moléculas que se dissociam em água libertando iões. Os tensoativos catiónicos apresentam uma carga positiva na parte polar da molécula e os tensoativos aniónicos uma carga negativa. Além de tensoativos catiónicos e aniónicos, existem os tensoativos não iónicos cuja polaridade da molécula depende da eletronegatividade dos átomos envolvidos numa ligação química e também da sua estrutura. Este tipo de tensoativos apresentam na parte polar da molécula átomos de elevada eletronegatividade, capazes de atrair para si os eletrões envolvidos numa ligação química. Os átomos mais eletronegativos adquirem, assim, uma carga parcial negativa e os átomos menos eletronegativos uma carga parcial positiva.

Os tensoativos anfotéricos possuem átomos com igual carga positiva e negativa na parte polar da molécula. Assim, são tensoativos de carga neutra que dependendo do pH do meio em que se encontram podem comportar-se como um tensoativo catiónico ou aniónico. Em meio alcalino comportam-se como um tensoativo aniónico, uma vez que os iões OH^- presentes em solução neutralizam a carga positiva da molécula. Já em meio ácido comportam-se como tensoativos catiónicos, uma vez que os iões H^+ presentes em solução neutralizam a carga negativa da molécula.

Um tensoativo quando adicionado a uma mistura de dois líquidos imiscíveis tende a posicionar-se perpendicularmente à superfície (líquido hidrofóbico-líquido hidrofílico) e à superfície (líquido hidrofóbico-ar). A parte polar da molécula direciona-se para o líquido mais hidrofílico e a parte apolar para o líquido mais hidrofóbico. À medida que a concentração de tensoativo aumenta, essas superfícies deixam de ter espaço disponível para posicionar mais tensoativo e este começa a acumular-se em solução. Devido ao movimento natural das moléculas, os tensoativos em solução tendem a agrupar-se numa configuração que lhes confere maior estabilidade. Os tensoativos organizam-se em micelas, conforme ilustra a Figura 3 [11]. Essas estruturas crescem e organizam-se porque são mais estáveis que o tensoativo livre em solução.

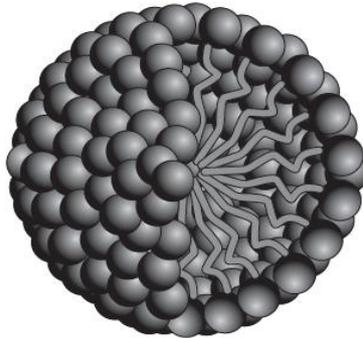


Figura 3 - Ilustração da organização das moléculas em uma micela esférica de tensoativo em meio aquoso [11].

Para cada tipo de tensoativo existe uma concentração na qual todas as superfícies já estão ocupadas e os tensoativos em solução começam a organizar-se em micelas. Essa concentração designa-se de concentração micelar crítica (CMC).

Os tensoativos diminuem a tensão superficial, uma vez que se posicionam entre as moléculas de líquido que se encontram à superfície, enfraquecendo as ligações intermoleculares. Acima da concentração micelar crítica a tensão superficial do sistema não diminui. Assim, a tensão superficial depende da estrutura do tensoativo e das forças atrativas que estabelece com as moléculas de líquido.

Para que ocorra a formação de pequenas gotas de um líquido no outro é necessário fornecer ao sistema energia através de uma forte agitação. Os tensoativos em solução organizados em micelas, abandonam essa organização e deslocam-se para a superfície das gotas. No caso de uma emulsão de óleo em água (o/a), a parte polar da molécula direciona-se para a fase aquosa (fora da gota) e a parte apolar direciona-se para a fase oleosa (dentro da gota). Se o tensoativo escolhido é aniônico, as cargas negativas presentes na parte polar da molécula atraem os iões H^+ das moléculas de água formando uma dupla camada de cargas, negativas e positivas, em redor da gota Figura 4 [11].

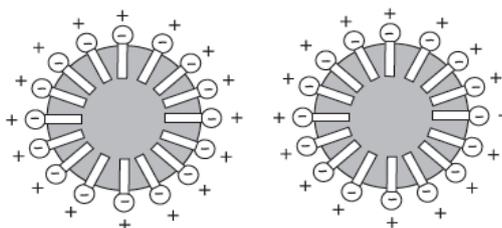


Figura 4 - Emulsão o/a, gotas do líquido mais hidrofóbico estabilizadas por tensoativo aniônico [11].

Essa dupla camada impede que as gotas se aproximem, reduzindo a probabilidade de ocorrer coalescência. A coalescência é um fenômeno que ocorre devido à rutura do filme líquido que envolve as gotas, o que resulta na fusão de gotas mais pequenas em gotas maiores. No caso limite, verifica-se a separação completa da emulsão em duas fases distintas [10].

O exemplo da Figura 4 é também válido para tensoativos catiónicos e anfotéricos. No caso de tensoativos não iónicos a estabilização de uma emulsão ocorre devido ao impedimento estereoquímico das suas moléculas, que apresentam normalmente cadeias muito longas, conforme ilustra a Figura 5 [11].

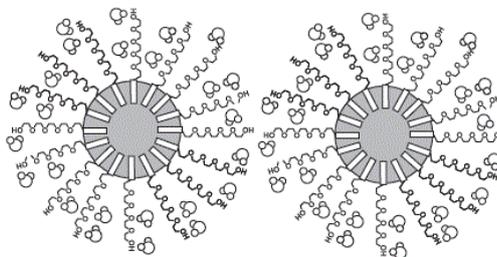


Figura 5 - Emulsão o/a, gotas do líquido mais hidrofóbico estabilizadas por tensoativo não iónico [11].

2.1.2. Suspensão

Numa suspensão, pequenas partículas sólidas encontram-se uniformemente distribuídas no seio de um líquido. Este tipo de processos requer agitação, caso contrário, as partículas mais densas que o líquido tendem a depositar e as partículas menos densas tendem a permanecer à superfície. Partículas extremamente pequenas podem também formar aglomerados que aprisionam ar no interior dos espaços vazios entre as partículas.

Esses aglomerados apresentam normalmente uma densidade relativa baixa comparativamente com a densidade do meio, pelo que são também difíceis de dispersar no líquido. A facilidade com que uma partícula sólida se dispersa numa solução aquosa depende essencialmente da sua afinidade com as moléculas de água. De forma a compreender este conceito, é necessário explicar o termo molhabilidade de um líquido numa superfície sólida [12].

Molhabilidade de um líquido é o termo utilizado para descrever a capacidade de um líquido se manter em contacto com uma superfície sólida resultante das ligações intermoleculares. Compostos com uma elevada tensão superficial tendem a apresentar uma forma esférica em contacto com a superfície sólida, molhando-a pouco [13]. Neste caso, as forças de atração entre as moléculas de água (força de coesão), são mais fortes que as forças de atração entre a água e o sólido (força de adesão), conforme ilustra a alínea a) da Figura 6.

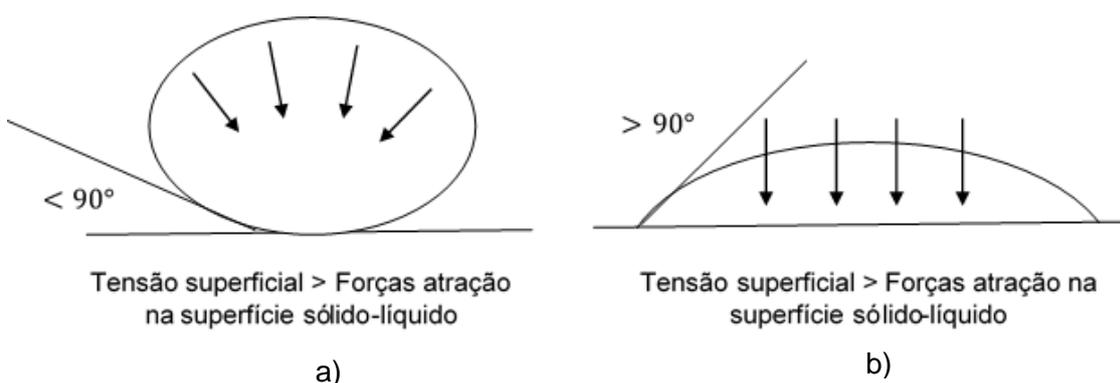


Figura 6 - Molhabilidade de um líquido em contacto com uma superfície sólida.

Deste modo, aplicando o conceito de molhabilidade para o caso de partículas sólidas em contacto com um líquido, por exemplo a água, a facilidade com que um sólido dispersa na água depende da força das ligações intermoleculares que desenvolve com essas moléculas.

A redução da tensão superficial facilita a dispersão de um sólido num líquido. Os tensoativos presentes em solução mantêm as partículas sólidas em suspensão quando termina a agitação. As partículas sólidas em suspensão tendem a colidir ocorrendo fenómenos de floculação, formação de agregados de partículas. Numa solução aquosa contendo partículas sólidas e tensoativo acima da concentração micelar crítica, esses tensoativos deslocam-se até à superfície das partículas, estabilizando-as. As repulsões

eletrostáticas entre partículas com o mesmo sinal de carga, impedem os fenômenos de floculação, mantendo as partículas em suspensão.

Assim, a eficiência de todo o processo depende de inúmeros fatores como as características de molhabilidade do sólido, o tamanho e a forma das partículas, a densidade relativa entre o sólido e o líquido e as fases presentes no sistema como bolhas de ar e líquidos imiscíveis [14].

2.3. Propriedades físicas de um fluido

A densidade e a viscosidade são propriedades físicas de um fluido. A densidade define-se pelo quociente entre massa e o volume desse fluido. O símbolo que representa a densidade é a letra grega ρ e a unidade SI é o kg/m^3 . Esta propriedade depende não só das características do fluido, como também da pressão e temperatura à qual ele se encontra [15]. A viscosidade é uma propriedade que se caracteriza pela resistência de um fluido ao escoamento e define-se pela letra grega η e pela unidade SI Pa·s.

2.3.1. Densidade

A densidade de uma mistura é bastante afetada pela presença de bolhas de ar. A formação de bolhas de ar é contínua em processos que requerem agitação como é o caso de emulsões e suspensões, sendo uma das causas de formação de espuma. Em certos processos industriais, a formação de espuma é indesejável, pois reduz a eficiência de alguns equipamentos e leva à produção de produtos fora de especificação. Normalmente, quanto maior é a velocidade de agitação, maior é formação de espuma. No entanto, a formação de espuma está também relacionada com a presença de tensoativos na mistura. Quando entram bolhas de ar numa solução aquosa contendo tensoativo acima da concentração micelar crítica, esse tensoativo desloca-se para a superfície das bolhas. As bolhas de ar cobertas de tensoativo, apresentam uma densidade muito inferior à densidade da água e rapidamente deslocam-se para a superfície. A superfície da solução também está completamente coberta de tensoativo que repele as bolhas quando estas atingem a superfície, conforme ilustra a Figura 7 [11].

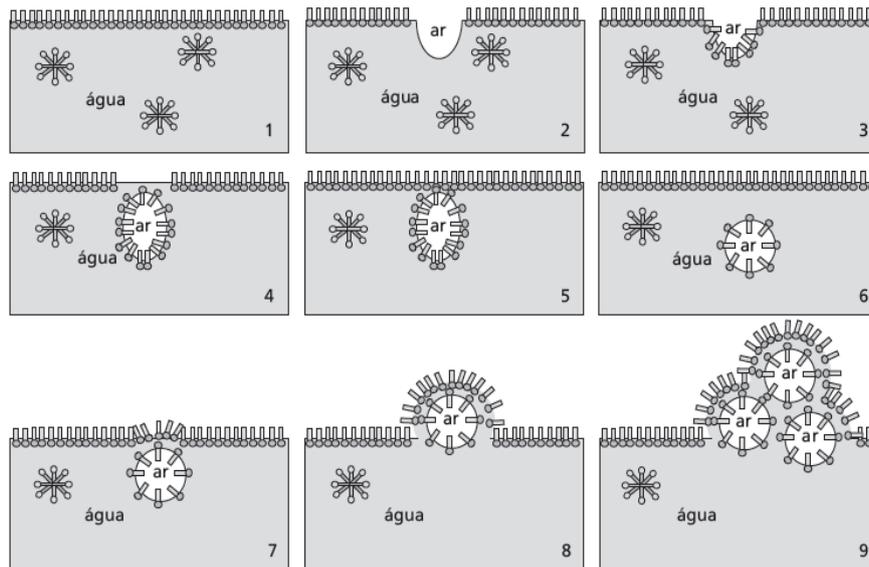


Figura 7 - Sequência de formação de espuma a partir da formação de bolhas de ar numa solução aquosa [11].

A estabilidade da espuma depende principalmente da espessura do filme da bolha e da capacidade do tensoativo impedir que a água desse filme escorra rapidamente, conforme ilustra a Figura 8 [11]. Se a espessura do filme for muito reduzida, este não será capaz de manter o ar dentro da bolha e a espuma acaba por desaparecer [11].

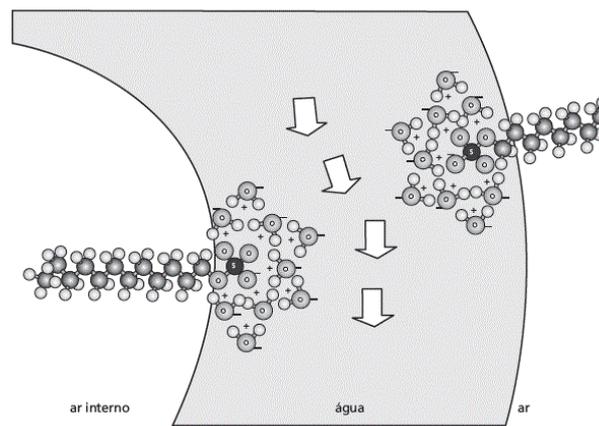


Figura 8 - Representação do filme da bolha. As setas representam o escoamento da água que depende do posicionamento das moléculas de tensoativo [11].

2.3.2. Viscosidade

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação de fluidos e sólidos quando submetidos a uma determinada tensão [16]. A viscosidade é uma propriedade reológica que mede a resistência de um fluido à deformação quando sujeito a uma tensão de corte. O exemplo da Figura 9 permite explicar o conceito de viscosidade. Nessa figura, duas placas paralelas encontram-se separadas por uma distância h , uma força F é aplicada na placa superior movendo-a a uma velocidade V , enquanto que a placa inferior se encontra fixa [15].

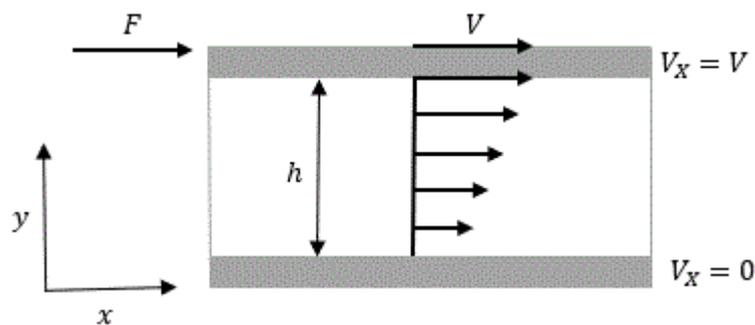


Figura 9 - Comportamento de um fluido entre duas placas paralelas.

Um fluido contido entre essas duas placas move-se com a mesma velocidade V quando em contacto com a placa superior e tem uma velocidade nula quando em contacto com a placa inferior. A força F origina uma outra de resistência ao movimento devido a forças de adesão entre a placa e o fluido e forças de coesão entre camadas de fluido gerando um gradiente de velocidade (dV/dy) também designado de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$. Assim, quanto maior a viscosidade do fluido, maior a resistência ao movimento, ou seja, este move-se entre as duas placas a uma velocidade inferior.

Um fluido pode designar-se de newtoniano ou não newtoniano dependendo do seu comportamento quando submetido a uma tensão de corte, τ , sendo que, neste exemplo concreto, a tensão de corte define-se pelo quociente entre a força aplicada e a área da placa. A lei de Newton da viscosidade descreve uma relação linear entre a tensão de corte e a taxa de deformação, sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade do fluido, conforme ilustra a Equação 2.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2)$$

Num sistema com agitação, a taxa de deformação é diretamente proporcional à velocidade de rotação do agitador, N , sendo k_s a constante de proporcionalidade, como demonstra a Equação 3.

$$\dot{\gamma} = k_s N \quad (3)$$

Todos os fluidos que seguem este comportamento denominam-se de newtonianos, onde a viscosidade depende apenas da temperatura. Assim, a uma determinada temperatura, estes fluidos apresentam apenas um valor de viscosidade, conforme se observa pela Figura 10 [17].

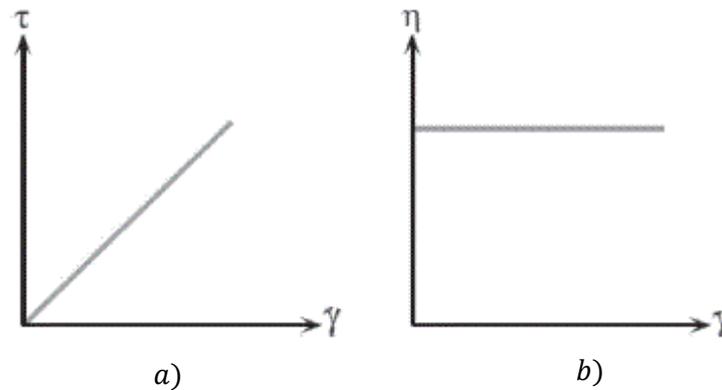


Figura 10 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos newtonianos [17].

Os fluidos que não obedecem a esta regra de linearidade entre a tensão de corte e a taxa de deformação designam-se por fluidos não newtonianos. Existem dois tipos de fluidos não newtonianos cuja viscosidade dependente não só da temperatura, mas também da taxa de deformação, designados por fluidos pseudoplásticos e dilatantes. A Equação 4, denominada de Ostwald-de Waele, ou frequentemente designada de *power law*, traduz a relação entre a tensão de corte e a taxa de deformação para este tipo de fluidos, sendo que K é designado de índice de consistência do fluxo e n é o índice de comportamento do fluxo [18].

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

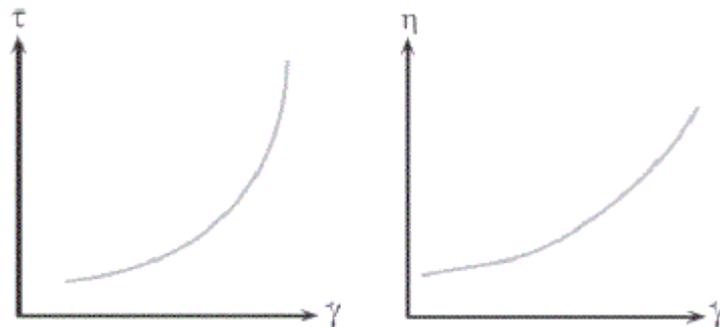


Figura 11 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos dilatantes [17].

A viscosidade dos fluidos dilatantes aumenta com a taxa de deformação, conforme ilustra a Figura 11 [17]. Pelo contrário, a viscosidade dos fluidos pseudoplásticos diminui com o aumento da taxa de deformação, conforme ilustra a Figura 12 [17].

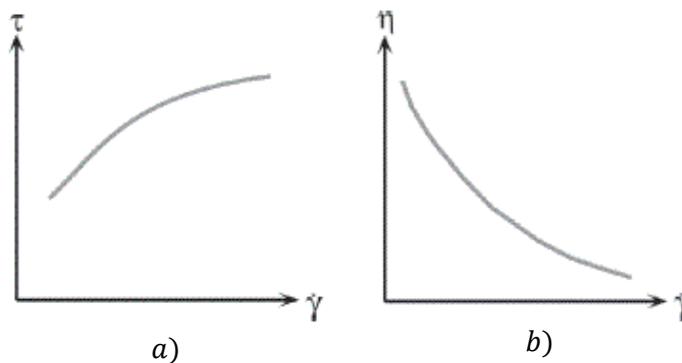


Figura 12 - Tensão de corte (Pa) em função da taxa de deformação (1/s) (a) e viscosidade do fluido (Pa/s) em função da taxa de deformação (1/s) (b) para fluidos pseudoplásticos [17].

