

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

**“CONTROLE DA FINALIZAÇÃO DA REAÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER
INSATURADO VIA NIR”**

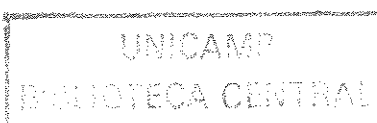
Autor: Ademir Donizeti Liba

Orientador: PROF.DR.João Sinézio de Carvalho.Campos

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Abril de 2004



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	L614c
V	EX
TOMBO BC/	62555
PROC.	16-86-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	1º/3/05
Nº CPD	

Bifid 343074

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L614c
L613c

Liba, Ademir Donizeti

Controle da finalização de reação de resina de poliéster insaturada via NIR / Ademir Donizeti Liba.--
Campinas, SP: [s.n.], 2004.

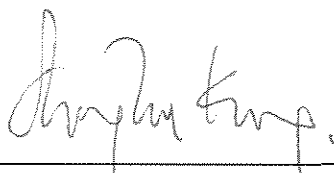
Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gomas e resinas sintéticas. 2. Políesteres. 3.
Plástico reforçado. 4. Plásticos termofixos. 5. Reações
químicas. 6. Polimerização. 7. Espectroscopia de
infravermelho. I. Campos, João Sinézio de Carvalho. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

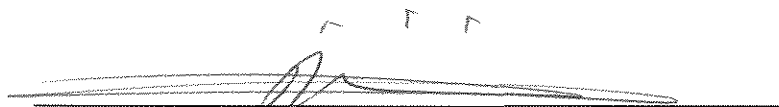
Dissertação de Mestrado defendida por Ademir Donizeti Liba e aprovada em 30 de Abril de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. João Sinezio de Carvalho Campos - Orientador



Prof. Dr. Chang Tien-Kiang (titular)



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira (titular)

Ademir Donizeti Liba

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)

Dedico este trabalho a todos que me incentivaram a realizá-lo

Agradecimentos

A meus pais, por me darem a oportunidade de viver,

Ao PROF.DR.João Sinézio pela orientação e apoio

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela oportunidade de crescer

À Diretoria da Elekeiroz, em especial a Eng.Maria da Conceição Pinto pelo apoio para realização deste.

A Miriam, minha esposa, pelo apoio e compreensão.

Aos meus amigos da Elekeiroz, especialmente ao pessoal da Divisão Resinas, Laboratório de Desenvolvimento de Resinas, João Carlos e Marcelo, pela ajuda indispensável.

Ao meu amigo Carlos Lucchini, que, com seus desafios, me ajudou a trilhar esta estrada.

“E por não saber que era impossível, ele foi e fez”.

Jean Cocteau

RESUMO

A resina de poliéster insaturada (RPI) é um polímero termofixo de baixo peso molecular obtido por condensação, o processo inicia-se através da esterificação entre diálcoois e diácidos saturados e insaturados, com o aumento do peso molecular do polímero, a retirada da água, que é gerada como subproduto da reação, torna-se difícil e lança-se mão do uso do vácuo ou de um maior fluxo de gás inerte para finalização da reação.

Quanto à produção em escala industrial, apesar de conhecerem-se métodos de produção contínua, esta na maioria das indústrias é conduzida em bateladas com tempo de duração em média de 20 horas, podendo variar de acordo com a escolha das matérias primas utilizadas.

Para a obtenção do polímero dentro dos parâmetros especificados, se faz necessário o controle dos radicais carboxilas, medidos através do índice de acidez (IA) e do peso molecular médio numérico (M_n), sendo este último parâmetro obtido de maneira indireta através da viscosidade(η). Para a viscosidade pode-se utilizar a escala Gardner, ou o viscosímetro cone e placa.

A marcha de execução destas técnicas envolve várias etapas, desde a retirada da amostra até a obtenção do resultado da medida, sendo que para a amostragem, dependendo do equipamento disponível, esta pode implicar na interrupção do processo produtivo.

Neste trabalho apresenta-se uma alternativa para o controle da reação, através do infravermelho próximo (NIR), em substituição às técnicas convencionais, com a vantagem do acompanhamento e do controle ser passível de execução em tempo real e sem a necessidade da retirada de amostras. Utilizou-se como base para o trabalho, a utilização anterior do NIR em processos envolvendo outros polímeros, tais como o policloreto de vinila (PVC), o policarbonato, o poliuretano e outros.

Para verificar-se a viabilidade da utilização do NIR em substituição as técnicas convencionais, os valores obtidos para o IA e a viscosidade através destas técnicas foram comparados estatisticamente aos valores obtidos pelo NIR, obtendo-se forte correlação, com confiabilidade estatística de 95%.

Com os resultados obtidos concluiu-se que o NIR pode ser utilizado com vantagens para o controle do processo de obtenção da resina de poliéster insaturada.

Palavras chave: Resina de poliéster insaturada, RPI, controle da reação, espectrometria infravermelho próximo, NIR.

ABSTRACT

The unsaturated polyester resin (UPR) is a thermosetting polymer of low molecular weight obtained by condensation, the process begins through a esterification, between glycols and a mix of saturated and unsaturated acids, when the molecular weight of the polymer increase, the retreat of the water, generated as by-product of the reaction, if it turns more difficult and are necessary to use a vacuum or a larger flow of inert gas for finalization of the reaction.

The production in industrial scale, in spite of they know each other methods of continuous production, are made in a batch with 20 hours long, could vary in agreement with the choice of the raw materials.

For the obtaining of the polymer in the specified parameters, are necessary the control of the acid number (AN) and of the molecular weight (M_n), being this last obtained parameter in an indirect way through the viscosity. For measures those properties, are used as tools for the measure of the acidity number by titrimetric methods, and for the viscosity are use the Gardner scale, or the cone and plate viscometer. These techniques involves several stages, from the take of the sample to the obtaining of the result of the measure, and for obtain the sampling, depending on the available equipment, this can implicate in the interruption of the productive process.

In this work we propose an alternative for the control of the reaction, by near infrared spectrometer (NIR), in substitution to the conventional techniques, with the advantage of the attendance and of the control to be susceptible to execution in real time and without the need of take samples. It was used as base for the work, the previous work of NIR in processes involving other polymeric materials, such as polyvinyl chloride (PVC), polycarbonate, the polyurethane and others.

To verify the viability of the use of NIR in substitution of the conventional techniques, the values obtained for acid number and viscosity through these techniques were compared to the values obtained by NIR, being obtained strong correlation, with statistical reliability of 95%.

With the obtained results it was ended that NIR can be used with advantages for the process control of unsaturated polyester resin.

Key Words: unsaturated polyester resin, UPR, process control, near infrared spectrometer, NIR.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	19
1.1	INTRODUÇÃO	19
1.2	OBJETIVO	20
1.3	JUSTIFICATIVAS	21
CAPÍTULO 2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	RESINA DE POLIÉSTER INSATURADA	24
2.1.1	<i>Propriedades e características de performance.</i>	24
	Propriedades mecânicas	24
	Propriedades Termomecânicas	25
	Propriedades Dielétricas	25
	Propriedades químicas	26
	Flamabilidade	27
	Exotermia de Cura	Erro! Indicador não definido.
	Intemperismo	27
2.1.2	<i>Processos de aplicação</i>	27
	Processos de aplicação em molde aberto	28
	Processos em molde fechado	28
2.1.3	<i>Matérias-primas</i>	29
	Glicóis / ácidos saturados e insaturados / monômeros	29
	Estabilizantes	35
	Catalisadores	35
2.1.4	<i>Equipamentos e processamento</i>	38
2.1.5	<i>Reação de Obtenção</i>	39
	Poliesterificação	39
2.1.6	<i>Controle de finalização da reação</i>	42

Análises de grupos finais	43
Determinação do Peso Molecular	43
2.2 APLICAÇÕES DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	49
2.2.1 Misturas industriais de Cloreto de Polivinila (PVC).....	50
2.2.2 Reações de policondensação.....	51
2.2.3 Reticulação de compósitos de resina epóxi e fibra de grafite.....	52
2.2.4 Cinética de polimerização.....	52
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS	55
3.1.1 Reagentes	55
3.1.2 Equipamentos e Vidrarias para Síntese.....	56
3.1.3 Formulação 1	57
3.1.4 Formulação 2.....	57
3.1.5 Processo de Obtenção	58
3.2 MÉTODOS.....	59
3.2.1 Determinação do índice de acidez.....	59
3.2.2 Determinação da viscosidade cone e placa.....	61
3.2.3 Índice de acidez e Viscosidade via infravermelho próximo (NIR)	62
3.2.4 Construção da curva de calibração para o NIR	66
Análise das metodologias de referência.....	67
Preparação da curva de calibração para a RPI formulação 2	70
Preparação da curva de calibração para a RPI formulação 1	74
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 CORRELAÇÃO ENTRE O NIR E TITULOMETRIA	77
4.2 CORRELAÇÃO ENTRE NIR E VISCOSÍMETRO CONE E PLACA	85
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS	
TRABALHOS	94
CAPÍTULO 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: anidrido maleico	30
Figura 2 : monômero de estireno.....	30
Figura 3 : propileno glicol.....	30
Figura 4 : anidrido ftálico	31
Figura 5 : ácido isoftálico	31
Figura 6 : ácido t-ftálico	31
Figura 7: monoetileno glicol.....	32
Figura 8: dietileno glicol	32
Figura 9: bisfenol A.....	32
Figura 10: ácido adípico	32
Figura 11: dicitlopentadieno.....	33
Figura 12: ácido fumárico	33
Figura 13: anidrido clorêndrico	34
Figura 15 – reação da hidroquinona com o oxigênio	35
Figura 17 – Influencia do DMA no ganho de dureza da resina.....	37
Figura 18 – esquema de produção industrial.....	39
Figura 21 - Diagrama de blocos de GPC.....	45
Fig. 21 - Representação esquemática de GPC.	47
Figura 22. Cromatogramas de GPC.....	48
Figura 23 – espectros NIR para PVC.	51
Figura 25 – monitoramento da cinética do isobutileno.....	53
Figura 26 – espectros NIR do isobutileno.....	53
Figura 27 - espectros NIR do óxido de etileno.....	54