2.4. Tanques com agitação

Emulsões e suspensões são normalmente produzidas em tanques com agitação. Uma representação convencional de um tanque com agitação encontra-se ilustrada na Figura 13 [19].

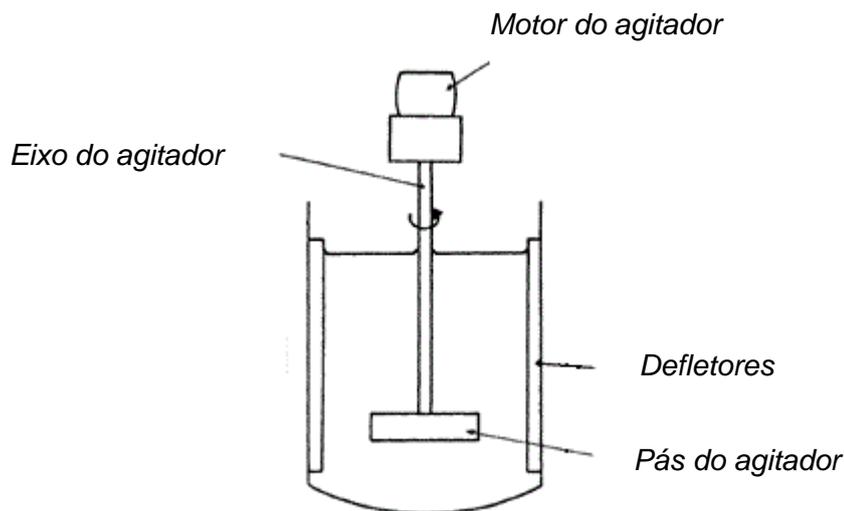


Figura 13 - Representação convencional de um tanque com agitação de base cônica [19].

Um tanque apresenta, normalmente, a forma de um cilindro vertical, cuja base pode ser reta, redonda ou cônica [18]. A base do tanque é um fator crítico principalmente para processos com partículas sólidas em suspensão. Nos tanques de base reta, os sólidos em suspensão tendem a acumular-se nos cantos entre a base e a parede do tanque. Nos tanques de base redonda os sólidos acumulam-se abaixo do agitador ou no centro do tanque. No entanto, tanques de base redonda são normalmente preferenciais para este tipo de processos, uma vez que a velocidade mínima necessária para manter em suspensão todas as partículas depositadas no fundo do tanque tende a ser mais baixa. Os tanques de base cônica são absolutamente desaconselháveis para este tipo de processos, já que os sólidos se depositam no fundo do cone. Neste caso, é necessária uma agitação muito forte para promover a suspensão das partículas. Este problema pode ser minimizado diminuindo a distância da pá do agitador mais próxima do fundo do tanque, contudo tem de se assegurar que as restantes pás do agitador promovem uma agitação adequada da mistura na superfície. Os tanques de base cônica são, no entanto, aqueles cujo vazamento é mais facilitado [20].

Em certas condições pode ser aconselhável a instalação de defletores junto às paredes do tanque, de modo a prevenir a formação de vórtice, principalmente em líquidos pouco viscosos. O vórtice consiste no movimento circular da mistura em redor do eixo do agitador, pelo que, em certos processos, a formação de vórtice dificulta a mistura, o que diminui a eficiência de agitação. No entanto, em processos que requerem a suspensão de

sólidos à superfície o vórtice é vantajoso uma vez que obriga essas partículas a dispersarem no líquido [21].

Os agitadores são classificados de acordo com o regime de escoamento do fluido, sendo o seu diâmetro e características geométricas os responsáveis pela caracterização do fluxo gerado e a capacidade de mistura. No mercado estão disponíveis centenas de agitadores diferentes, pelo que a seleção do agitador deve ser feita consoante as exigências do processo e as propriedades físicas do fluido [20].

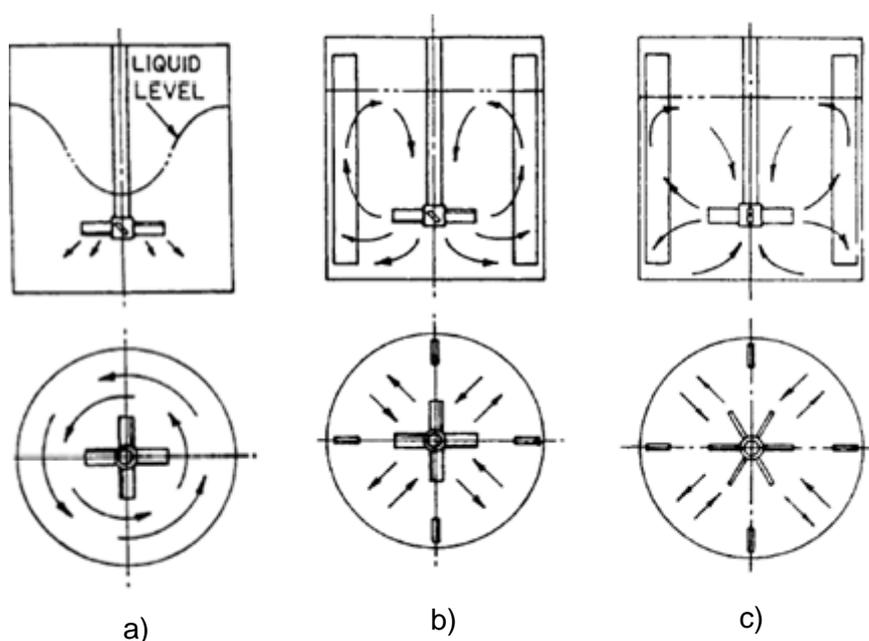


Figura 14 - Movimento do fluido característico de um fluxo tangencial a), axial b) e radial c) [21].

Os diferentes tipos de fluxo (tangencial, radial e axial) encontram-se ilustrados na Figura 14 [21]. Os agitadores de fluxo tangencial são os responsáveis pela formação de vórtice no tanque, ou seja, o fluido movimenta-se em redor do eixo do agitador. Os agitadores de fluxo axial induzem correntes paralelas ao eixo do agitador impulsionando o fluido para o fundo do tanque. Os agitadores de fluxo radial originam correntes perpendiculares ao eixo do agitador impulsionando o fluido do centro para as paredes do tanque [22].

2.4.1. Agitadores

Os agitadores são classificados de acordo com o regime de escoamento do fluido no tanque, o que depende da viscosidade desse fluido. O regime de escoamento de um fluido

num tanque com agitação pode designar-se de laminar, de transição ou turbulento. O regime laminar está normalmente associado a fluidos de elevada viscosidade. Neste regime, o movimento do fluido é extremamente ordenado, movendo-se a uma velocidade constante e em camadas adjacentes sem que ocorra trocas de massa de fluido entre camadas. Por outro lado, em regime turbulento o movimento do fluido é extremamente desordenado e aleatório, este é caracterizado pela presença de turbilhões [23].

O número adimensional de Reynolds permite determinar qual o regime de escoamento de um fluido. Para tanques com agitação este número é diretamente proporcional à densidade do fluido (ρ), à velocidade de rotação do agitador (N), ao diâmetro do agitador ao quadrado (D^2) e inversamente proporcional à viscosidade do fluido (η), conforme ilustra a Equação 5.

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\eta} \quad (5)$$

Assim, o regime de escoamento de um fluido num tanque com agitação é considerado laminar quando o número de Reynolds é inferior a 10, turbulento quando é superior a 10 000 e de transição quando está compreendido entre 10 e 10 000 [20].

Os agitadores do tipo âncora e helicoidal, ilustrados na Figura 15 [20], são normalmente utilizados em fluidos de elevada viscosidade, cujo regime de escoamento característico é o laminar, possuindo um diâmetro muito próximo do diâmetro do tanque. O fluxo tangencial do fluido no tanque é o característico para este tipo de agitadores.

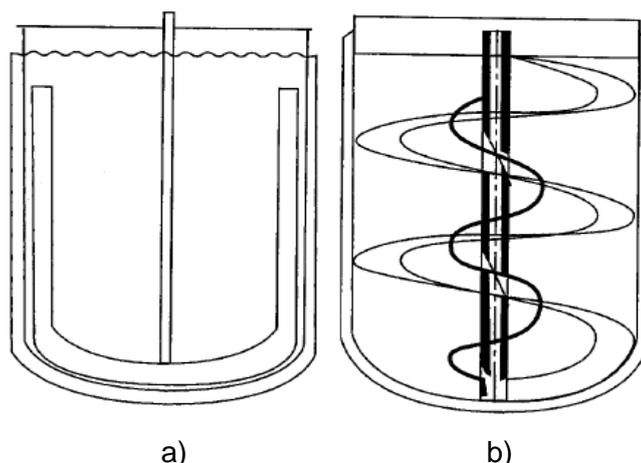


Figura 15 - Agitadores para fluidos de elevada viscosidade; a) agitador do tipo âncora e b) agitador do tipo helicoidal [20].

Os agitadores ilustrados na Figura 16 [24] são utilizados em fluidos de baixa viscosidade cujo regime de escoamento característico é o turbulento. Estes agitadores apresentam um diâmetro pequeno em relação ao diâmetro do tanque, uma vez que geram uma elevada quantidade de movimento no fluido.

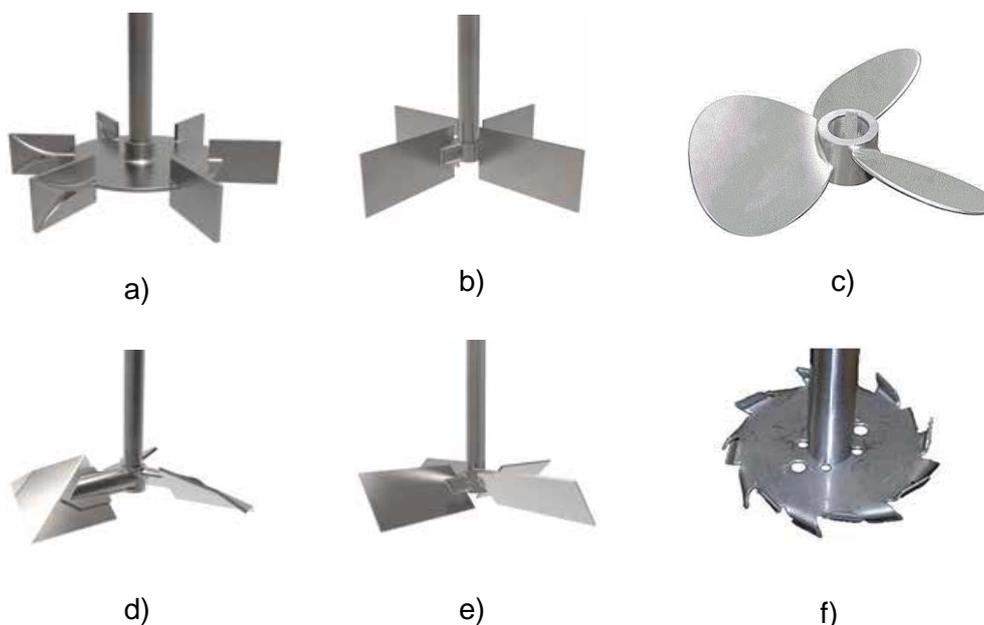


Figura 16 - Agitadores para fluidos de baixa a média viscosidade; a) agitador de disco tipo Rushton; b) agitador de pás retas, c) agitador de hélice marinha; d) agitador do tipo hydrofoil; e) agitador de pás inclinadas e f) agitador de disco tipo Cowles [24].

Os agitadores de disco tipo Rushton e os agitadores de pás retas induzem no fluido um fluxo radial, estes são normalmente utilizados em dispersões gás-líquido e líquido-líquido devido à sua capacidade dispersiva. Os agitadores de hélice marinha e os agitadores do tipo Hydrofoil induzem no fluido um fluxo axial, sendo aplicados na maioria dos processos que requerem uma distribuição uniforme do fluxo dentro do tanque, tais como suspensões e misturas de líquidos miscíveis. No entanto, os agitadores do tipo Hydrofoil são mais recentes e, por isso, mais leves, baratos e fáceis de montar que os agitadores de hélice marinha. Os agitadores de pás inclinadas induzem os dois tipos de fluxo axial e radial. A distribuição entre os dois tipos de fluxo pode ser assegurada através da razão entre o diâmetro do agitador e o diâmetro do tanque. As pás podem apresentar diferentes ângulos de inclinação, contudo o mais comum é 45 graus. Os agitadores de disco tipo Cowles apresentam lâminas com pontas viradas alternadamente para cima e para baixo. Estes agitadores operam a uma elevada velocidade e o principal objetivo é aplicar no fluido uma elevada tensão de corte de forma a garantir a redução do tamanho

das partículas ou a desaglomeração de pós que são adicionados à mistura sem prévia hidratação [24].

A geometria e a posição do agitador no tanque, assim como o número e localização das pás influenciam a qualidade de agitação do fluido [4]. Deste modo, deve-se estudar previamente o fluxo da mistura no tanque, verificar a existência de zonas estagnadas e formação de vórtice de forma a escolher o agitador mais adequado para o processo [14].

2.4.2. Tanques para emulsões

Vários tipos de agitadores podem ser utilizados de modo a produzir uma emulsão, a escolha do agitador mais adequado para o processo depende do tipo de emulsão que se pretende produzir, nomeadamente do tamanho da gota, o que está diretamente relacionado com o tipo e intensidade de fluxo gerado, assim como das propriedades físicas de ambas as fases [8].

Neste tipo de processos opta-se, normalmente, por agitadores capazes de gerar os dois tipos de fluxo, radial e axial, como os agitadores de pás inclinadas [25]. Agitadores de fluxo radial têm uma elevada capacidade dispersiva, pelo que são ideais para a formação da gota. Já os agitadores de fluxo axial garantem o movimento topo-fundo da mistura, ideal para prevenir a coalescência das gotas e garantir a distribuição uniforme destas pelo tanque. Os agitadores de disco tipo Rushton são também bastante utilizados em tanques equipados com defletores. A elevada capacidade dispersiva deste tipo de agitadores em conjunto com o fluxo axial gerado pelos defletores assegura o seu bom desempenho. No final do processo, utilizam-se frequentemente homogeneizadores de forma a diminuir o tamanho das gotas [8].

2.4.3. Tanques para suspensões

Numa suspensão vários fatores podem determinar a eficiência do processo e a qualidade do produto final. A geometria do tanque e do agitador, o número e a posição das pás do agitador dentro do tanque são fatores que devem ser previamente estudados antes da instalação do equipamento de mistura.

O processo pode ser dividido em três etapas. O primeiro objetivo é garantir que as partículas ou aglomerados de partículas, que se encontram à superfície ou depositadas no fundo do tanque, dispersem na fase líquida. Para tal, é necessário garantir uma agitação eficiente evitando zonas de estagnação no tanque. O segundo objetivo do processo é reduzir o tamanho dos aglomerados que já se encontram em suspensão através de uma forte agitação, de modo a diminuir a distribuição do tamanho de partículas e aumentar a

estabilidade da suspensão [26]. Após a separação e distribuição uniforme das partículas no tanque, o terceiro objetivo do processo é prevenir a floculação, de forma a que a suspensão se mantenha estável.

Na primeira etapa do processo, os agitadores que induzem um movimento axial da mistura no tanque são os mais eficientes para este tipo de processos. Estes tipos de agitadores geram no tanque um movimento topo-fundo da mistura que permite a suspensão tanto das partículas que estão à superfície como das partículas que se encontram depositadas. Neste tipo de processos, uma das pás do agitador deve ficar o mais próximo possível do fundo do tanque de forma a promover a ascensão das partículas depositadas no mesmo. Após a incorporação dos aglomerados na fase líquida, os agitadores de disco do tipo Cowles são bastante eficientes ao promover a desaglomeração. Dependendo do tipo de partículas, pode ser necessária a utilização de outros equipamentos como homogeneizadores, de forma a quebrar as partículas, reduzindo o seu tamanho [27].

3. Método de amostragem

Neste trabalho decidiu-se recolher amostras dos tanques de armazenamento SA, SB e SC, responsáveis apenas por armazenar o produto ativo de espumas de cabelo após a sua formulação nos tanques de produção.

Os tanques de armazenamento SA e SB são exatamente iguais, têm uma altura aproximada de 3,39 m e um diâmetro de 2,2 m, o que equivale a uma capacidade de 10 m³. Estes tanques possuem um agitador de três pás retas com um diâmetro de 1,3 m. As pás do agitador encontram-se separadas por uma distância de 1 m. O tanque de armazenamento SC é semelhante aos anteriores, no sentido em que possui exatamente as mesmas dimensões e um agitador com o mesmo número de pás. No entanto, o tipo de pás do agitador e a sua posição no tanque é diferente. As pás do agitador do tanque SC têm um diâmetro de 1 m, uma inclinação de 45° e encontram-se separadas por uma distância de 1,05 m.

O método de amostragem consistiu em recolher três amostras do topo do tanque, uma perto do eixo do agitador, uma perto da parede do tanque e outra entre estes dois pontos, assim como, uma amostra no fundo do mesmo, tendo como objetivo medir a densidade e a viscosidade de cada uma das amostras recolhidas. Definiu-se, também, retirar um aerossol contendo já o produto ativo e o gás, de forma a atuar e verificar a estabilidade da espuma de cabelo, método indicativo de uma boa agitação.

3.1. Medição da densidade

O picnómetro representado na Figura 17 foi o utilizado para medir a densidade das amostras recolhidas.



Figura 17 - Picnómetro de 50 mL de volume.

Para tal, começa-se por pesar o picnómetro vazio com a tampa e tara-se a balança. Em seguida, enche-se o picnómetro até à borda com o produto, de modo a que o excesso transborde pelo orifício presente na tampa. Antes de pesar o picnómetro cheio, deve-se limpar e secar o exterior. No final, divide-se a massa obtida de produto pelo volume do picnómetro, conforme o registado no certificado de calibração. O picnómetro utilizado tem um volume de 50 mL.

3.2. Medição da viscosidade

O viscosímetro da marca Brookfield e modelo DV2T, Figura 18 [28], foi o equipamento utilizado para efetuar as medições de viscosidade das amostras recolhidas.



Figura 18 - Viscosímetro Brookfield DV2T, [28].

Este viscosímetro mede a força necessária para rodar uma agulha que se encontra submersa no líquido ao qual se pretende medir a viscosidade. A essa força aplicada no eixo de rotação da agulha designa-se de binário. Este aparelho mede o binário em percentagem, uma vez que tem como referência a viscosidade máxima que essa agulha consegue medir à velocidade de rotação escolhida [29]. Existem diversos tipos de agulhas com diferentes formatos. Na Figura 18 [28], o viscosímetro apresenta uma agulha do tipo LV caracterizada pela sua forma cilíndrica. No entanto, neste trabalho as agulhas do tipo RV foram as utilizadas para medir a viscosidade das amostras. O viscosímetro Brookfield DV2T está equipado com um total de sete agulhas do tipo RV, cada uma delas identificada com um número, conforme ilustra a Figura 19 [30].

O equipamento foi devidamente calibrado no dia 6 de fevereiro por um representante da Soquímica e manuseado de acordo com o manual de instruções [31], de forma a garantir resultados fiáveis. Assim sendo, no início de cada medição verificou-se pela bolha niveladora, Figura 18, se o equipamento estava devidamente nivelado. Em todas as medições utilizou-se sempre o mesmo recipiente, um copo de vidro de 600 mL, e aproximadamente o mesmo volume de amostra.