Figura 28 – montagem do equipamento de síntese para RPI	59
Figura 29 – espectros das amostras da RPI.....	71
Figura 30 – espectros das amostras da RPI.....	72
Figura 31 – correlação entre NIR e titulometria	73
Figura 32 – correlação entre NIR e viscosidade	73
Figura 33 – espectros NIR de RPI.....	75
Figura 34 – espectros NIR (regiões de correlação)	75
Figura 35 – curva de correlação NIR e titulometria.....	76
Figura 36 – curva de correlação NIR e viscosidade	76
Figura 37 – índice de acidez via titulometria e NIR.....	79
Figura 38 – Índice de acidez para a RP 2160.....	81
Figura 39 – índice de acidez, experimento 2105r7	83
Figura 40 – Índice de acidez, experimento 2169	84
Figura 41 –viscosidade, experimento 2160	87
Figura 42 – viscosidade experimento 2168	89
Figura 43 – viscosidade experimento 2105	90
Figura 44 – viscosidade, experimento 2169	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas para fabricação de RPI.....	34
Tabela 2 – Sistemas de catálise para RPI.....	37
Tabela 7 : Dados de GPC:.....	47
Tabela 8 – reagentes utilizados para síntese da RPI formulação 1.....	57
Tabela 9 – reagentes utilizados para síntese da RPI formulação 2.....	57
Tabela 10 – análise da metodologia de referência	67
Tabela 11 – análise da metodologia de referência	68
Tabela 12 – análise da metodologia de referência	69
Tabela 13 – análise da metodologia de referência	69
Tabela 14 – curva de calibração para RPI formulação 2.....	70
Tabela 15 – curva de calibração para RPI formulação 1.....	74
Tabela 16 – índice de acidez, experimento RP2168.	77
Tabela 17 – Teste de Anova e comparação múltiplas de Tukey-Kramer, experimento 2168.....	78
Tabela 18 – índice de acidez, experimento RP2160.	79
Tabela 21 –Índice de acidez, RP 2105 r7.....	82
Tabela 22 – Testes de Anova e Tukey-Kramer, RP 2105r7	82
Tabela 23 – Índice de acidez, experimento 2169	83
Tabela 24 – Teste Anova e Tukey-Kramer, experimento RP 2169	84
Tabela 25 –Viscosidade, experimento RP2160.....	85
Tabela 26 – Viscosidade, teste Anova e Tukey-Kramer, RP 2160.	86
Tabela 27 – Viscosidade, experimento RP2168.....	87
Tabela 28 –Teste Anova e Tukey-Kramer, RP 2168	88

Tabela 29 – Viscosidade, experimento 2105 r7	89
Tabela 30 – Teste Anova e Tukey-Kramer, experimento 2105 r7	90
Tabela 31 – Viscosidade, experimento 2169	91
Tabela 32 – experimento 2169, teste Anova.	91
Tabela 33 – experimento 2169, teste Tukey-Kramer	92
Tabela 34 – Melhoras com uso do NIR	95

NOMENCLATURA E ABREVIações

ASTM	American Society for testing and materials
BMC	moldagem de compósitos em massa
BPA	Bisfenol A
BPO	Peróxido de benzoila
CAN	Anidrido clorêndrico
CEH	Chemical Economics Handbook
cm	centímetros
Co	Cobalto
cone e placa	viscosímetro cone e placa
D	Polidispersividade
DBNPG	Dibromoneopentil Glicol
DCPD	Diciclopentadieno
DEA	Dietilamina
DEG	Dietileno Glicol
DMA	Dimetilanilina
DMPT	Dimetil-p-toluidina
DPM	Distribuição de peso molecular
g	gramas
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IA	Índice de acidez
IPA	Ácido isoftálico
IR/ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformata de Fourier/Reflexão total atenuada
Kg	Kilogramas

KOH	hidróxido de potássio			
KOH	Hidróxido de potássio			
L	litros			
LEC	Cromatografia líquida por exclusão			
m	massa			
m ³	metros cúbicos			
MA	Anidrido maleico			
MEG	Monoetileno glicol			
MEKP	Peróxido de metil-etil-cetona			
mg	miligramas			
mg/g	miligramas por grama			
ml	mililitros			
mm	milímetros			
mmHg	milímetros de mercúrio			
Mn	peso molecular médio numérico			
mol	número de moles			
Mw	Peso molecular médio ponderado			
My=Mv	peso molecular médio viscosimétrico			
N	Normalidade			
NIR	Espectroscopia infravermelho próximo			com
transformata de Fourier				
nm	nanômetros			
NPG	Neopentil Glicol			
η	viscosidade			
°C	graus Celsius			

P	poises
PA	Anidrido orto-ftálico
pa	para análise
PCA	Análise de componente principal
PCR	Regressão do componente principal
PET	Polietileno Tereftalato
PG = PGI	Propileno glicol
PLS	Mínimos quadrados parciais
PM	Peso molecular
ppm	partes por milhão
PRFV	Plástico reforçado com fibra de vidro
psi	pounds square inches
PVC	cloreto de polivinila
RPI	Resina de Poliéster Insaturada
rpm	rotações por minuto
RTM	Moldagem por transferencia de resina
seg	segundos
SMC	Moldagem de compósitos em filmes
TA	ácido tereftálico
TBC	terc-butilcatecol
TBPA	anidrido tetrabromoftálico
TBPA	anidrido tetrabromoftálico
Tg	temperatura de transição vítrea
THPA	anidrido tetrahidroftálico
TIT	titulometria