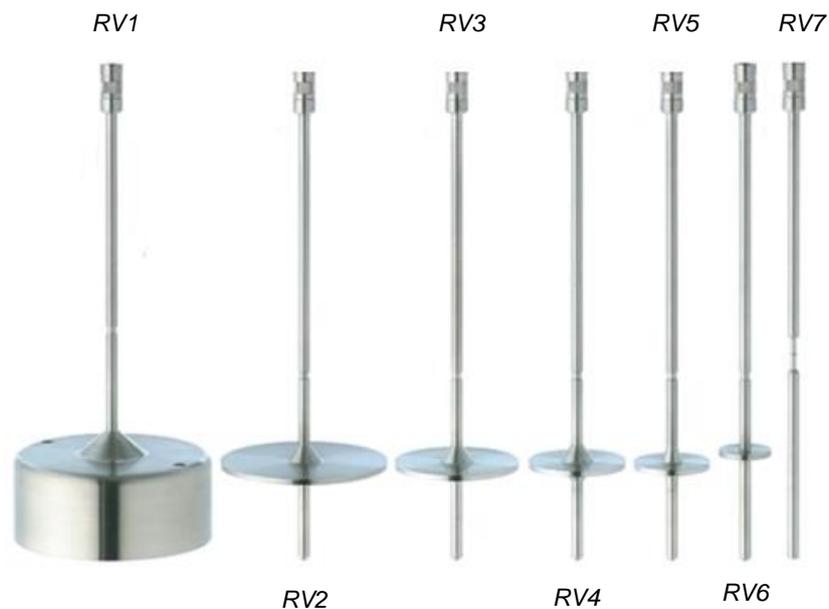


Figura 19 - Conjunto de sete agulhas do tipo RV disponíveis com o viscosímetro Brookfield DV2T [30].

A viscosidade dos produtos a analisar neste trabalho não se encontra especificada na ficha técnica, pelo que no início realizou-se um estudo preliminar de forma a determinar a melhor agulha e velocidade de rotação para medir a viscosidade de cada amostra. Esse estudo preliminar consistiu num método de tentativa e erro com base em regras básicas sobre o correto manuseamento do equipamento. O viscosímetro Brookfield recomenda que em cada medição o binário deve estar sempre compreendido entre 10 % e 100 %. Assim, quando o binário excede os 100 %, deve-se reduzir a velocidade de rotação ou utilizar uma agulha com um tamanho inferior. Pelo contrário, quando o binário obtido é inferior a 10 %, deve-se aumentar a velocidade de rotação ou utilizar uma agulha com um tamanho superior. Várias combinações de tamanho de agulha com velocidade de rotação podem apresentar resultados satisfatórios que cumpram com o intervalo. Todas essas combinações são aceitáveis, apenas se tem de garantir que todas as medições são efetuadas com o mesmo tamanho de agulha, velocidade de rotação e temperatura [29]. Caso contrário, os resultados obtidos não podem ser comparáveis. A Brookfield também recomenda que o ideal para a medição da viscosidade de uma amostra é escolher uma velocidade de rotação proporcional a uma leitura do binário de 50 % a 80 %, no entanto o mais importante é que os valores de viscosidade medidos estejam dentro do intervalo de 10 % a 100 % [30].

3.3. Método de estabilidade da espuma

Este parâmetro permite avaliar a qualidade do processo de mistura, uma vez que se analisam as características e desempenho do produto final. O método consiste em colocar um aerossol num banho termostático a 20 °C. Após atingir o equilíbrio térmico, o aerossol é agitado 10 vezes e o produto é atuado numa superfície limpa e seca até obter uma porção com um diâmetro de aproximadamente 5 a 8 cm. É tirada uma fotografia da espuma logo após se atuar o produto e passado aproximadamente 60 segundos, de forma a avaliar visualmente a qualidade da espuma.

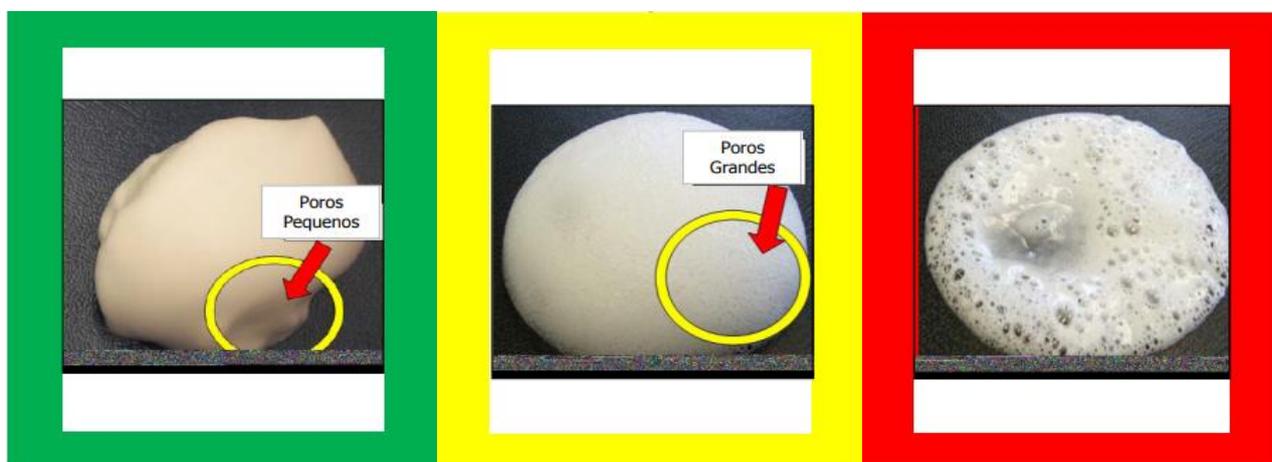


Figura 20 - Método visual utilizado para determinar a estabilidade de uma espuma. A fotografia a verde significa que a espuma é aceite, a fotografia a amarelo significa que a espuma é marginal e a fotografia a vermelho significa que a espuma não é aceite.

O critério de avaliação consiste numa análise comparativa da Figura 20 com as fotografias tiradas à espuma. Esta é considerada estável, figura a verde, se permanecer sem fase líquida na superfície após os 60 segundos e não colapsar mesmo em contacto com a mão. É considerada marginal, figura a amarelo, se, após os 60 segundos, apresentar apenas uma pequena quantidade de fase líquida e não colapsar em contacto com a mão. Se a espuma abater em menos de 60 segundos, esta é considerada não estável, figura a vermelho.

3.3.1. Densidade da espuma

Um outro estudo, complementar ao anterior, foi realizado de forma a avaliar a qualidade da espuma. Esse método consistiu em medir a densidade da espuma de cada aerossol, seguindo um procedimento semelhante ao descrito na secção 3.1. Para cada

aerossol, foram realizados três ensaios de onde se obteve uma densidade média. De forma a comparar essas médias realizou-se uma análise de variância (ANOVA). A ANOVA é um método estatístico que permite verificar se as médias obtidas são iguais ou se existe pelo menos uma que é significativamente diferente das restantes. Este método parte do pressuposto que a hipótese nula (H_0) é verdadeira, ou seja, que as médias obtidas são todas iguais, Equação 6, e o que pretende é testar a validade desta afirmação.

$$H_0: \bar{\rho}_1 = \bar{\rho}_2 = \bar{\rho}_3 = \bar{\rho}_4 = \bar{\rho} \quad (6)$$

Caso os dados estatísticos provem que a afirmação é falsa, a hipótese nula é rejeitada e aceita-se a hipótese alternativa (H_1) que afirma que, pelo menos uma média é significativamente diferente das restantes, Equação 7.

$$H_1: \bar{\rho}_i \neq \bar{\rho}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \text{ aerossóis} \quad (7)$$

O Microsoft Office Excel é uma ferramenta muito utilizada para realizar análises de variância. Na opção Análise de Dados é possível gerar uma tabela ANOVA onde se obtém um valor p associado à distribuição t de Student. Caso esse valor p seja inferior ao nível de significância escolhido (α), rejeita-se a hipótese nula e prova-se que, pelo menos, uma média é significativamente diferente das restantes. No entanto, é impossível determinar com este teste qual das médias é significativamente diferente das restantes. Deste modo, foi necessário utilizar o método da diferença menos significativa de Fisher (LSD), de forma a identificar quais os pares de médias são significativamente diferentes entre si. Para tal, é necessário começar por determinar os graus de liberdade (GL) da experiência subtraindo o número total de ensaios (Y) pelo número de grupos em análise (k), neste caso, o número de aerossóis, conforme representado na Equação 8.

$$GL = Y - k \quad (8)$$

Seguidamente, pela Equação 9, calcula-se o erro quadrático médio (MSE), onde (y) é o número ensaios por grupo e (s^2) a variância das amostras.

$$MSE = \frac{(y - 1) \times s_1^2 + (y - 1) \times s_2^2 + (y - 1) \times s_3^2 + \dots + (y - 1) \times s_k^2}{(y - 1) \times k} \quad (9)$$

Finalmente, pela Equação 10, determina-se a diferença menos significativa de Fisher, onde o valor de t é obtido através de uma tabela da distribuição t de Student.

$$LSD = t_{(GL,\alpha)} \times \sqrt{MSE \times \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y}\right)} \quad (10)$$

De forma a determinar qual o grupo de médias é significativamente diferente dos restantes, começa-se por calcular a diferença de médias entre grupos e compara-se esse valor com o obtido na Equação 10. Caso esse valor seja inferior à diferença de médias, significa que as médias desses grupos são significativamente diferentes.

4. Tratamento de dados

Neste trabalho pretende-se determinar quais são os fatores que mais influenciam a qualidade do produto final, de forma a otimizar a eficiência do processo de mistura.

Os fatores a otimizar neste trabalho são a velocidade e o tempo de agitação nos tanques de armazenamento. A velocidade e o tempo que um tanque de armazenamento deve agitar o produto ativo antes de iniciar o enchimento na linha de produção, encontra-se definido nas fichas técnicas do produto acabado. O que se pretende é variar essas características de agitação entre um valor máximo e um valor mínimo, de forma a estudar a influência que essas variações da velocidade e tempo de agitação têm nas características físicas do produto ativo, viscosidade e densidade, e na qualidade da espuma do produto acabado.

4.1. Planeamento Fatorial 2^4

Para o estudo anteriormente referido foi utilizado um planeamento experimental que, com um número reduzido de experiências, permite avaliar a importância de cada um dos fatores e respetivas interações nas propriedades estudadas.

Neste caso, realizou-se um planeamento experimental a dois níveis, máximo e mínimo, e quatro fatores a que corresponde a um total de dezasseis (2^4) experiências para cada produto ativo, conforme pode ser observado pela Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento experimental de quatro fatores a dois níveis.

Experiência	X ₁	X ₂	N	T	Combinações
1	-	-	-	-	
2	+	-	-	-	X ₁
3	-	+	-	-	X ₂
4	+	+	-	-	X ₁ X ₂
5	-	-	+	-	N
6	+	-	+	-	X ₁ N
7	-	+	+	-	X ₂ N
8	+	+	+	-	X ₁ X ₂ N
9	-	-	-	+	T
10	+	-	-	+	X ₁ T
11	-	+	-	+	X ₂ T
12	+	+	-	+	X ₁ X ₂ T
13	-	-	+	+	NT
14	+	-	+	+	X ₁ NT
15	-	+	+	+	X ₂ NT
16	+	+	+	+	X ₁ X ₂ NT

O planejamento fatorial é a dois níveis, uma vez que se variaram as características de agitação, nomeadamente o tempo e a velocidade, entre um valor máximo e mínimo do especificado. O sinal negativo (-) representa o nível mínimo e o sinal positivo (+) o nível máximo. O planejamento experimental é a quatro fatores, uma vez que os fatores considerados foram a velocidade de agitação, o tempo de agitação e a posição de recolha das amostras. Em cada experiência recolheram-se do tanque de armazenamento um total de quatro amostras, de forma a verificar se o local de recolha da amostra tem influência nos valores obtidos de viscosidade e densidade do produto. Uma das amostras foi recolhida do fundo do tanque e as outras três do topo do tanque: uma delas perto do eixo do agitador, outra da parede do tanque e a outra entre esses dois pontos. Assim, o terceiro fator considerado, o local onde se recolheu a amostra no tanque, tem hipoteticamente quatro níveis. De forma a aplicar no processo um planejamento fatorial a dois níveis, dividiu-se esse terceiro fator em dois, atribuindo a nomenclatura de X₁ e X₂. As combinações negativas e positivas entre X₁ e X₂ permitem identificar o local do tanque onde a amostra foi recolhida: ambos X₁X₂ negativos a amostra foi recolhida no topo do tanque perto do eixo agitador; X₁ positivo e X₂ negativo a amostra foi recolhida entre o eixo do agitador e a parede do tanque; X₁ negativo e X₂ positivo a amostra foi recolhida perto da parede do tanque e ambos X₁ e X₂ positivos a amostra foi recolhida do fundo do tanque. A nomenclatura N e T foi a atribuída para representar os fatores velocidade e tempo de agitação, respetivamente. Assim, na Tabela 1, a nomenclatura NT representa a interação velocidade e tempo de agitação; NTX₁ e NTX₂ a interação velocidade e tempo de agitação com posição; NX₁, NX₂ e NX₁X₂ a interação velocidade de agitação e posição e TX₁, TX₂ e

TX_1X_2 a interação tempo de agitação e posição. Assim, além de se estudar a influência de cada um dos fatores, estuda-se, também, a influência das interações dos diversos fatores nas propriedades físicas do produto ativo.

Uma representação típica de um planejamento fatorial 2^4 encontra-se ilustrado pela Figura 21.

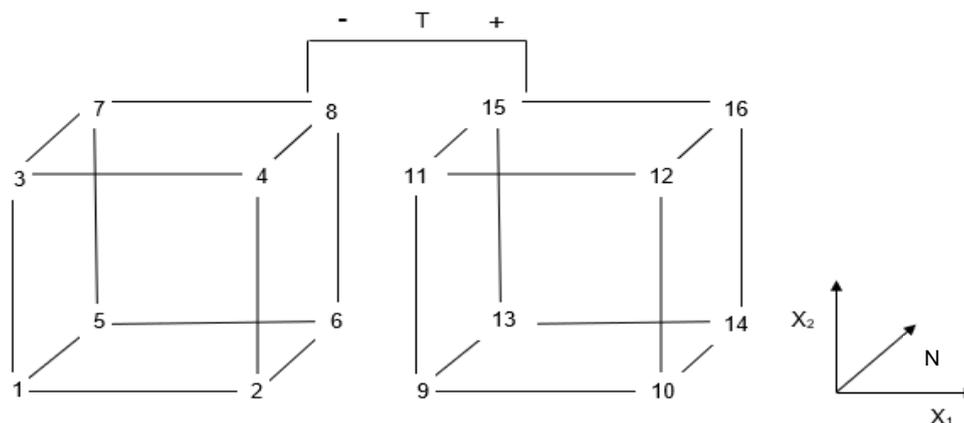


Figura 21 - Cubos representativos do planejamento fatorial a dois níveis e quatro fatores. Os eixos do cubo representam um fator.

Cada eixo dos dois cubos representa um fator do processo, o eixo vertical representa o fator X_2 , o eixo horizontal o fator X_1 e o eixo da diagonal o fator N . Cada vértice do cubo representa a resposta do sistema numa experiência. Assim sendo, são necessários dois cubos para representarem o total das 16 experiências. No cubo do lado esquerdo os números de 1 a 8 representam a viscosidade ou a densidade do produto ativo para as experiências em que o fator tempo era mínimo. Já no cubo do lado direito os números de 9 a 16 representam a viscosidade ou densidade do produto ativo para as experiências em que o fator tempo era máximo [32].

De maneira a estimar o efeito que um determinado fator tem na resposta do sistema, é necessário procurar o par de experiências cujo fator variou do valor máximo para o valor mínimo, mantendo os outros fatores constantes. Assim, tendo como referência o fator T , tempo de agitação, os pares correspondem às respostas (R_1, R_9) ; (R_2, R_{10}) ; (R_5, R_{13}) ; (R_6, R_{14}) ; (R_3, R_{11}) ; (R_4, R_{12}) ; (R_7, R_{15}) e (R_8, R_{16}) . O efeito global do fator T na resposta do sistema, é calculado a partir da média dos efeitos dos oito pares, conforme traduz a Equação 11.

$$Efeito_T = \frac{(R_9 - R_1) + (R_{10} - R_2) + (R_{13} - R_5) + (R_{14} - R_6) + (R_{11} - R_3) + (R_{12} - R_4) + (R_{15} - R_7) + (R_{16} - R_8)}{8} \quad (11)$$

O valor obtido significa que, aumentando o fator T do nível mínimo para o nível máximo, a resposta do sistema aumenta ou diminui esse valor, caso seja positivo ou negativo, respetivamente [33]. O efeito dos restantes fatores pode ser estimado seguindo o raciocínio utilizado na determinação da Equação 11. No entanto, neste trabalho o método de Yates foi o utilizado, uma vez que é necessário estimar o efeito da interação desses fatores nas propriedades físicas do sistema [34]. Na Tabela B_1 presente no Apêndice B, apresenta-se a matriz do planeamento experimental em estudo, como propõem esse método. De forma a estimar cada efeito multiplica-se a coluna de cada fator e interação de fatores pela resposta do sistema. A Equação 12, demonstra esse cálculo para o fator T.

$$Efeito_T = \frac{-R_1 - R_2 - R_3 - R_4 - R_5 - R_6 - R_7 - R_8 + R_9 + R_{10} + R_{11} + R_{12} + R_{13} + R_{14} + R_{15} + R_{16}}{8} \quad (12)$$

4.2. Gráficos de probabilidade normal

Os gráficos de probabilidade normal são utilizados quando se realiza um planeamento fatorial de forma a avaliar a significância dos efeitos. Num gráfico de probabilidade normal, um efeito significativo na resposta do sistema é identificado como sendo aquele ponto que se distancia mais acentuadamente da reta pela qual os outros pontos se ajustam. Os gráficos de probabilidade normal podem ser obtidos diretamente a partir da função *probplot* do MATLAB [35]. O eixo vertical do gráfico (y) representa a probabilidade dos efeitos entre 0 e 1, e o eixo horizontal (x) representa a estimativa dos efeitos calculados conforme descrito na secção 4.1 [36].

5. Análise e Discussão de Resultados

A temperatura das amostras foi controlada num banho termostático a 20 °C antes de se efetuar as medições de viscosidade e densidade dos produtos em estudo. Na Tabela A_1 e Tabela A_2 do Apêndice A encontram-se as temperaturas do Produto A e Produto B, respetivamente, no momento dessas medições. Assim como, informações relativas ao dia e tanque de armazenamento de onde as amostras foram recolhidas, bem como, do volume e massa do produto no tanque.

5.1. Estudo preliminar relativo à medição da viscosidade

Baseado nos critérios de medição do viscosímetro utilizado, realizou-se um estudo preliminar de forma a determinar qual o tipo de agulha e velocidade de rotação mais adequados para medir a viscosidade dos Produtos A e B. Para ambos os produtos foi selecionada a agulha RV2 a 70 rpm, uma vez que o binário obtido na primeira amostra foi superior a 50 %. Medir a viscosidade a um binário superior a 50 % é o mais aconselhável uma vez que é o valor intermédio entre o intervalo exigido de 10 % a 100 % [37]. Os valores obtidos de viscosidade dos produtos A e B para as várias combinações de agulhas e velocidades de rotação encontram-se na Tabela 2 e Tabela 3, respetivamente.

Tabela 2 - Valores obtidos para a viscosidade (cP) do Produto A.

Amostra	Tipo de agulha	N (rpm)	Binário (%)	Temperatura (°C)	η (cP)
Topo agitador	RV2	40	15,8	20,7	158,0
		50	21,7	20,7	173,6
		60	25,6	20,7	170,7
		70	28,6	20,7	163,4
		80	31,3	20,7	156,5
		90	33,7	20,7	149,8
	100	36,9	20,6	147,6	
	RV1	20	74,8	20,7	374,0
Topo centro	RV2	40	38,7	20,8	387,0
		60	47,8	20,8	318,7
		70	51,7	19,5	295,4
	RV1	20	96,2	20,8	481,0
Topo parede	RV2	70	52,4	20,6	299,4
Fundo	RV2	70	49,0	20,6	280,0

Tabela 3 - Valores obtidos para a viscosidade (cP) do Produto B.