UV	radiação ultravioleta
V	Volume
Visc.	Viscosidade

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 Introdução

Resinas poliéster insaturada (RPI), como são genericamente conhecidas, compreendem uma família versátil de polímeros termofixos, de baixo peso molecular, derivadas de diácidos ou anidridos insaturados dissolvidos em monômeros vinílicos (Kirk, 1996). A estrutura química da RPI difere dos poliésteres lineares (Zbigniew, 1989), pois apesar de ter a ligação éster, possui também ligações duplas, capazes de reagir com monômeros vinílicos, permitindo a formação de ligações cruzadas.

A produção de RPI inicia-se durante a primeira guerra mundial (Zbigniew, 1989); utilizando como matérias primas o ácido ftálico e o glicerol, a resina formada foi utilizada como material de impregnação para madeiras ou papéis. Já em 1927, Kienle preparou uma RPI modificada, com o anidrido ftálico, glicerol e um ácido graxo insaturado, esta resina foi utilizada como laca ou verniz.

O protótipo de RPI utilizado conjuntamente com fibra de vidro, para a produção do primeiro composto plástico reforçado com fibra de vidro, foi feito em 1940 (Kirk, 1996). A alta resistência e a radiotransparência desse material fez com que o seu uso crescesse rapidamente, durante o fim da 2ª guerra mundial, onde foi utilizado na fabricação de protetor de receptores de radar e outros equipamentos militares.

A utilização se expandiu rapidamente, predominantemente nas aplicações em conjunto com fibras de vidro, denominadas de poliéster reforçado com fibra de vidro, PRFV, ou em processos de fundição, utilizadas com cargas ou como aglutinador de minérios. Os produtos de RPI são utilizados em mercados significativos como, o de produção de máquinas, peças automotivas, elétricas e nas áreas de engenharia.

Devido à variedade de aplicações, a produção de RPI se expandiu rapidamente, chegando a crescer 10 % ao ano (Zbigniew, 1989), excedendo o volume global de 1.500.000 ton/ano (Kirk, 1996). Atualmente o mercado mundial

de RPI esta em 1,9 milhões ton/ano, (Ring, 2002), com perspectiva de crescimento de 2% até 2006. Conforme informações da Asplar, em 2003 o mercado brasileiro do produto esta em 80.000 ton/ano.

A versatilidade do uso da RPI favoreceu o desenvolvimento de vários processos de aplicação e de tipos específicos de resinas, necessários aos processos de aplicação e ao uso final de peças fabricadas.

Com relação ao processo e seu controle, ponto de extrema importância na produção de tais materiais, muito se tem investido pelas indústrias, no sentido de maximizar a produção, tendo como foco o domínio das reações de formação da RPI.

O controle da reação de formação de RPI baseia-se tipicamente na medida do Índice de Acidez, que deve variar entre 25 a 30 mg KOH/g para a maioria das resinas de mercado, e no peso molecular do polímero, que deve variar entre 1800 a 2500. O peso molecular no final da reação aumenta exponencialmente e usa-se interromper a reação antes deste ponto, como forma de prevenir a geleação no reator (Kirk, 1996).

Na maioria das publicações consultadas, (Kirk, 1996), (Selley, 1992), (Amoco, 1990) e (Loza, 2000) a técnica analítica empregada para o controle do índice de ácidos é a titulometria, utilizando-se metodologia ASTM D1639-90 e para a medida da viscosidade utiliza-se a escala Gardner-Holdt através da metodologia ASTM D1545-89, ou ainda em publicações mais recentes, (Airolla, 2003), já se utiliza o viscosímetro cone e placa, em substituição à escala Gardner-Holdt.

Quanto a espectrometria por infravermelho próximo (NIR), esta foi utilizada para medir e controlar a cura em materiais poliméricos por (Sturm, 1986), (Steverson, 1989) e (Zsolnay, 1983) e para o monitoramento de reações de policondensação ou poliadições por (Wolf, 1996).

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é colaborar para a introdução de um melhor controle na reação de obtenção das RPI's, visando a maximização da produção e uma maior consistência na qualidade do produto. Neste sentido apresenta-se uma

alternativa utilizando-se o controle via espectrometria por infravermelho próximo (NIR) em substituição as técnicas de monitoramento usuais; medidas de viscosidade, por viscosímetro cone e placa ou escala Gardner-Holdt, e medidas de índice de acidez através da titulometria.

1.3 Justificativas

O uso do NIR no controle do processamento da RPI pode trazer benéficos na qualidade do produto e no tempo do processamento, a saber:

Com a utilização das técnicas convencionais; titulometria e viscosidade, se faz necessário a retirada de amostras do reator, o encaminhamento da amostra ao laboratório e a execução da marcha analítica até a obtenção do resultado, dessa maneira sempre há um intervalo de tempo entre a retirada a amostra e a obtenção do resultado, de no mínimo 30 minutos, dessa maneira depois de executarem-se as análises, comparar-se com as especificações, e determinar-se ou não a parada da reação, já decorreram no mínimo 30 minutos, e o produto analisado já não igual ao contido no reator.

Ainda devido às tarefas envolvidas para a retirada de amostras, como por exemplo, nos momentos em que o reator encontra-se sob vácuo e não conte com dispositivos para a retirada de amostras nesta condição, é necessário um tempo adicional para execução de uma rampa que retorne o reator à pressão atmosférica e possibilite a retirada da amostra, devido a este problema a retirada de amostra obedece a uma freqüência que geralmente é a cada hora. Assim mesmo quando uma amostra é analisada e demonstra estar muito próxima a especificação, a próxima amostra só será retirada após uma hora, quando o produto poderá estar com viscosidade muito acima da faixa especificada, ou em casos de resinas muito reativas, o produto de reação pode ser levado a geleação total, com prejuízos ao equipamento e com interrupção do processo produtivo.

Então, com emprego do NIR, em substituição aos métodos convencionais, poderemos aumentar a produtividade da unidade industrial pela redução de tempo

de ocupação dos reatores e melhorar a consistência da qualidade do produto pelo controle e parada da reação com maior exatidão.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As resinas de poliéster insaturadas, como geralmente são conhecidas, são polímeros de baixo peso molecular, derivados de anidridos ou ácidos insaturados, dissolvidos em monômeros vinílicos insaturados, constituem uma família versátil de materiais termofixos, (Kirk, 1996), (Selley, 1992), (Zbigniew, 1989).

Os primeiros produtos foram produzidos nos anos 40, e eram usadas junto com reforços de fibra de vidro para produzir os primeiros plásticos compostos. A alta resistência aliada à uma boa radiotransparência ampliou seu papel na fabricação de coberturas de radar, sendo empregada em grande quantidade no final da Segunda Guerra Mundial, (Kirk, 1996).

O mercado para as resinas se expandiu rapidamente; sua aplicação dominante é em conjunto com fibra de vidro, formando laminados conhecidos genericamente como plástico reforçado com fibra (PRFV) no Brasil, "glass reinforced Plastic" (FRP), ou "Fiber reinforced plastic" na Europa.

As resinas também são utilizadas como agente agregador para cargas minerais em processos de fundição, na produção mármores sintéticos ou concretos poliméricos, (Kirk, 1996).

Este capítulo está dividido em três partes principais. Na primeira parte dá-se uma visão geral sobre a resina de poliéster insaturada, descrevem-se suas propriedades, seus processos de aplicação, as principais matérias primas utilizadas para a sua fabricação, os equipamentos de processo, as formulações mais usuais, o processo de fabricação envolvido, as principais variáveis de processo para a obtenção do polímero e a reação de poliesterificação para obtenção da RPI.

Na segunda parte apresenta-se as técnicas analíticas utilizadas atualmente para o controle da reação e na terceira parte mostra-se o uso do NIR para controle de polimerizações de PVC, policarbonato, etc.

2.1 RESINA DE POLIÉSTER INSATURADA

2.1.1 Propriedades e características de performance.

Apresentam-se as principais propriedades da RPI, o nível de insaturação do polímero de poliéster determina as características de desempenho essenciais, embora outros componentes do polímero podem influenciar características térmicas, elétricas e mecânicas, (Zbigniew, 1989).

Os polímeros com ligações cruzadas dão plásticos termofixos, que não podem retornar a sua condição original por aquecimento. Esta característica confere ao polímero boa resistência à temperatura, boa resistência química, e alto módulo de flexão. Resinas de poliéster com ligação cruzadas são materiais rígidos e sensíveis à fratura, reforçando com fibra de vidro, produz um plástico composto que tem características de força satisfatória para substituir materiais fabricados convencionalmente com madeira, aço ou concreto (Zbigniew, 1989).

Agregados e cargas também melhoram as características de força de resinas de poliéster e são amplamente usados na fabricação de mármore sintéticos, pisos e outros materiais para construção, as resinas são usadas ainda sem adição de cargas ou reforços na fabricação de bolas de boliche e botões ou no recobrimento de laminados e madeiras, (Kirk, 1996).

Propriedades mecânicas

O desempenho de várias composições de RPI pode ser distinguido comparando-se as propriedades mecânicas de filmes moldados da resina pura. Esta técnica é usada para caracterizar pequenas mudanças na flexão, elasticidade, e propriedades de compressão que geralmente são encobertas quando os corpos de prova são feitos com resinas cargueadas ou em laminados reforçados com fibra de vidro, (Kirk, 1996).

De uma maneira geral, RPI's de peso molecular mais alto tem maior resistência à tração, formulações contendo dietileno glicol e ácido adípico têm

maior resiliência, dando como resultado o aumento de elasticidade e diminuição da resistência e do módulo de flexão.

As resinas isoftálicas tem propriedades mecânicas melhoradas, quando comparadas as Orto-ftálicas, logo são preferidas em aplicações que requerem melhor desempenho estrutural, (Kirk, 1996). As resinas acrílicas-epóxi com bisfenol A, têm desempenho elástico excepcional e demonstram melhor resistência à fratura, importante propriedade para a fabricação de tubos e tanques por enrolamento filamentar.