Amostra	Tipo de agulha	N (rpm)	Binário (%)	Temperatura (°C)	η (cP)
Topo agitador	RV2	60	52,7	21,1	351,3
		70	64,6	21,2	369,1
Topo centro	RV2	60	54,6	21,1	364,0
		70	66,1	21,2	377,1
Topo parede	RV2	60	53,3	20,9	355,3
		70	65,2	20,9	372,6
Fundo	RV2	40	22,0	21,3	220,0
		50	33,2	21,2	265,6
		60	44,5	21,1	296,7
		70	56,0	21,0	320,0
		80	66,8	20,9	334,0
		90	77,4	20,9	344,0
		100	88,1	20,9	352,4
	RV1	20	62,0	21,4	310,0

5.2. Resultados do planeamento fatorial

5.2.1. Produto A

O Produto A, conforme está especificado na ficha técnica de produto acabado, deve agitar durante 1 min a 40 rpm e, em seguida, agitar durante 20 min a 25 rpm. Durante o enchimento, o tanque de armazenamento mantém a agitação de 25 rpm. De forma a realizar o planeamento experimental a dois níveis, foi necessário escolher para cada produto a velocidade e tempo de agitação máximo e mínimo. Para o Produto A, definiu-se a velocidade máxima de 45 rpm e a mínima de 35 rpm, um tempo máximo de 2 min e o tempo mínimo de 1 min. O segundo momento de agitação não sofreu quaisquer alterações, ou seja, manteve-se o tanque de armazenamento a agitar durante 20 min a 25 rpm.

Na Tabela 4, encontram-se os valores obtidos de densidade e viscosidade do produto para cada amostra recolhida.

Tabela 4 - Valores obtidos de viscosidade (cP) e densidade (g/mL) para cada amostra do Produto A. A temperatura da amostra foi controlada durante as medições com um banho termostático a 20°C. A viscosidade do produto foi medida com uma agulha RV2 a 70 rpm. Na densidade, os valores sublinhados a azul encontram-se fora de especificação.

Código	N (rpm)	T (min)	X ₁ X ₂		ρ (g/mL)	η (cP)
A2MM	45	2	-	-	0,9560	163,4
			+	-	0,9555	295,4
			-	+	0,9397	299,4
			+	+	0,9940	280,0
A2mm	35	1	-	-	0,9252	196,0
			+	-	0,9629	133,7
			-	+	0,9634	149,7
			+	+	0,8956	104,0
A2Mm	45	1	-	-	0,9948	89,14
			+	-	0,9944	80,57
			-	+	0,9952	80,57
			+	+	0,9874	81,14
A2mM	35	2	-	-	0,8494	166,9
			+	-	0,9248	136,6
			-	+	0,9334	165,1
			+	+	0,9848	140,6

De forma a identificar o produto e as condições do tanque no qual a amostra foi recolhida, decidiu-se utilizar um código que refere o tipo de produto, o número de pás cobertas no tanque de armazenamento e as características de agitação, tendo em consideração os níveis do planeamento fatorial. Assim sendo, no código A2MM da Tabela 4, a letra A significa que a amostra recolhida é do Produto A, o número dois que o tanque de armazenamento tinha duas das três pás completamente cobertas com produto e as letras MM referem que a velocidade e tempo de agitação foram máximos. Seguindo o mesmo raciocínio, as letras mm referem que a velocidade e o tempo de agitação foram mínimos, as letras Mm que a velocidade foi máxima e o tempo foi mínimo e, por fim, as letras mM que a velocidade foi mínima e o tempo máximo.

A densidade que o produto deve apresentar no tanque de produção encontra-se especificada na ficha técnica de produto acabado. O Produto A deve apresentar uma densidade compreendida entre o intervalo de especificação (0,960-1,005) g/mL para uma temperatura de 20°C. Os valores da densidade do produto sublinhados a azul na Tabela 4, encontram-se abaixo da especificação. Isto significa que a densidade do produto variou do tanque de produção para o tanque de armazenamento, possivelmente devido à entrada de

ar no produto, em consequência da agitação no tanque de armazenamento. O Produto A apresenta uma elevada quantidade de espuma, conforme se observa pela Figura 22.



Figura 22 - Produto A num tanque de armazenamento.

Após recolhidas todas as amostras necessárias, calculou-se, conforme explicado na secção 4.1, o efeito de cada fator e interação de fatores na viscosidade e densidade do produto. Na Tabela 5 apresentam-se os efeitos estimados para a viscosidade e a densidade do Produto A.

Tabela 5 - Estimativas dos efeitos na viscosidade e densidade do Produto A.

Fatores	Efeitos η (cP)	Efeitos ρ (g/mL)
X1	-7,275	1,780E-02
X2	4,850	1,632E-02
N	22,13	4,719E-02
T	91,57	-2,266E-02
X1X2	-14,98	-1,027E-02
X1N	33,43	-6,383E-03
X1T	21,73	2,737E-02
X2N	23,30	-1,242E-02
X2T	25,85	2,523E-02
NT	85,12	-9,002E-03
X1X2N	-20,58	2,211E-02
X1X2T	-21,42	1,796E-02
X1NT	8,425	-1,185E-02
X2NT	6,300	-1,803E-02
X1X2NT	-18,72	-2,417E-03

De forma a estudar a significância destes efeitos na viscosidade e densidade do produto, geraram-se a partir da função *probplot* do MATLAB, os gráficos de probabilidade normal, Figura 23 e Figura 24, respetivamente.

A Figura 23 demonstra que, para o intervalo de valores estudado, a viscosidade do Produto A é significativamente influenciada pelo fator tempo de agitação (T) e a interação velocidade e tempo de agitação (NT), uma vez que os dois pontos do gráfico são os que se distanciam acentuadamente da reta pela qual os outros pontos se ajustam.

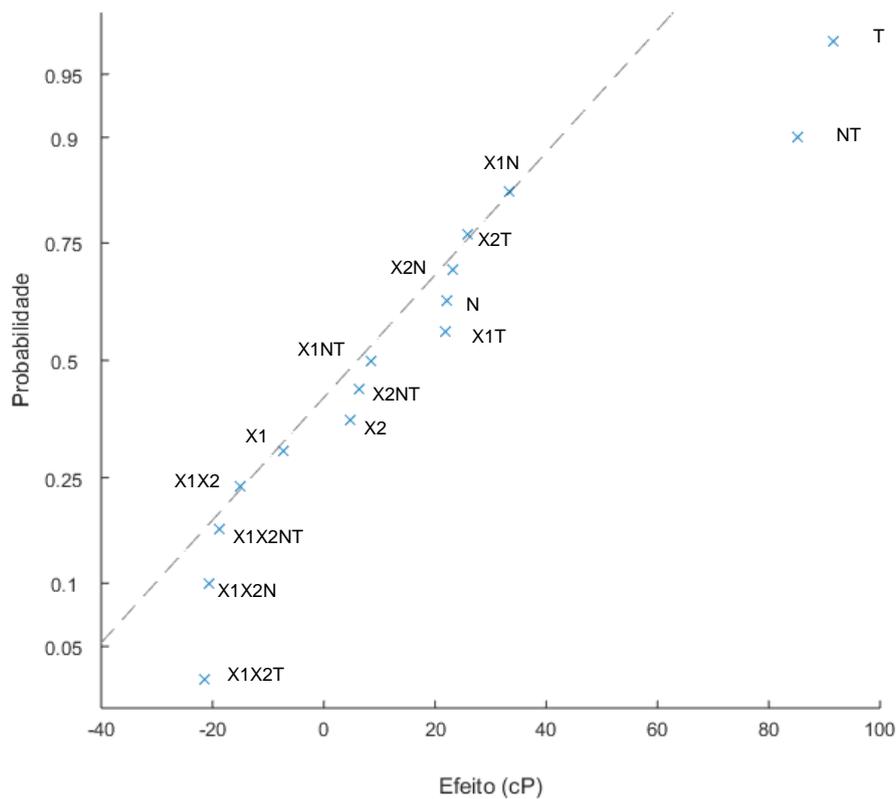


Figura 23 - Gráfico de probabilidade para a viscosidade (cP) do Produto A.

Na Tabela 5, encontram-se sublinhados a azul as estimativas de ambos os efeitos. Esses valores significam que, se o tempo de agitação aumentar do valor mínimo para o valor máximo, de 1 min para 2 min, a viscosidade do Produto A tende a aumentar em média 91,57 cP. Assim como, se a velocidade e o tempo de agitação aumentarem do valor mínimo para o valor máximo, de 35 rpm para 45 rpm e de 1 min para 2 min, respectivamente, a viscosidade do Produto A tende a aumentar em média 85,12 cP.

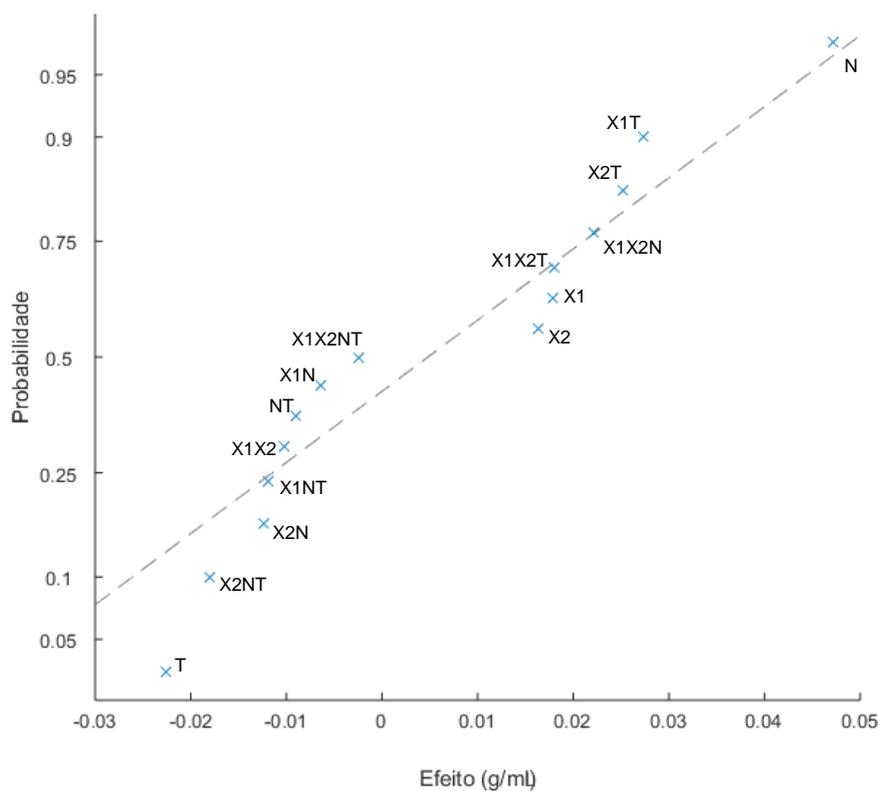


Figura 24 - Gráfico de probabilidade para a densidade (g/mL) do Produto A.

Analisando a Figura 24 observa-se que nenhum dos fatores em estudo afeta significativamente a densidade do Produto A, pois nenhum ponto do gráfico se encontra acentuadamente afastado da reta. Isto é, dentro do intervalo de condições estudado, a densidade do produto não é significativamente afetada pelas condições de operação velocidade e tempo de agitação.

De forma a analisar mais detalhadamente os resultados obtidos, representa-se na Figura 25 e Figura 26, a viscosidade do produto em função da velocidade e tempo de agitação, respetivamente, para as amostras de fundo do tanque. Os gráficos obtidos para as restantes amostras recolhidas encontram-se no Apêndice C.

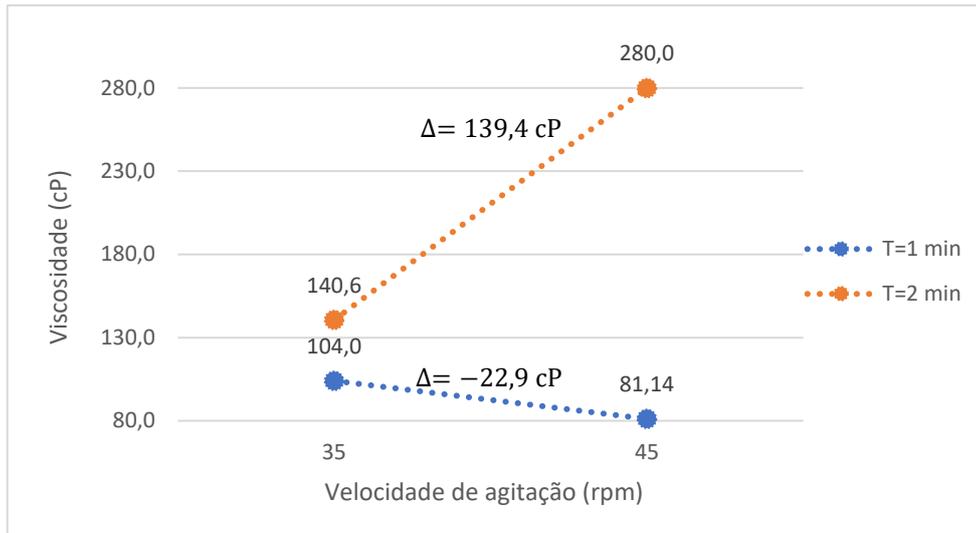


Figura 25 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 1 min e 2 min, para as amostras de fundo do tanque.

Pela análise da Figura 25 é possível observar que para um tempo de agitação de 1 min a viscosidade do produto diminui cerca de 22,9 cP quando a velocidade de agitação aumenta do valor mínimo para o valor máximo, ou seja, de 35 rpm para 45 rpm. No entanto, para um tempo de agitação de 2 min, a viscosidade aumenta cerca de 139,4 cP.

Além disso, comprova-se com este gráfico a influência significativa da interação velocidade e tempo de agitação na viscosidade do produto, uma vez que, para diferentes tempos de agitação, a variação da viscosidade com o aumento da velocidade de agitação é diferente.

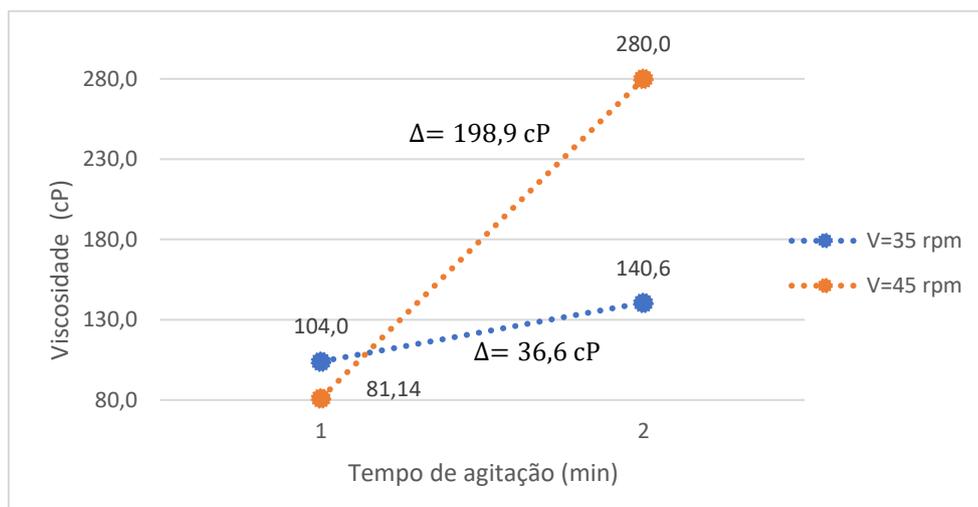


Figura 26 - Viscosidade (cP) do Produto A em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 35 rpm e 45 rpm, para as amostras de fundo do tanque.

Na Figura 26 verifica-se que para uma velocidade de agitação de 35 rpm a viscosidade do produto aumenta cerca de 36,6 cP quando o tempo de agitação aumenta do valor mínimo para o valor máximo, ou seja, de 1 min para 2 min. Assim como, para uma velocidade de agitação de 45 rpm, a viscosidade aumenta cerca de 198,9 cP.

Além disso, observa-se que a viscosidade do produto tende a ser maior quando o tempo de agitação é máximo. Assim, este gráfico encontra-se em concordância com os resultados obtidos na Figura 23, onde se conclui que o tempo de agitação aumenta significativamente a viscosidade do produto. Os restantes gráficos presentes no Apêndice C são semelhantes aos anteriormente apresentados, exceto o gráfico da Figura C_2 cuja viscosidade diminui 29,1 cP quando a velocidade de agitação é mínima. Ainda assim, para a velocidade de agitação máxima a viscosidade aumenta 74,3 cP com o aumento do tempo de agitação. Ou seja, globalmente, o tempo de agitação também tem um efeito positivo na viscosidade do produto para este caso.

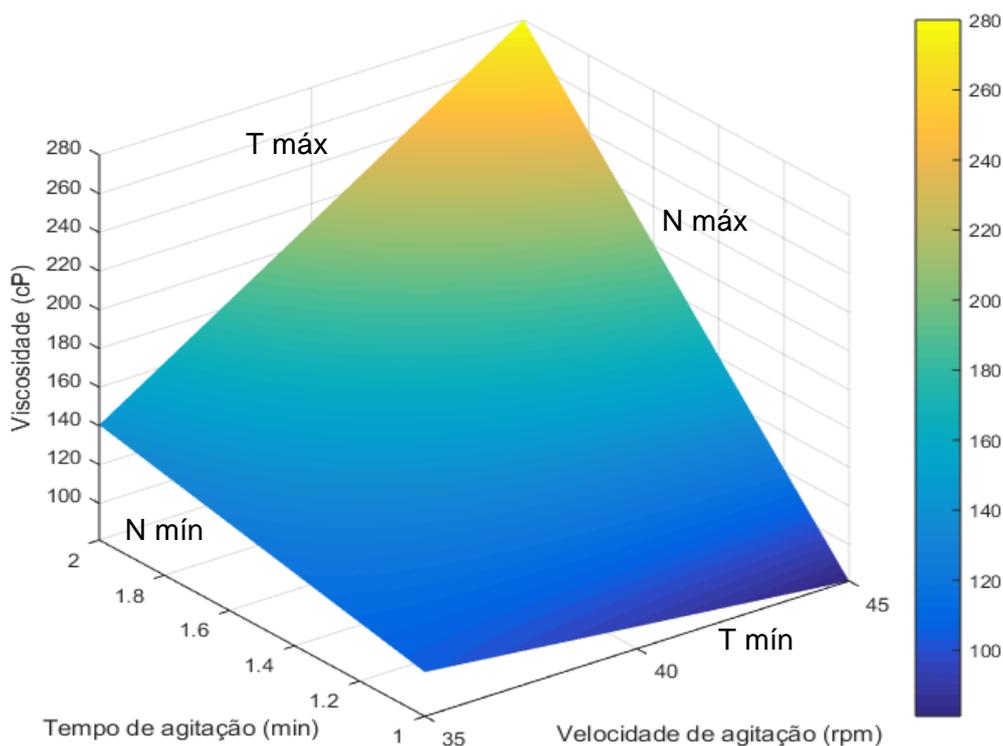


Figura 27 - Representação gráfica da viscosidade (cP) do produto A em função da velocidade (rpm) e tempo de agitação (min).

A Figura 27 permite visualizar a três dimensões como evolui a viscosidade do Produto A em função do tempo e velocidade de agitação, comprovando-se o que foi discutido

acima. Neste gráfico verifica-se nitidamente que a interação velocidade e tempo de agitação influencia significativamente a viscosidade do produto, uma vez que para níveis diferentes de velocidade de agitação (N mín e N máx) as variações de viscosidade são diferentes. Assim como, para níveis diferentes de tempo de agitação (T mín e T máx) as variações de viscosidade também são diferentes.

5.2.2. Produto B

O Produto B tem especificado na ficha técnica de produto acabado que a agitação do tanque de armazenamento deve iniciar meia hora antes do enchimento. Este produto tem apenas de agitar durante 15 min a 20 rpm, sendo que, no enchimento, o tanque de armazenamento não tem agitação. Deste modo, para o planeamento fatorial definiu-se uma velocidade máxima de agitação de 25 rpm e uma velocidade mínima de 15 rpm, já para o tempo de agitação definiu-se um valor máximo de 20 min e valor mínimo de 10 min.

Tabela 6 - Valores obtidos de viscosidade (cP) e densidade (g/mL) para cada amostra do Produto B. A temperatura da amostra foi controlada durante as medições com um banho termostático a 20°C. A viscosidade do produto foi medida com uma agulha RV2 a 70 rpm.

Código	N (rpm)	T (min)	Amostra		ρ (g/ml)	η (cP)
B2MM	25	20	-	-	1,0070	248,6
			+	-	1,0080	249,1
			-	+	1,0070	253,1
			+	+	1,0078	198,3
B2mm	15	10	-	-	1,0076	211,4
			+	-	1,0076	214,3
			-	+	1,0074	213,7
			+	+	1,0068	206,9
B2Mm	25	10	-	-	1,0076	231,4
			+	-	1,0076	234,9
			-	+	1,0084	233,1
			+	+	1,0078	213,7
B2mM	15	20	-	-	1,0094	337,1
			+	-	1,0080	334,9
			-	+	1,0076	335,4
			+	+	1,0070	282,9

Os valores obtidos de viscosidade e densidade para cada amostra recolhida do Produto B encontram-se na Tabela 6. A densidade do Produto B no tanque de produção deve estar compreendida entre (1,000 - 1,020) g/mL. Pela Tabela 6, observa-se que a densidade do produto se encontra em todas as amostras dentro de especificação.



Figura 28 - Produto B num tanque de armazenamento.

Este produto, ao contrário do Produto A, e conforme se observa na Figura 28, não forma espuma no tanque de armazenamento.

Na Tabela 7 apresentam-se os efeitos estimados para a viscosidade e a densidade do Produto B. Os respetivos gráficos de probabilidade normal para a viscosidade e a densidade do produto encontram-se na Figura 29 e Figura 30, respetivamente.

Tabela 7 - Estimativa dos efeitos de cada fator na viscosidade (cP) e densidade (g/mL) do Produto B.

Fatores	Efeitos η	Efeitos ρ
X1	-16,10	-1,750E-04
X2	-15,58	-3,750E-04
N	-34,30	-2,500E-05
T	60,00	1,250E-04
X1X2	-17,28	-7,500E-05
X1N	-1,450	4,750E-04
X1T	-11,15	1,250E-04
X2N	-0,875	5,750E-04
X2T	-9,425	-3,750E-04
NT	-51,00	-5,250E-04
X1X2N	-2,275	-1,250E-04
X1X2T	-9,125	2,250E-04
X1NT	1,550	4,750E-04
X2NT	2,725	7,500E-05
X1X2NT	1,025	-1,250E-04

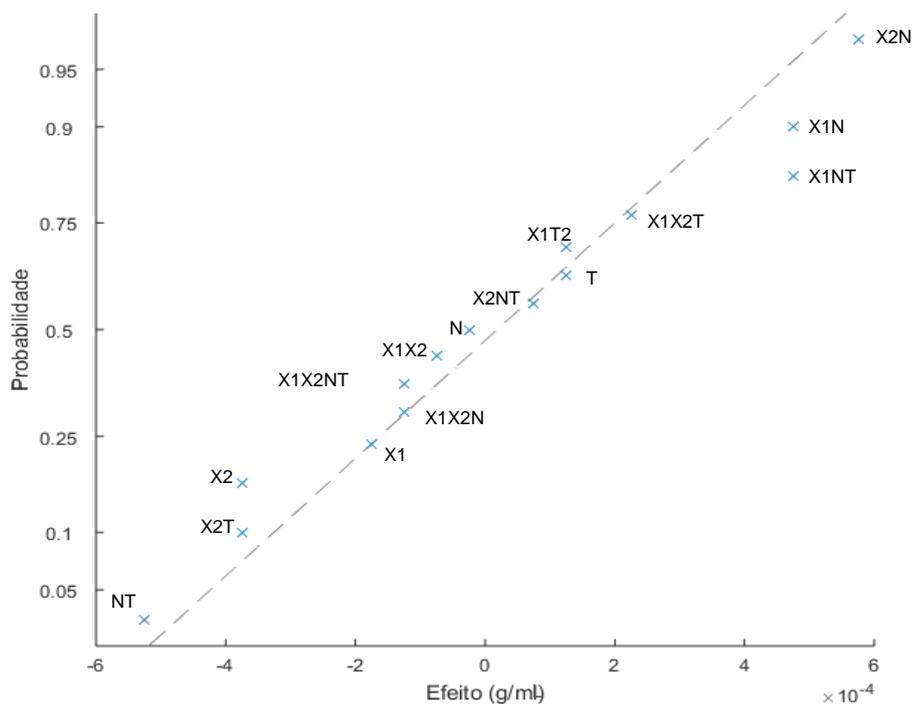


Figura 30 - Gráfico de probabilidade normal para a densidade (g/mL) do produto B.

Deste estudo verificou-se que apenas a viscosidade do Produto B é significativamente influenciada pelas características de agitação, nomeadamente o tempo e a interação tempo e velocidade de agitação. Deste modo, de forma a analisar mais detalhadamente os resultados obtidos representam-se nos gráficos da Figura 31 e Figura 32 a viscosidade do Produto B em função da velocidade e do tempo de agitação. Para tal, foram consideradas as amostras de fundo do tanque.

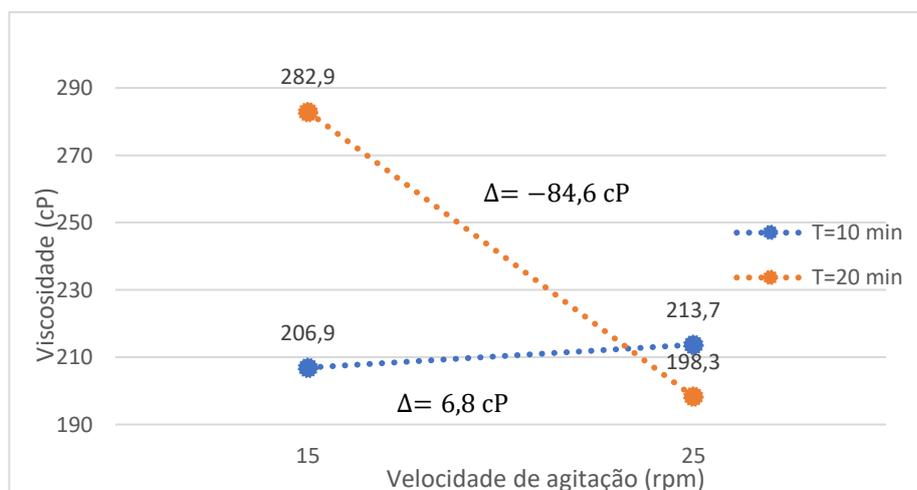


Figura 31 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 10 min e 20 min, para as amostras de fundo do tanque.

Pela análise da Figura 31 é possível verificar que, para um tempo de agitação máximo de 20 min, a viscosidade do Produto B diminuiu 84,6 cP quando a velocidade de agitação aumentou de 15 rpm para 25 rpm e, para um tempo de agitação mínimo de 10 min, a viscosidade aumentou 6,8 cP. Além disso, comprova-se com este gráfico a influência significativa da interação velocidade e tempo de agitação na viscosidade do produto, uma vez que, para diferentes tempos de agitação, a variação da viscosidade com o aumento da velocidade de agitação é diferente.

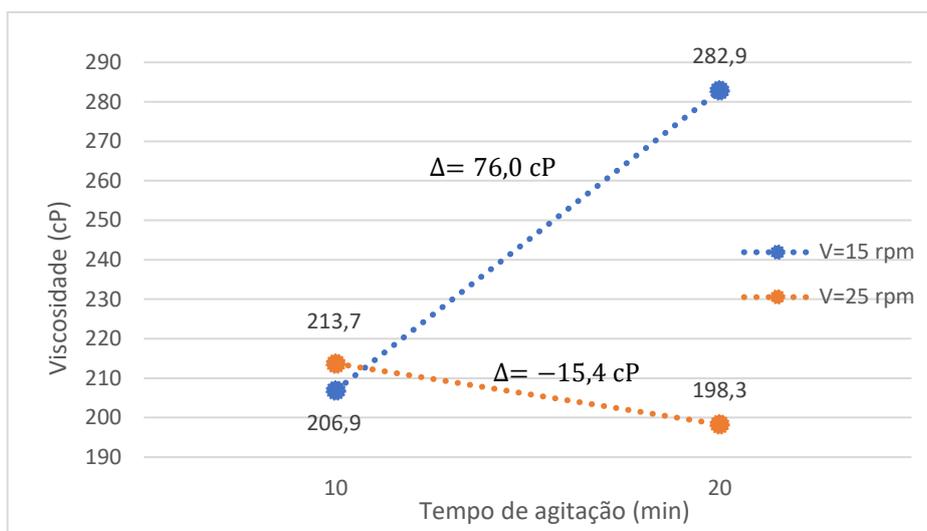


Figura 32 - Viscosidade (cP) do Produto B em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 15 rpm e 25 rpm, para as amostras de fundo do tanque.

Pela análise da Figura 32 é possível verificar que, para uma velocidade de agitação máxima de 25 rpm, a viscosidade do Produto B diminuiu 15,4 cP quando o tempo de agitação aumentou de 10 min para 20 min e, para uma velocidade de agitação mínima de 15 rpm, a viscosidade aumentou 76,0 cP. Assim, tal como se verificou pela análise Figura 29, o tempo de agitação tende a aumentar a viscosidade do produto, uma vez que a variação da viscosidade é maior para o caso em que o tempo de agitação influencia positivamente a viscosidade do produto, ou seja, quando a velocidade de agitação é mínima.

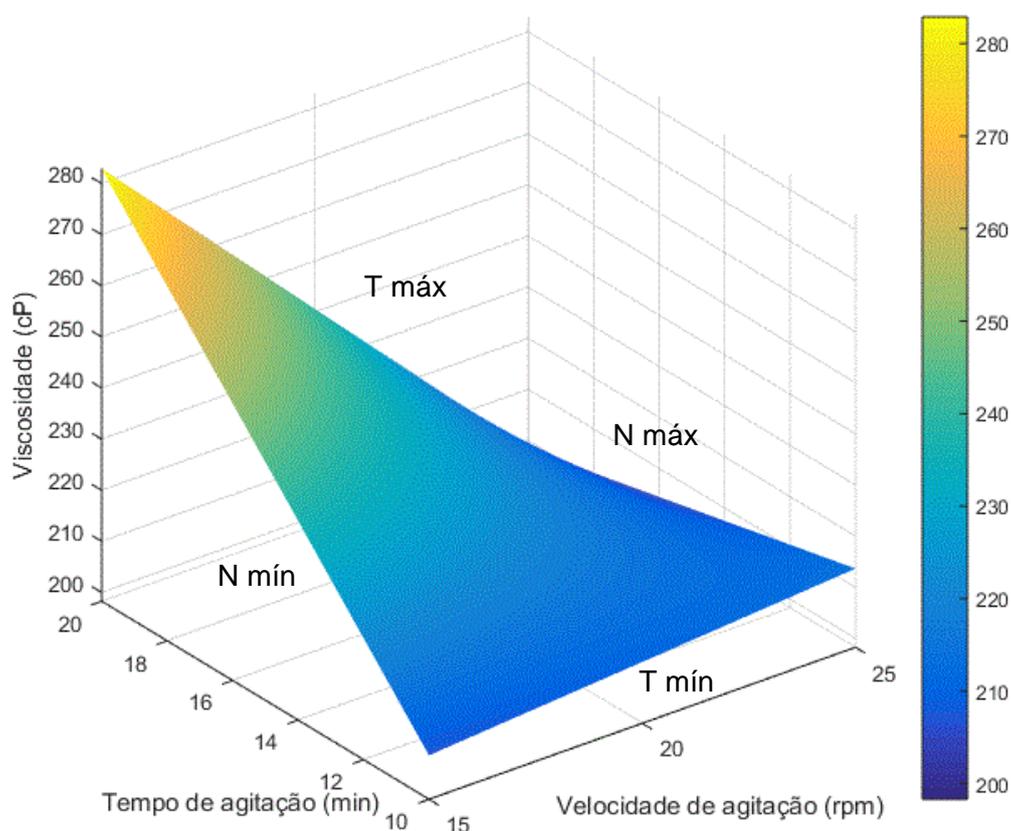


Figura 33 - Representação gráfica da viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade (rpm) e tempo de agitação (min).

A Figura 33 permite visualizar a três dimensões como evolui a viscosidade do Produto B em função dos fatores, tempo e velocidade de agitação, comprovando-se o que foi discutido acima. A partir da análise deste gráfico verifica-se nitidamente a influência da interação velocidade e tempo de agitação na viscosidade do produto, uma vez que para níveis diferentes de velocidade de agitação (N mín e N máx) as variações de viscosidade são diferentes. Assim como, para níveis diferentes de tempo de agitação (T mín e Tmáx) as variações de viscosidade também são diferentes.

5.3. Análise de estabilidade da espuma

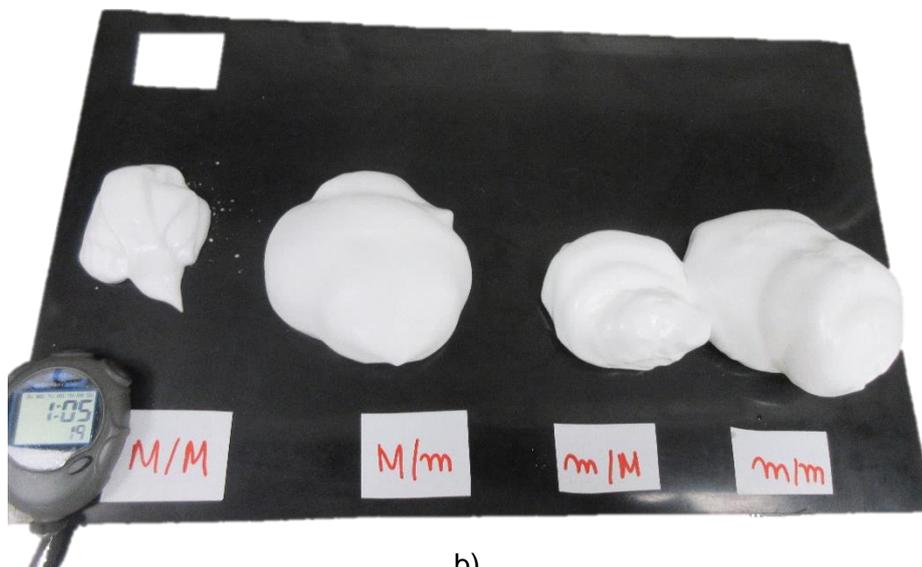
5.3.1. Produto A

Além do estudo já realizado, analisou-se, também, a estabilidade da espuma de uma de um aerossol para cada uma das condições estudadas, utilizando o método descrito na secção 3.3.

Pela análise da Figura 34 não se observam diferenças na estabilidade da espuma para as diferentes condições estudadas. Conforme os critérios desse método, a espuma é considerada estável, uma vez que permanece inalterada, sem fase líquida, passado aproximadamente 60 segundos de atuar a lata.



a)



b)

Figura 34 - Análise de estabilidade da espuma do Produto A, a) corresponde à fotografia tirada logo após atuar a lata e b) à fotografia tirada após cerca de 1min de atuar a lata

Seguidamente, mediu-se a densidade da espuma de cada aerossol, os valores obtidos para os três ensaios efetuados encontram-se na Tabela 8, assim como a respetiva média e desvio padrão.

Tabela 8 - Valores obtidos de densidade (g/mL) da espuma do Produto A e respetiva média e desvio padrão.

	M/M	m/m	M/m	m/M
ρ_1	5,840E-02	3,393E-02	3,883E-02	4,535E-02
ρ_2	6,493E-02	3,556E-02	4,241E-02	5,024E-02
ρ_3	5,742E-02	3,589E-02	4,388E-02	6,036E-02
$\bar{\rho}$	6,025E-02	3,513E-02	4,171E-02	5,198E-02
s	4,079E-03	1,049E-03	2,602E-03	7,654E-03

De forma a comparar as médias obtidas realizou-se uma análise de variância (ANOVA). Na Tabela E_1 no Apêndice E, apresenta-se a tabela ANOVA obtida em Excel. Nessa tabela obteve-se um valor p associado à distribuição t de Student de 0,00675. Como esse valor é inferior ao nível de significância (α) escolhido de 0,05, rejeita-se a hipótese nula (H_0) e prova-se que, pelo menos, uma média é significativamente diferente das restantes. Neste caso, para o teste de hipóteses, a hipótese nula pode ser descrita pela Equação 13 e a Hipótese alternativa pela Equação 14.

$$H_0: \overline{\rho_{M/M}} = \overline{\rho_{m/m}} = \overline{\rho_{M/m}} = \overline{\rho_{m/M}} = \bar{\rho} \quad (13)$$

$$H_1: \bar{\rho}_i \neq \bar{\rho}, \quad i = M/M, m/m, M/m, m/M \quad (14)$$

De forma a identificar quais os pares de médias que são significativamente diferentes entre si, utilizou-se o teste da diferença menos significativa de Fisher, descrito na secção 3.3.1. Na Tabela 9 apresentam-se os valores da diferença de médias de densidade entre grupos. Os valores sublinhados a azul são superiores ao valor obtido para diferença menos significativa de Fisher (LSD) de 8,581E-03, Apêndice F, portanto as médias de densidade desses grupos são significativamente diferentes.

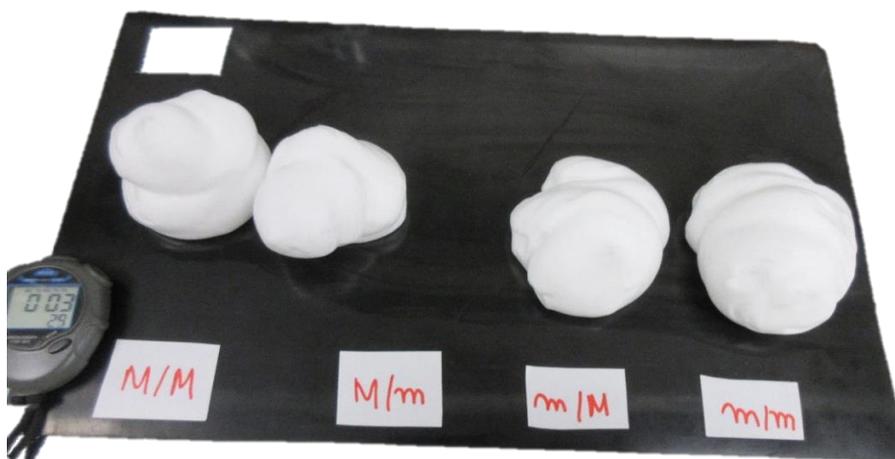
Tabela 9 - Valores obtidos para a diferença de médias de densidade entre grupos. Os valores sublinhados a azul são superiores ao valor da diferença menos significativa de Fisher.

	(m/m)		(M/m)		(m/M)		(M/M)
Médias	3,513E-02		4,171E-02		5,198E-02		6,025E-02
Δ Médias		6,580E-03		1,028E-02		8,27E-03	
		1,685E-02					
		2,512E-02					
					1,854E-2		

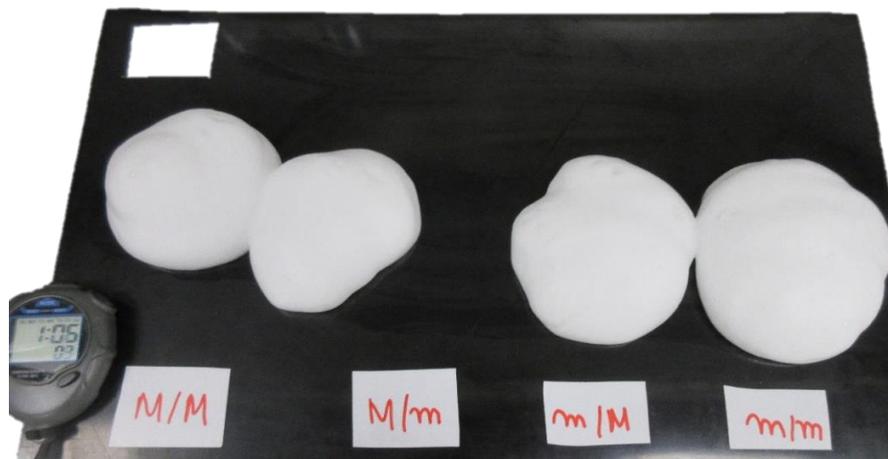
Assim, as médias obtidas para a condição M/M e m/M são significativamente diferentes das obtidas para a condição m/m e M/m.

5.3.2. Produto B

O mesmo estudo foi realizado para o Produto B. Pela análise da Figura 35 é possível observar que a espuma é considerada estável pelas mesmas razões anteriormente apresentadas para o Produto A.



a)



b)

Figura 35 - Análise de estabilidade da espuma do produto B, a) corresponde à fotografia tirada logo após atuar a lata e b) à fotografia tirada após aproximadamente 1 min de atuar a lata.