Propriedades Termomecânicas.

As resinas de poliéster insaturadas curadas contém na sua estrutura ligações cruzadas, essas ligações elevam as características termofixas do polímero, como a resistência ao amolecimento e a deformação a temperaturas elevadas, (Kirk, 1996).

A rede reticulada sofre uma transição estrutural durante o aquecimento, onde o estado cristalino rígido se transforma em amorfa na temperatura de Transição vítrea, T_g , que é acompanhada por uma pequena expansão de volume, permitindo um pouco de relaxamento e deformação ao longo dos limites da micela.

Combinações de Resinas poliéster têm baixo coeficiente de condutividade térmica, o que pode manter a retenção das propriedades em laminados de maior espessura a temperaturas maiores, como também torna desnecessário o uso de isolamento secundário, (Kirk, 1996), (Selley, 1992).

O coeficiente de expansão térmica de compostos de resinas reforçadas com fibra de vidro é semelhante a alumínio, (Kirk, 1996), (Selley, 1992).

Propriedades Dielétricas

Resinas de poliéster tipicamente não são condutoras elétricas, têm baixa característica dipolar, alta constante dielétrica e resistividade superficial. Com alta

tensão ou corrente, os plásticos com ligações cruzadas falham devido a formação de arco carbono, causando o chamuscamento da superfície do polímero, o que forma um resíduo carbonatado condutor, possibilitando a condutividade elétrica, o que pode ser indesejável em muitas situações, (Kirk, 1996), (Selley, 1992).

A utilização de alumina tri-hidratada suprime a formação do arco carbono na superfície, e pode ser usado em combinações com fibra de vidro em produtos, a serem utilizados em aplicações elétricas.

Propriedades químicas.

Na RPI, após reticulação, são formadas redes tridimensionais que resistem a penetração e ao ataque da maioria das substâncias químicas corrosivas e solventes apolares, (Kirk, 1996), (Selley, 1992).

Álcalis fracos e solventes polares como cetonas, solventes clorados, e solventes aromáticos atacam RPI's orto-ftálicas, isoftálicas, e de Diciclopentadieno.

A água, quando penetra na rede tridimensional da resina, produz diferentes efeitos, que variam de acordo com sua composição, sendo que a densidade da rede cruzada e a presença de componentes estéricos nos grupos de éster podem aumentar a resistência à água, (Kirk, 1996), (Selley, 1992), (Zbigniew, 1989).

O ataque químico normalmente é minimizado incorporando-se à superfície do composto, véus de superfície resistente à corrosão (fibra de vidro classe C) e resina resistente ao ataque químico.

Combinações de poliéster reforçadas com fibra de vidro, tem boa resistência em ambientes que contem ácido clorídrico e fosfórico; mas não resistem a ácido sulfúrico e nítrico, que oxidam e degradam o polímero rapidamente, (Selley, 1992)..

Flamabilidade

Produtos de RPI se inflamam e na queima emitem fumaça fuliginosa, a inflamabilidade pode ser reduzida significativamente por componentes halógenos modificados, formulados no polímero de poliéster, como o anidrido clorêndrico, anidrido tetrabromoftálico ou o dibromoneopentil glicol, ou ainda adicionados no sistema monomérico, como por exemplo, o dibromoestireno.

Também são usados elementos aditivos retardantes de chama, como o trióxido de Antimônio, que a níveis de 5% sobre a quantidade de resina proporciona efeitos no retardamento de chama, em combinação intermediários halogenados.

Intemperismo

Laminados de Resinas de poliéster reforçados com fibra de vidro, recobrimentos na forma de gel coat, e peças fundidas tem boa performance quando expostos à ambientes externos exposições ao ar livre, como prova, temos peças náuticas, tanques, tubos, e fachadas arquitetônicas produzidas nos anos sessenta ainda permanecem em serviço, (Kirk, 1996).

Os poliésteres sofrem pequenas mudanças em sua superfície quando exposto à luz solar direta, sendo que descoloração ou amarelamento são os efeitos mais visíveis, também podem ocorrer micro fissuras ou perda de brilho decorrente de produtos não adequadamente formulados para a exposição a ambientes externos. Ao longo do tempo pode ocorrer erosão de superfície, com exposição das fibras, que se não corrigido, com uma nova cobertura, pode conduzir a perda rápida de integridade estrutural.

2.1.2 Processos de aplicação

Este item envolve a aplicação das RPI's em diferentes processos, divididos em 2 seguimentos principais, moldagem aberta, onde se incluem principalmente os processos de laminação manual e por atomização, e fechada,

onde encontra-se os processos RTM, BMC, SMC e pultrusão, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Processos de aplicação em molde aberto

Peças de resinas de poliéster são fabricadas facilmente em processos que utilizam molde aberto à temperatura ambiente, esse tipo de processo atinge mais que 80% do volume de produção, sendo o restante sendo fabricados usando moldes de metal em altas temperaturas em processos automatizados, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

O processo de laminação manual ou por atomização usado universalmente para a produção de compostos laminados que incorporam como reforço a fibra de vidro, é muito eficiente para a fabricação de partes com grandes dimensões, como barcos, banheiras, tanques, formas arquitetônicas, e acessórios recreativos.