Na Tabela 10 apresentam-se os valores de densidade obtidos para cada espuma e a respetiva média e desvio padrão.

Tabela 10 - Valores obtidos de densidade (g/mL) da espuma do Produto B e respetiva média e desvio padrão.

	M/M	m/m	M/m	m/M
ρ_1	3,458E-02	3,129E-02	3,310E-02	3,376E-02
ρ_2	3,392E-02	3,442E-02	3,458E-02	3,293E-02
ρ_3	3,507E-02	3,458E-02	3,343E-02	3,639E-02
$\bar{\rho}$	3,452E-02	3,343E-02	3,370E-02	3,436E-02
s	5,783E-04	1,856E-03	7,782E-04	1,806E-03

Os resultados obtidos pelo método ANOVA encontram-se na Tabela E_2 presente no Apêndice E, o valor p obtido foi de 0,7370 superior ao nível de significância escolhido de 0,05, deste modo aceita-se a hipótese nula e pode-se afirmar que não existem diferenças significativas entre as densidades médias para cada condição de agitação.

5.4. Estudo das características reológico dos produtos

5.4.1. Produto A

Neste trabalho, um outro estudo foi realizado, de forma a determinar as características reológicas dos produtos em estudo. Para algumas das amostras recolhidas, mediu-se a viscosidade dos produtos a diferentes velocidades de rotação da agulha RV2. Assim, fez-se aumentar a velocidade de rotação até ao valor máximo de 100 rpm e, seguidamente, diminuir até ao valor inicial, mantendo a agulha na mesma posição. A Figura 36 é um dos gráficos de viscosidade em função da velocidade de rotação obtidos para o Produto A. No Apêndice G apresenta-se outros gráficos semelhantes à Figura 36, de modo a comprovar a veracidade dos resultados. Na Tabela 11 apresentam-se os valores utilizados na elaboração da Figura 36.

Tabela 11 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto A para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição M/m.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
133,0	40
122,4	50
116,0	60
115,4	70
111,0	80
108,4	90
106,4	100
116,0	90
129,0	80
147,4	70
172,0	60
205,6	50
266,0	40

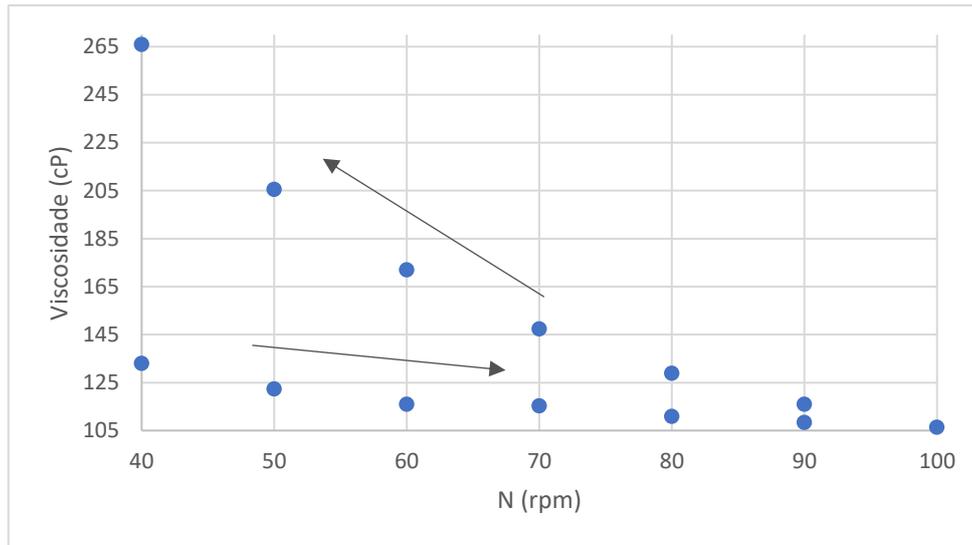


Figura 36 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação M/m.

Pela análise da Figura 36 é possível constatar que o Produto A é um pseudoplástico, uma vez que a viscosidade diminui com o aumento da velocidade de rotação.

5.4.2. Produto B

As características reológicas do Produto B também foram estudadas. Pelo que se observa na análise da Figura 37 e restantes gráficos do Apêndice H, o Produto B é um fluido dilatante, uma vez que a sua viscosidade aumenta com a velocidade de agitação.

Tabela 12 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição M/M. Estes valores foram os utilizados. A variação de temperatura durante a medição foi de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
216,0	40
217,6	50
220,0	60
222,3	70
225,5	80
229,3	90
233,6	100
230,2	90
226,5	80
223,4	70
221,3	60
219,2	50
218,0	40

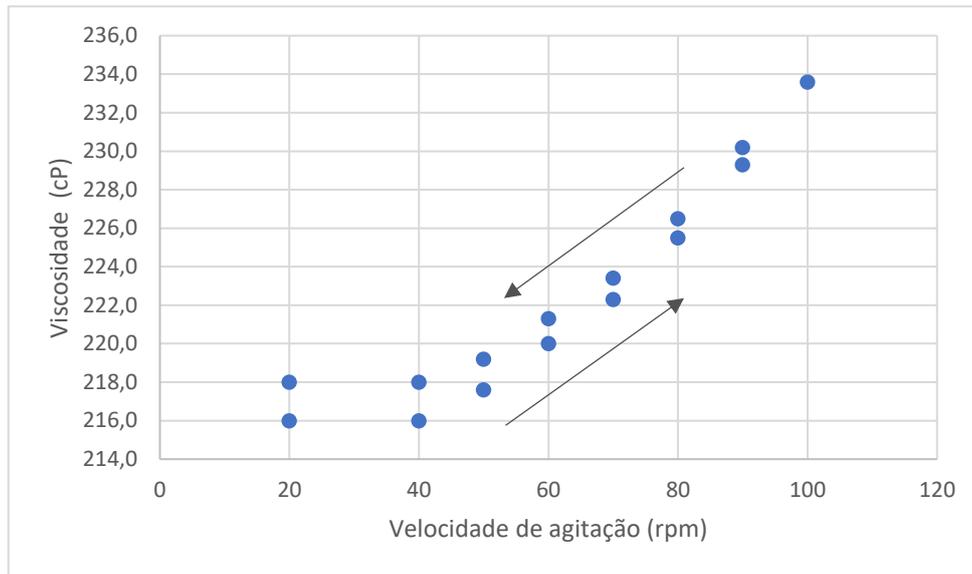


Figura 37 - Viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação M/M.

Os produtos em estudo são duas espumas de cabelo, contudo, as características reológicas são diferentes, o que tem influência na qualidade de agitação do produto no tanque. A viscosidade de fluidos pseudoplásticos tende a ser mais baixa perto do agitador e mais elevada junto às paredes do tanque. Assim, as zonas do tanque mais afastadas do agitador podem estar completamente estagnadas, o que diminui a eficiência do processo de mistura e a qualidade do produto final. Por outro lado, a viscosidade de fluidos dilatantes tende a ser elevada perto do agitador e mais baixa nas restantes zonas do tanque. Deste modo, a energia necessária fornecer ao agitador pode aumentar significativamente durante o processo de mistura, devido a esse aumento de viscosidade perto do agitador, caso contrário, a agitação deixa de ser suficiente para promover a mistura do produto no tanque [38].

Destes gráficos é possível concluir que as características do tanque e de agitação podem ter de ser completamente diferentes para estes dois tipos de produtos, apesar de ambos pertencerem ao grupo de espumas de cabelo.

6. Conclusão e Recomendações

Neste trabalho foi possível concluir que, dentro dos limites testados, a velocidade e o tempo de agitação influenciam o valor da viscosidade dos Produtos A e Produto B. No entanto, para o caso da densidade, os fatores estudados não têm influência no valor obtido. Além disso, é também possível concluir que, nas condições estudadas, os diferentes valores de viscosidade, não afetam o desempenho das duas espumas de cabelo, uma vez que não foram observadas alterações na estabilidade da espuma. No entanto, para o Produto A, foram verificadas diferenças significativas na densidade das espumas de cada aerossol. Os valores obtidos foram significativamente mais elevados nos aerossóis cujo tempo de agitação do produto ativo no tanque de armazenamento foi máximo.

Este estudo, realizado na área de formulação mais recente da fábrica, poderá ser estendido a diferentes produtos ativos, bem como utilizado para avaliar a interferência de outros equipamentos no processo produtivo. Seria também interessante proceder à instalação de um tanque à escala piloto de modo a alargar o intervalo das condições testadas, sem ocorrer a probabilidade de interferência na qualidade de quantidades tão grandes de produto.

Num trabalho futuro, é recomendado um maior controlo da temperatura das amostras para a medição da viscosidade e densidade, com a utilização de um banho termostático com capacidade de aquecimento e arrefecimento.

Referências

- [1] «Grupo RAR». [Em linha]. Disponível em: <http://rar.com/pt/>. [Acedido: 06-Abr-2018].
- [2] J. M. Mendonça, *Ilídio Pinho Uma Vida - O empresário e a utilidade pública*, 1.^a ed. Fundação Ilídio Pinho e Conjuntura Atual Editora, 2015.
- [3] «Colep, a RAR Group company, is a leading global player in the consumer goods packaging and contract manufacturing industries. | Colep». [Em linha]. Disponível em: <https://www.colep.com/>. [Acedido: 06-Abr-2018].
- [4] M. B. Machado e S. M. Kresta, «When mixing matters: Choose impellers based on process requirements», *Chem. Eng. Prog.*, vol. 111, n. 7, pp. 27–33, 2015.
- [5] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams, Suspension, and Aerosols - Microscience and Applications*, 2.^a ed. Wiley-VCH, 2014.
- [6] H. Mollet e A. Grubenmann, «Colloids, Phases, Interfaces», em *Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms*, 1.^a ed., Wiley-VCH, 2001, p. 5 e 6.
- [7] Werner Himmelsbach, Ed., *Ekato. The book*, 3.^a ed. Ekato Holding GmbH, 2012.
- [8] A. W. Pacek, «Emulsions», em *Pharmaceutical Blending and Mixing*, 1.^a ed., P. J. Cullen, R. J. Romanach, N. Abatzoglou, e C. D. Rielly, Eds. John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 183–226.
- [9] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, 2.^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1972.
- [10] T. F. Tadros, *Emulsion Formation, Stability, and Rheology*. John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [11] D. Daltin, *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*, 1.^a ed. Edgard Blücher Ltda, 2011.
- [12] D. S. Dickey, «Tackling difficult mixing problems», *Chem. Eng. Prog.*, vol. 111, n. 8, pp. 35–42, 2015.
- [13] H. Mollet e A. Grubenmann, «Emulsion - Properties and Productions», em *Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms*, 1.^a ed., Wiley-VCH, 2001.
- [14] V. A. Atiemo-Obeng, W. R. Penney, e P. Armenante, «Solid - Liquid Mixing», em *Handbook of Industrial Mixing - Science and practice*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, e S. M. Kresta, Eds. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [15] B. R. Munson, T. H. Okiishi, W. W. Huebsch, e A. P. Rothmayer, *Fundamentals of Fluid Mechanics*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2013.
- [16] H. A. Barnes, *Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales Institute of

- Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [17] S. Kazemian, A. Prasad, e B. B. K. Huat, «Review of Newtonian and non-Newtonian fluids behaviour in the context of grouts», em *Geotechnical Aspects of Underground Construction in Soft Ground*, London: Taylor & Francis Group, 2012, pp. 321–326.
- [18] M. F. Edwards e M. R. Baker, «Mixing of liquids in stirred tanks», em *Mixing in the process industries*, 2.^a ed., N. Harnby, M. F. Edwards, e A. W. Nienow, Eds. Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 137–157.
- [19] M. R. Baker, «A review of liquid mixing equipment», em *Mixing in the Process Industries*, 1992, pp. 118–136.
- [20] R. R. Hemrajani e G. B. Tatterson, «Mechanically Stirred Vessels», em *Handbook of Industrial Mixing - Science and practice*, 1.^a ed., E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, e S. M. Kresta, Eds. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [21] J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, e S. M. Walas, «Mixing and Agitation», em *Chemical Process Equipment - Selection and Design*, 3.^a ed., Butterworth-Heinemann, 2010.
- [22] «Mixer Direct». [Em linha]. Disponível em: <https://www.mixerdirect.com/>. [Acedido: 18-Jul-2018].
- [23] K. S. N. Raju, *Fluid Mechanics, Heat Transfer, and Mass Transfer*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [24] R. K. Grenville, J. Giacomelli, G. Padron, e D. A. R. Brown, «Impeller Performance in Stirred Tanks», *Chem. Eng.*, vol. 24, p. 8, 2017.
- [25] D. E. Leng e R. V. Calabrese, «Immiscible Liquid–Liquid Systems», em *Handbook of Industrial Mixing - Science and practice*, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, e S. M. Kresta, Eds. New Jersey, 2004.
- [26] G. N. Özcan-Taşkın, «Dispersion of fine powders in liquids: Particle incorporation and size reduction.», em *Pharmaceutical Blending and Mixing*, 1.^a ed., P. J. Cullen, R. J. Romanach, N. Abatzoglou, e C. D. Rielly, Eds. John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 130–151.
- [27] G. D. Parfitt e H. A. Barnes, «The dispersion of fine particles in liquid media», em *Mixing in the Process Industries*, 2.^a ed., N. Harnby, M. F. Edwards, e A. W. Nienow, Eds. Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 99–117.
- [28] Brookfield AMETEK, «DV2T™ Viscometer», *Brookfield_Viscometers/Rheometers*. [Em linha]. Disponível em: <http://bit.ly/2vWktiE>. [Acedido: 30-Abr-2018].
- [29] Brookfield AMETEK, «More solutions to sticky problems». Brookfield Engineering Laboratories, Inc, 2017.

- [30] «Brookfield AMETEK». [Em linha]. Disponível em: <https://www.brookfieldengineering.com/>. [Acedido: 30-Abr-2018].
- [31] Brookfield AMETEK, «Brookfield DV2T Viscometer, Operating Instructions, Manual No. M13-167-B0614». Brookfield Engineering Laboratories, Inc, USA.
- [32] D. C. Montgomery, «The Two-Factor Factorial Design.», em *Design and Analysis of Experiments*, 5.^a ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [33] D. C. Montgomery, «Introduction to Factorial Designs», em *Design and Analysis of Experiments*, 5.^a ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [34] F. Yates, *The design and analysis of factorial experiments*. Imperial Bureau of Soil Science, 1937.
- [35] P. Paulo Leite do Prado, *Probabilidade, Inferência, Estatística e Testes: Utilizando Matlab e Excel*, 1.^a ed. SENAI-SP, 2014.
- [36] MATLAB, «Statistical Visualization», em *Statistics Toolbox™ 7 User's Guide*, MathWorks, Inc, 2011, pp. 4–8.
- [37] K. Dobos, «What You Need to Consider When Creating a Viscosity Specification», *Chemists Corner by Perry Romanowsky*. [Em linha]. Disponível em: <https://chemistscorner.com>.
- [38] N. Harnby, M. F. Edwards, e A. W. Nienow, *Mixing in the process industries*. Butterworth-Heinemann, 1997.

Apêndice A – Tabela com dados alusivos a cada amostragem

Tabela A_1 - Tabela com os restantes dados alusivos a cada amostragem do Produto A, nomeadamente, o dia de recolha das amostras, o tanque de onde as amostras foram retiradas, a massa e o volume do produto no tanque, o local onde se retirou a amostra, a temperatura da amostra quando se efetuou as medições da densidade e viscosidade, assim como, o binário relativo às medição da viscosidade da amostra.

Código	Dia	Tanque	Massa (kg)	Volume (m ³)	Amostra	Temperatura (°C)	Binário (%)
A2MM	24/5/18	SA	5049,6	5075	Topo agitador	20,7	28,6
					Topo centro	19,5	51,7
					Topo parede	20,6	52,4
					Fundo	20,6	49,0
A2mm	25/5/18	SA	6981,5	6953	Topo agitador	20,6	34,3
					Topo centro	20,6	23,4
					Topo parede	20,6	26,2
					Fundo	20,7	18,2
A2Mm	11/7/18	SC	7347,8	7385	Topo agitador	20,6	15,6
					Topo centro	20,4	14,1
					Topo parede	20,4	14,1
					Fundo	20,1	14,2
A2mm	4/6/18	SB	7380,7	7418	Topo agitador	20,1	29,2
					Topo centro	20,1	23,9
					Topo parede	20,1	28,9
					Fundo	20,3	24,6
						20,4	41,4

Tabela A_2 - Tabela com os restantes dados alusivos a cada amostragem do Produto B, nomeadamente, o dia de recolha das amostras, o tanque de onde as amostras foram retiradas, a massa e o volume do produto no tanque, o local onde se retirou a amostra, a temperatura da amostra quando se efetuou as medições da densidade e viscosidade, assim como, o binário relativo às medição da viscosidade da amostra.

Código	Dia	Tanque	Massa (kg)	Volume (m ³)	Amostra	Temperatura (°C)	Binário (%)
B2MM	17/7/18	SA	8159,0	8078	Topo agitador	20,5	43,5
					Topo centro	20,6	43,6
					Topo parede	20,2	44,3
					Fundo	19,9	34,7
B2mm	28/5/18	SB	8010,0	7931	Topo agitador	20,7	37,0
					Topo centro	20,5	37,5
					Topo parede	20,6	37,4
					Fundo	20,6	36,2
B2Mm	25/6/18	SA	7618,4	7543	Topo agitador	20,9	40,5
					Topo centro	20,7	41,1
					Topo parede	20,7	40,8
					Fundo	20,7	37,4
B2mM	6/6/18	SB	6650,1	6584	Topo agitador	19,9	59,0
					Topo centro	20,00	58,6
					Topo parede	20,00	58,7
					Fundo	20,00	49,5
					Linha (200 rpm)	20,00	57,6

Apêndice B – Tabela referente ao planejamento fatorial 2^4

Tabela B_1 - Matriz do planejamento fatorial a dois níveis e quatro fatores.

X_1	X_2	X_{12}	N	T	X_1X_2	X_1N	X_1T	X_2N	X_2T	NT	X_1X_2N	X_1X_2T	X_1NT	X_2NT	X_1X_2NT	Resposta
-1	-1	Topo agitador	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	R_1
1	-1	Topo centro	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	R_2
-1	1	Topo parede	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	R_3
1	1	Fundo	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	R_4
-1	-1	Topo agitador	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	R_5
1	-1	Topo centro	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	R_6
-1	1	Topo parede	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	R_7
1	1	Fundo	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	R_8
-1	-1	Topo agitador	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	R_9
1	-1	Topo centro	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	R_{10}
-1	1	Topo parede	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	R_{11}
1	1	Fundo	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	R_{12}
-1	-1	Topo agitador	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	R_{13}
1	-1	Topo centro	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	R_{14}
-1	1	Topo parede	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	R_{15}
1	1	Fundo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_{16}

Apêndice C – Representação gráfica da viscosidade do Produto A em função da velocidade e tempo de agitação

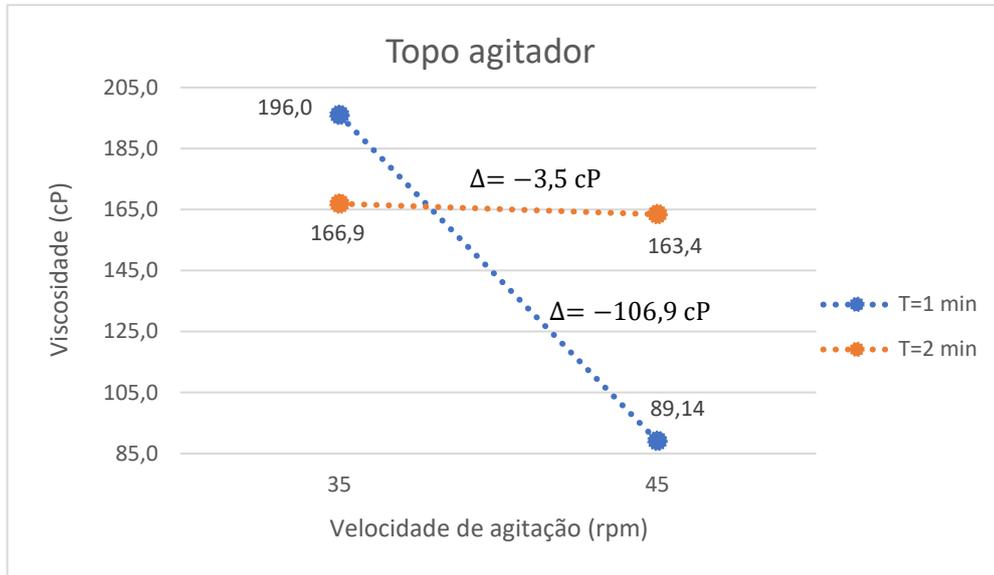


Figura C_1 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 1 min e 2 min, para as amostras de topo perto do eixo do agitador.

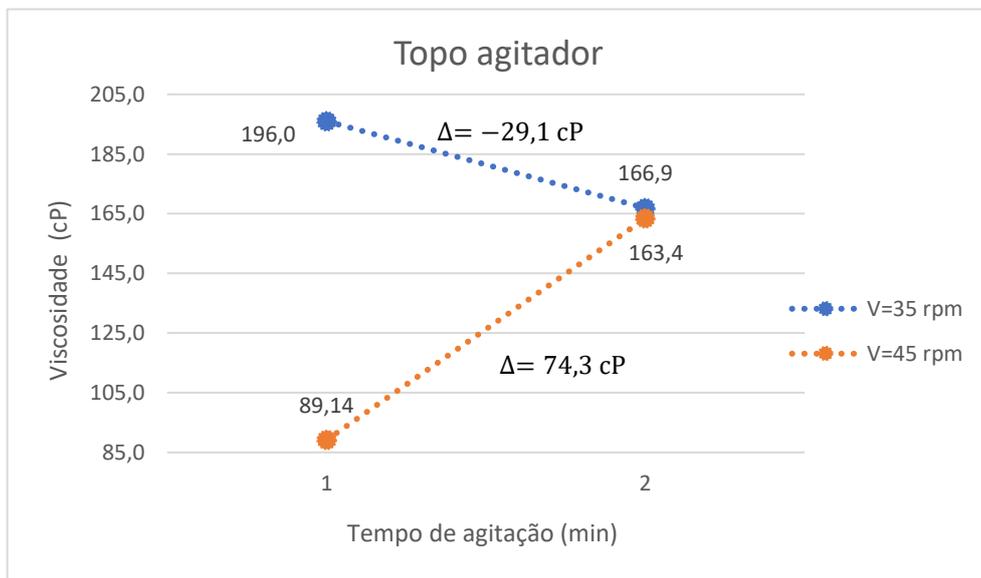


Figura C_2 - Viscosidade (cP) do Produto A em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 35 rpm e 45 rpm, para as amostras de topo perto do eixo do agitador.

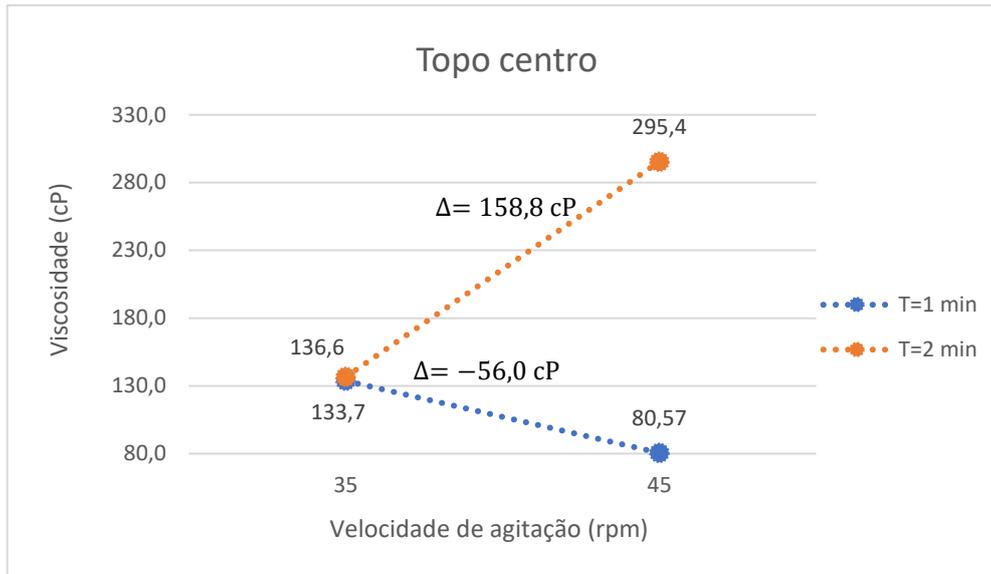


Figura C_3 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 1 min e 2 min, para as amostras de topo no centro do tanque.

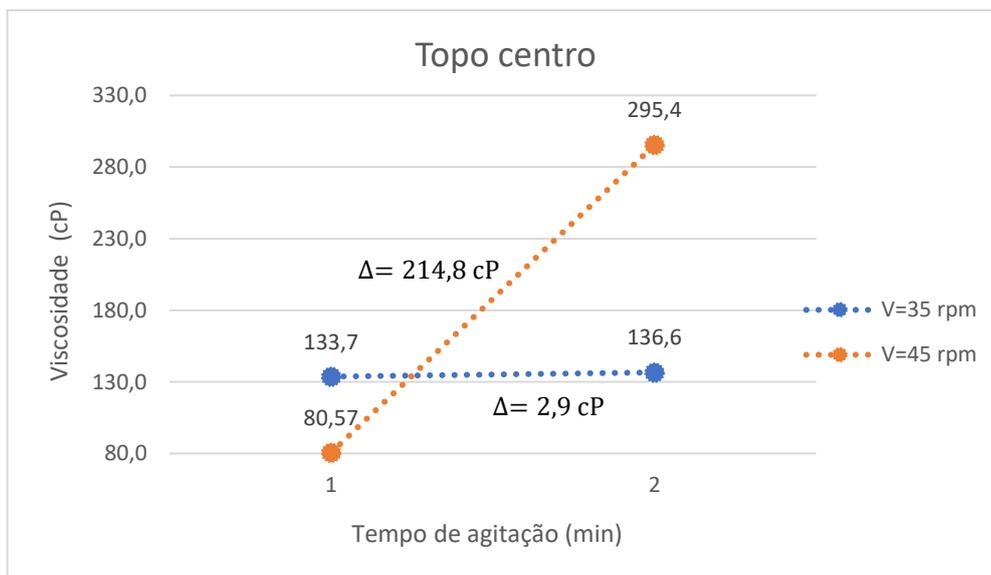


Figura C_4 - Viscosidade (cP) do Produto A em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 35 rpm e 45 rpm, para as amostras de topo no centro do tanque.

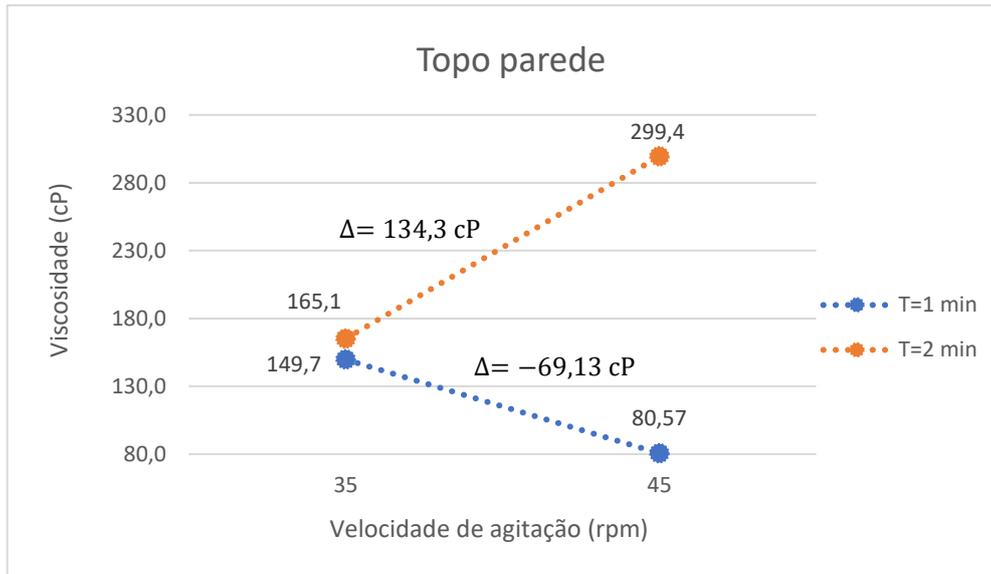


Figura C_5 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 1 min e 2 min, para as amostras de topo perto da parede do tanque.



Figura C_6 - Viscosidade (cP) do Produto A em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 35 rpm e 45 rpm, para as amostras de topo perto da parede do tanque.

Apêndice D – Representação gráfica da viscosidade do Produto B em função da velocidade e tempo de agitação

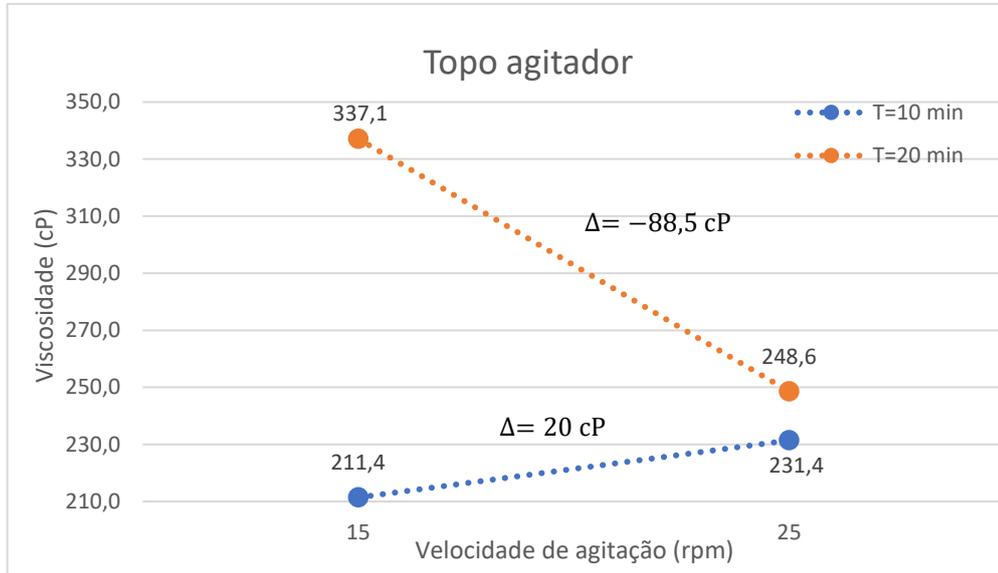


Figura D_1 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 10 min e 20 min, para as amostras de topo perto do eixo do agitador.

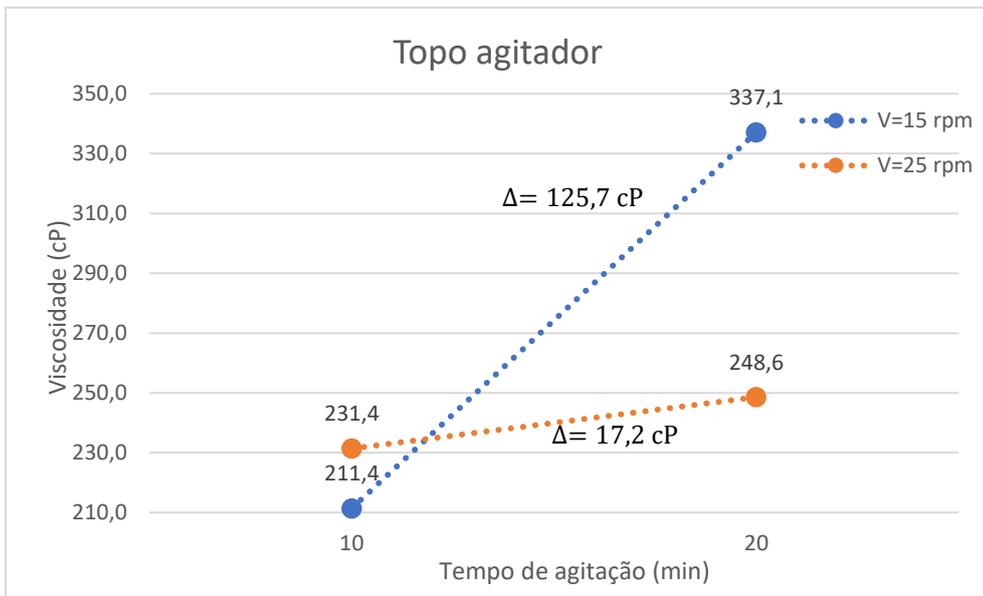


Figura D_2 - Viscosidade (cP) do Produto B em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 15 rpm e 25 rpm, para as amostras de topo perto do eixo do agitador.

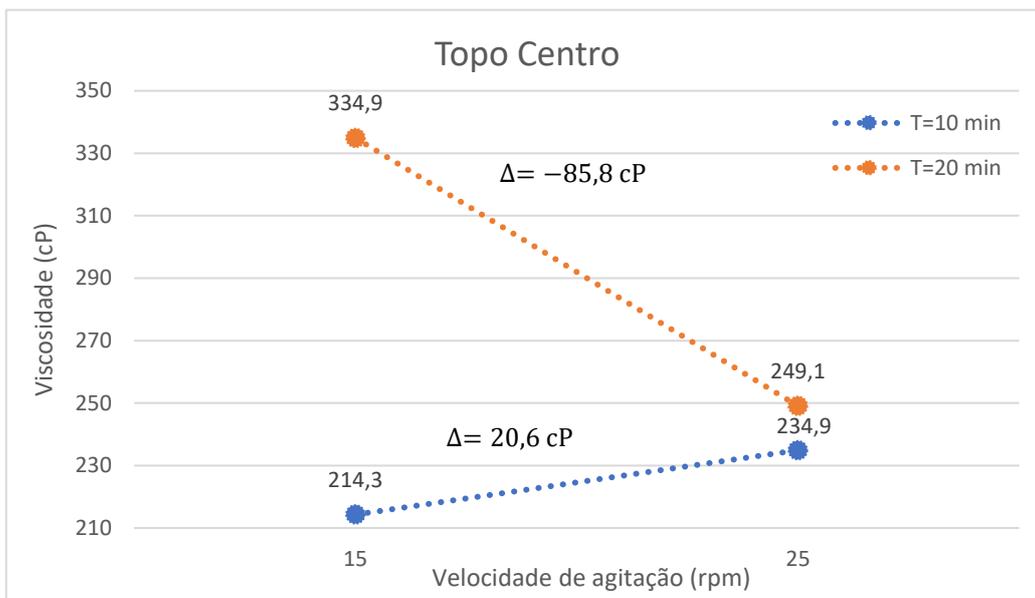


Figura D_3 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 10 min e 20 min, para as amostras de topo no centro do tanque.

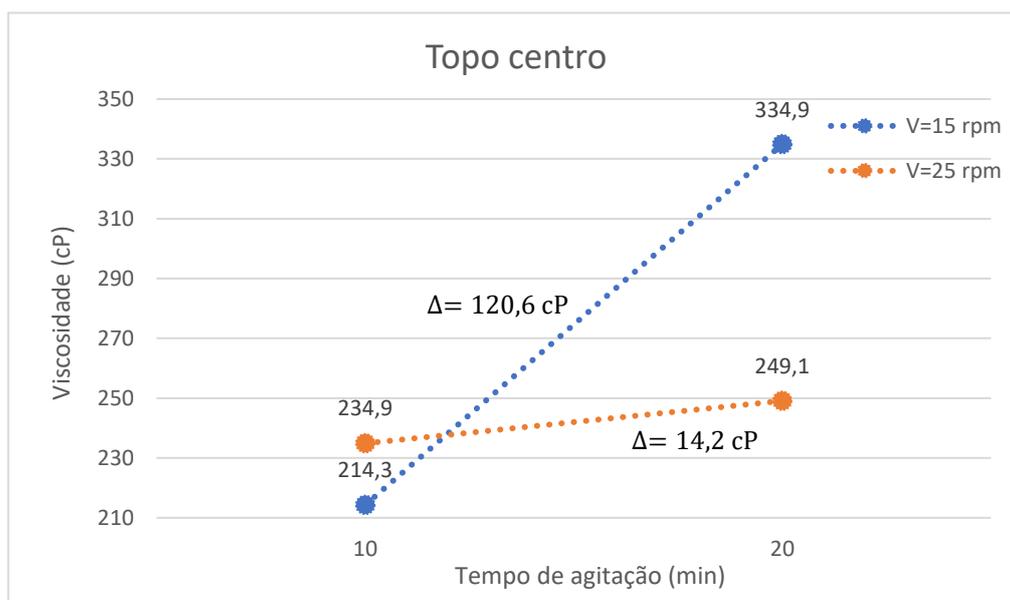


Figura D_4 - Viscosidade (cP) do Produto B em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 15 rpm e 25 rpm, para as amostras de topo no centro do tanque.

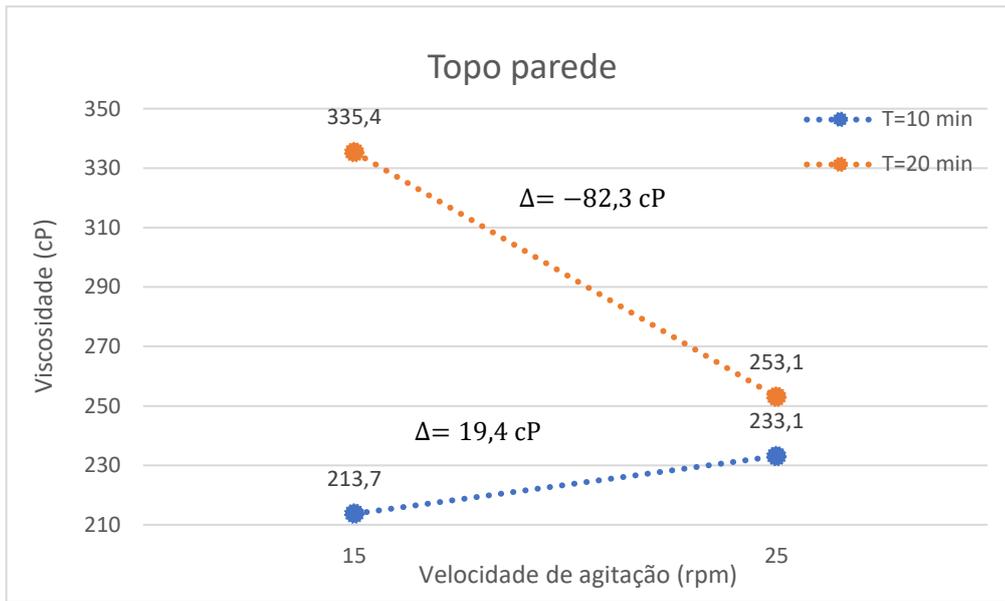


Figura D_5 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de agitação (rpm) e um tempo de agitação de 10 min e 20 min, para as amostras de topo perto da parede do tanque.

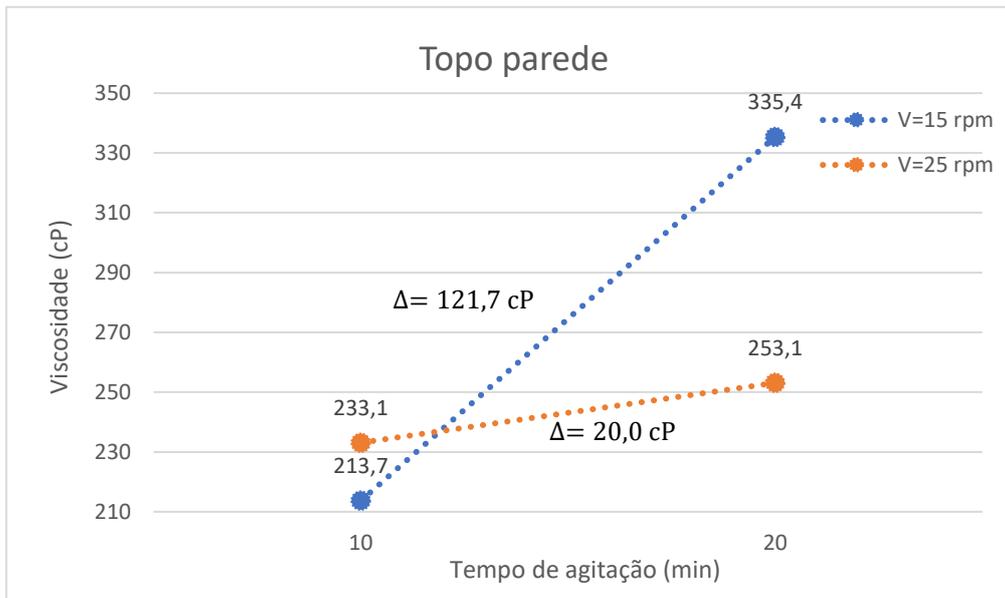


Figura D_6 - Viscosidade (cP) do Produto B em função do tempo de agitação (min) e uma velocidade de agitação de 15 rpm e 25 rpm, para as amostras de topo perto da parede do tanque.