Produtos de simetria axial como tubos e tanques podem ser produzidos por enrolamento filamentar utilizando fibras contínuas de vidro embebido em resina sobre um mandril giratório., (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Resinas cargueadas são utilizadas para fabricação de mármore e granitos sintéticos, a fabricação de acessórios para banheiro e tampos para cozinha tem se tornado um mercado interessante para RPI's que sejam capazes de absorver grande quantidade de carga. Normalmente nesta aplicação utilizam-se géis protetores com resistência a hidrólise superior, para aumentar-se a resistência ao desgastes naturais destes ambientes, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Processos em molde fechado

Em um esforço para a melhoria da produtividade dos processos de laminação manual, foram desenvolvidos processos em moldes fechados que contem molde e contra-molde que se encaixam.

RTM

Neste processo o reforço de fibra de vidro é colocado no molde ainda aberto, os moldes são então fechados, a resina é catalisada e injetada no molde sob pressão. Depois o processo foi modificado para o uso de vácuo, o que assegurou a remoção completa do ar ocluso no molde e do enchimento mais rápido do molde, o processo é adaptável a componentes de grande dimensão e pode ser usado para encapsular espuma, alumínio, e componentes de madeira na estrutura. O processo também é benéfico para a redução das emissões de estireno para o meio ambiente, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

BMC – SMC

Compressão à altas temperaturas e pressão, cresceram rapidamente entre 1985 e 1995, com as aplicações do PRFV na indústria automotiva. A moldagem de compostos que incorporam resina, catalisador, cargas, pigmentos, e a fibra de vidro foram chamada de BMC e SMC, este processo cumpre os requisitos para componentes elétricos, partes de máquina de costura, bancos, peças automotivas dentre outras, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

2.1.3 Matérias-primas

Neste item, descreve-se as principais matérias primas utilizadas para a fabricação das RPI's e seus principais reflexos nas características do produto.

Glicóis / ácidos saturados e insaturados / monômeros

As matérias primas comumente utilizadas na fabricação das RPI's estão listadas na tabela I, em ordem de importância comercial, abaixo descreve-se os principais reflexos destas matérias primas nas características do produto.

As propriedades de polímeros formadas pela esterificação com crescimento em etapas, de glicóis e diácidos pode ser manipulado pela escolha de matérias-primas. A reatividade fundamental da maioria de resinas comerciais é derivada do anidrido maleico (MA), figura 1, o componente insaturado do polímero,

e o estireno, figura 2, como o monômero correactante, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).



Figura 1: anidrido maleico, $C_4H_2O_3$, massa molecular: 98,06, número no CAS: 108-31-6.

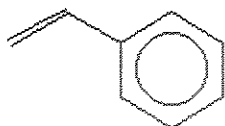


Figura 2 : monômero de estireno, C_8H_8 , massa molecular: 104.15, número no CAS: 100-42-5

O propileno glicol (PG), figura 3, é o principal diálcool usado na maioria das composições, e o anidrido orto-ftálico (PA), figura 4, é o diácido principal incorporado para moderar a reatividade e o desempenho das resinas finais, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

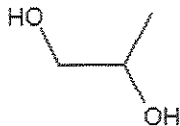


Figura 3 : propileno glicol, $C_3H_8O_2$, massa molecular 76.09, número no CAS: 57-55-6

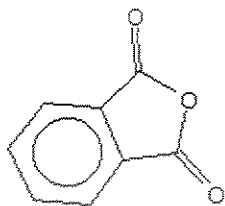


Figura 4 : anidrido ftálico, $C_8H_4O_3$, massa molecular: 148.12, número no CAS: 85-44-9

O ácido isoftálico (IPA), figura 5, é selecionado para aumentar resistência térmica como também produzir plásticos com ligações cruzadas mais fortes e resilientes, melhorando a resistência ao ataque químico. O ácido tereftálico (TA), figura 6, provê propriedades semelhantes ao ácido isoftálico, mas tem uso limitado, pois dá resinas com baixa solubilidade em estireno.

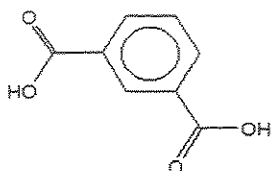


Figura 5 : ácido isoftálico, $C_8H_6O_4$, massa molecular: 166.13, número no CAS: 121-91-5

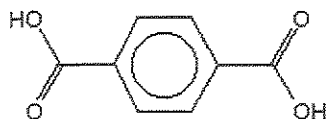


Figura 6 : ácido t-ftálico, $C_8H_6O_4$, massa molecular: 166,13, número no CAS: 100-21-0

Além do propileno glicol, outros glicóis podem ser usados para dar propriedades diferenciadas a estas composições simples. O monoetilenoglicol (MEG), figura 7, é usado em um grau limitado para redução de custo, o dietileno glicol (DEG), figura 8, produz um polímero mais flexível que pode resistir melhor ao impacto, o neopentil glicol (NPG) é usado em a maioria dos produtos comerciais para melhorar à resistência aos raios UV e resistência à água, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

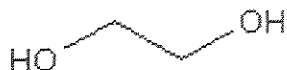


Figura 7: monoetileno glicol, $C_2H_6O_2$, massa molecular: 62.07, número no CAS: 107-21-1

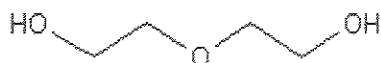


Figura 8: dietileno glicol, $C_4H_{10}O_3$, massa molecular: 106.12, número no CAS: 111-46-6

O Bisfenol A (BPA), figura 9, confere um alto grau de resistência a ambientes ácidos e alcalinos e também aumenta a resistência da resina a altas temperaturas.