Apêndice E – Tabela ANOVA obtida em Excel

Tabela E_1 - Tabela ANOVA obtida em Excel para o Produto A.

SUMÁRIO

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
(M/M)	3	0,1807494	0,0602498	1,664E-05
(m/m)	3	0,1053828	0,0351276	1,1E-06
(M/m)	3	0,1251217	0,0417072	6,768E-06
(m/M)	3	0,1559535	0,0519845	5,858E-05

ANOVA

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	0,0011073	3	0,0003691	17,767731	0,000675	4,066181
Dentro de grupos	0,0001662	8	2,077E-05			
Total	0,0012734	11				

Tabela E_2 - Tabela ANOVA obtida em Excel para o Produto B.

SUMÁRIO

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
(M/M)	3	0,1035744	0,0345248	3,344E-07
(m/m)	3	0,1002811	0,033427	3,444E-06
(M/m)	3	0,1011044	0,0337015	6,056E-07
(m/M)	3	0,1030804	0,0343601	3,263E-06

ANOVA

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	2,467E-06	3	8,225E-07	0,43026	0,737019	4,066181
Dentro de grupos	1,529E-05	8	1,912E-06			
Total	1,776E-05	11				

Apêndice F – Cálculos realizados no método da diferença menos significativa de Fisher.

- Determinação dos graus de liberdade da experiência

$$GL = Y - k \quad (15)$$

$$\Leftrightarrow G = 12 - 4$$

- Determinação do erro quadrático médio (MSE)

$$MSE = \frac{(y-1) \times s_1^2 + (y-1) \times s_2^2 + (y-1) \times s_3^2 + (y-1) \times s_4^2}{(y-1) \times k} \quad (16)$$

$$= \frac{2 \times (4,079 \times 10^{-3})^2 + 2 \times (1,049 \times 10^{-3})^2 + 2 \times (2,602 \times 10^{-3})^2 + 2 \times (7,654 \times 10^{-3})^2}{2 \times 4}$$

$$= 2,077 \times 10^{-5}$$

- Determinação da diferença menos significativa de Fisher (LSD)

$$LSD = t_{(8,0,05)} \times \sqrt{MSE \times \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y}\right)} \quad (17)$$

$$LSD = 2,306 \times \sqrt{(2,077 \times 10^{-5}) \times \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\right)}$$

$$LSD = 8,581 \times 10^{-3}$$

Apêndice G – Gráficos de viscosidade do Produto A em função da velocidade de rotação da agulha RV2

Tabela G_1 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto A para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no fundo do tanque para a condição (M/m). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura G_1.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
116,0	40
108,0	50
103,3	60
100,6	70
99,00	80
97,78	90
97,20	100
104,9	90
115,5	80
130,3	70
152,7	60
183,2	50
229,0	40

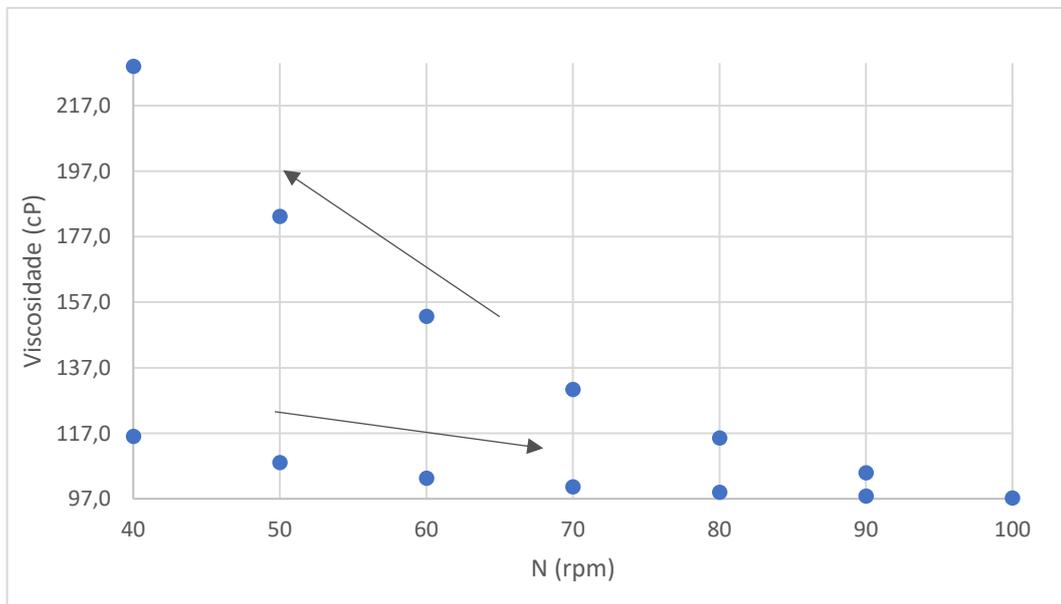


Figura G_1 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no fundo do tanque para a condição de operação (M/m).

Tabela G_2 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto A para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição (M/M). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura G_2.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
158,0	40
173,6	50
170,7	60
163,4	70
156,5	80
149,8	90
147,6	100

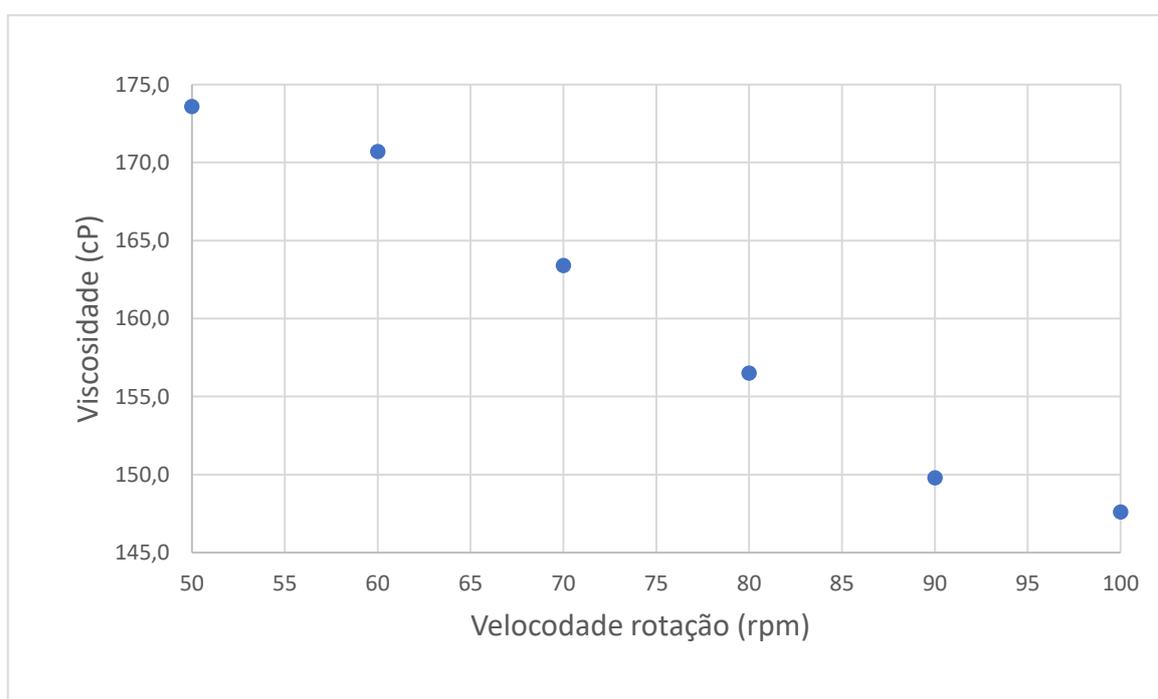


Figura G_2 - Viscosidade (cP) do Produto A em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação (M/M).

Apêndice H – Gráficos de viscosidade do Produto B em função da velocidade de rotação da agulha RV2

Tabela H_1 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no fundo do tanque para a condição (m/m). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura H_1.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
198,7	30
199,0	40
200,0	50
202,0	60
204,6	70
208,0	80
212,0	90
216,0	100
211,6	90
207,0	80
203,4	70
200,0	60
197,6	50
195,0	40

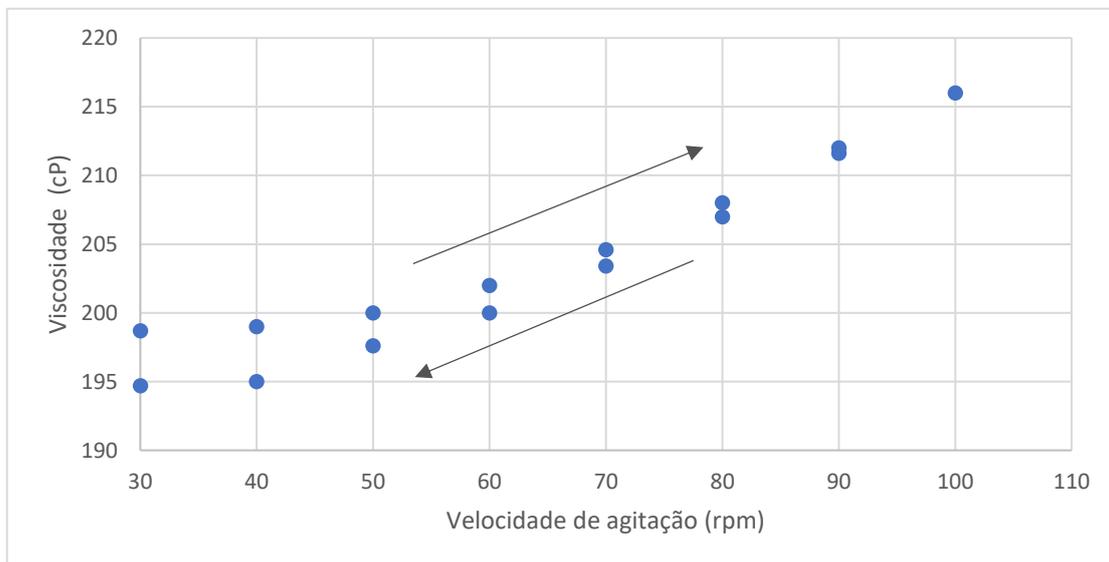


Figura H_1 - Viscosidade (cP) do Produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no fundo do tanque para a condição de operação (m/m).

Tabela H_2 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no fundo do tanque para a condição (M/M). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura H_2. A variação de temperatura durante a medição foi de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
186,0	40
186,4	50
189,3	60
192,0	70
195,0	80
199,6	90
204,0	100
199,1	90
194,5	80
190,3	70
186,7	60
184,0	50
181,0	40

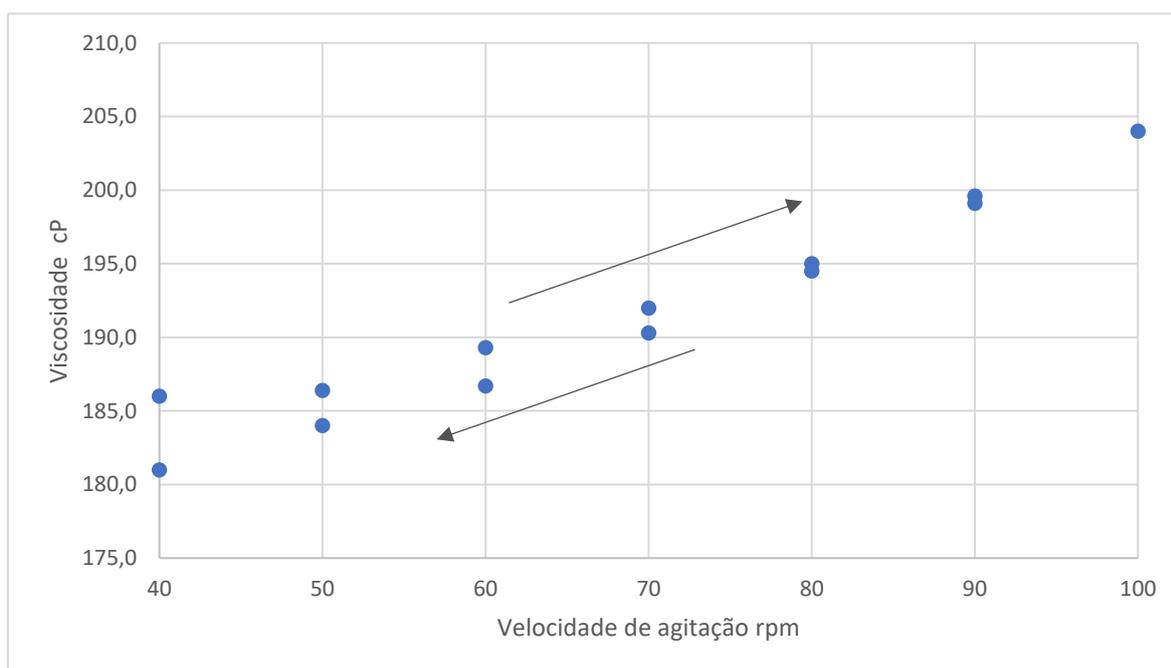


Figura H_2 - Viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no fundo do tanque para a condição de operação (M/M).

Tabela H_3 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição (m/M). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura H_3. A variação de temperatura durante a medição foi de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
216,0	40
217,6	50
219,3	60
222,3	70
225,0	80
228,9	90
232,8	100
228,9	90
225,5	80
222,9	70
220,7	60
219,2	50
219,0	40

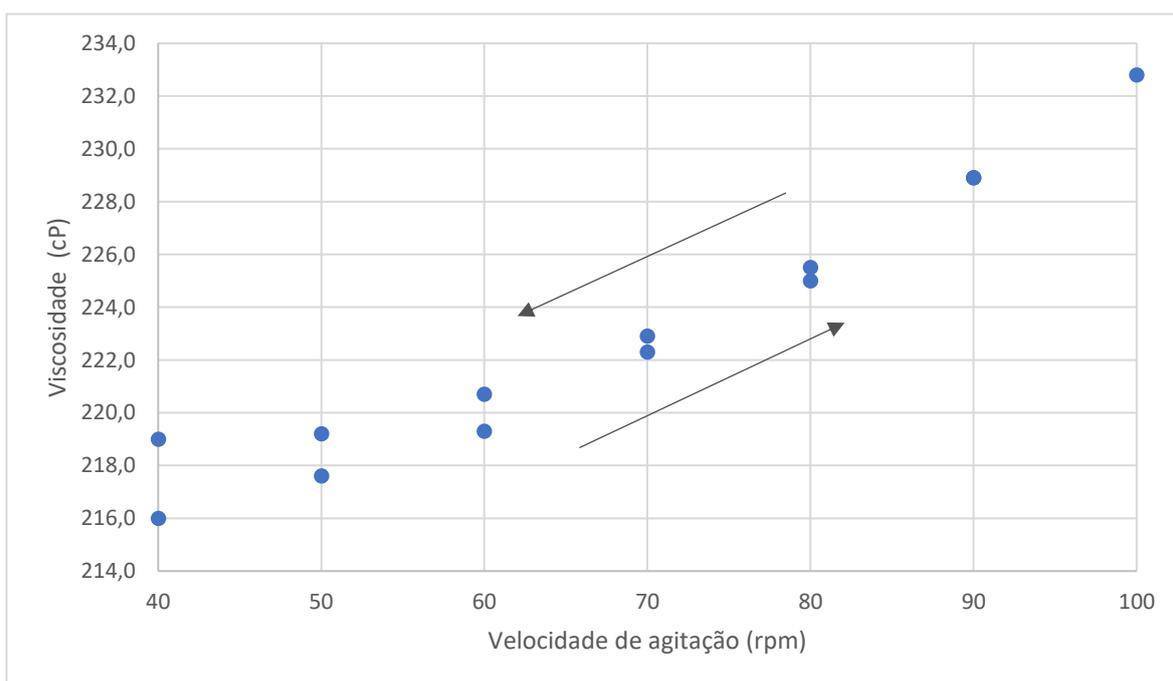


Figura H_3 - Viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no topo do tanque perto do agitador para a condição de operação (m/M).

Tabela H_4 - Valores obtidos de viscosidade (cP) do Produto B para diferentes velocidades de rotação (rpm) da agulha RV2. A amostra utilizada foi a recolhida no fundo do tanque para a condição (m/M). Estes valores foram os utilizados na elaboração da Figura H_4. A variação de temperatura durante a medição foi de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Viscosidade (cP)	N (rpm)
141,0	40
144,8	50
148,7	60
153,7	70
158,5	80
164,0	90
170,0	100
164,4	90
159,0	80
153,7	70
149,3	60
145,6	50
142,0	40

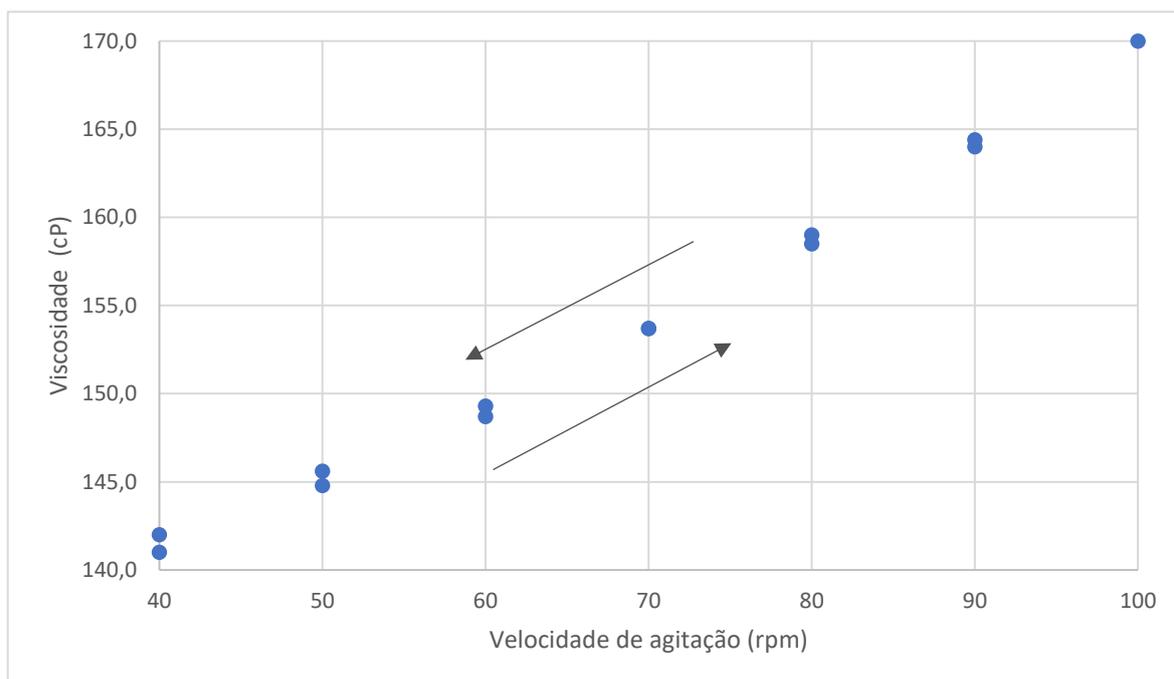


Figura H_4 - Viscosidade (cP) do produto B em função da velocidade de rotação (rpm). A amostra em estudo corresponde à recolhida no fundo do tanque para a condição de operação (m/M).