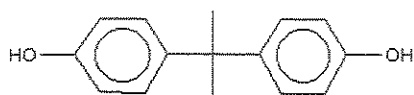


Figura 9: bisfenol A, $C_{15}H_{16}O_2$, massa molecular: 228.29, número no CAS: 80-05-7

Ácidos alifáticos de cadeia longa, como o ácido adípico, figura 10, geralmente são usados melhorar a flexibilidade e aumentar propriedades de impacto, demonstrando alguma melhoria em resinas modificadas com o monoetilenoglicol e dietilenoglicol, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

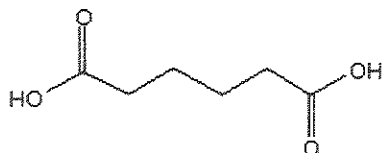


Figura 10: ácido adípico, $C_6H_{10}O_4$, massa molecular: 146.14, número no CAS: 124-04-9.

Novas composições de poliéster derivadas de dicitlopentadieno (DCPD), figura 11, reagido com anidrido maleico dão resinas com propriedades

diferenciadas e com menor custo. Estas composições deslocaram as resinas ortoftálicas com maior ênfase em peças laminadas para aplicações marítimas ou sanitárias, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

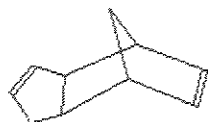


Figura 11: dicitopentadieno, $C_{10}H_{12}$, massa molecular: 132.20, número no CAS: 77-73-6

O polietileno tereftalato reciclado (PET) confere as resinas propriedades excelentes, devido ao ácido tereftálico, além de proporcionar redução de custos significativos e ser uma matéria prima ecologicamente correta, (Kirk, 1996).

Outras matérias-primas secundárias são usadas para necessidades específicas, tais como o ácido fumárico, figura 12, isômero geométrico do ácido maleico, é selecionado para maximizar a resistência térmica ou a corrosão, quando esterificado com bisphenol A, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

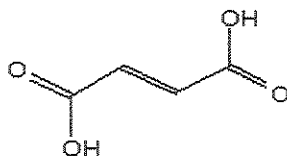


Figura 12: ácido fumárico, fórmula: $C_4H_4O_4$, massa molecular: 116.07, número no CAS: 110-17-8

O anidrido tetrahidroftálico (THPA) é utilizado para melhora de resiliência e secagem ao ar de resinas a serem utilizadas para recobrimento.

Os intermediários halogenados, como o dibromo neopentilglicol (DBNPG), que é um derivado alcoilado do tetrabromo-bisfenol A é usado extensamente para obtenção de resinas antichamas, sendo que propriedades semelhantes

podem ser obtidas a partir de diácidos halogenados, como o anidrido clorêndrico, figura 13, e o anidrido tetrabromoftálico (TBPA), (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

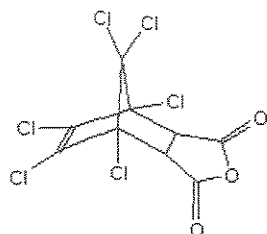


Figura 13: anidrido clorêndrico, $C_9H_2Cl_6O_3$, massa molecular: 370.83, número no CAS: 115-27-5

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas para fabricação de Resina de Poliéster Insaturada em ordem de importância comercial, (Selley, 1992).

Glicóis	Diácidos ou anidridos Saturados	Diácidos ou anidridos Insaturados	Monômeros Insaturados
propileno glicol	anidrido ftálico	anidrido maleico	estireno
dietileno glicol	diclopentadieno-anidrido maleico	ácido fumárico	viniltolueno
etileno glicol	ácido isoftálico	ácido metacrílico	metacrilato de metila
neopentil glicol	ácido adípico	ácido acrílico	dialil ftalato
dipropileno glicol	anidrido clorêndrico	ácido itacônico	α -metil-estireno
dibromo-neopentil glicol	anidrido tetrabromoftálico		trialil-cianureto
bisfenol a diglicidil éter	ácido tereftálico		divinil-benzeno
bisfenol a dipropóxi éter	anidrido tetracloroftálico		
tetrabromo-bisfenol-dietoxi-eter			
óxido de propileno			
1,4 butanodiol			

Estabilizantes.

Largamente utilizado nos materiais poliméricos, com funções específicas, a hidroquinona, é muito utilizada nas RPI's por prover estabilidade durante o processamento e durante o processo de estocagem, preferencialmente na fase de dissolução da resina de poliéster que é feita à quente no monômero de estireno. A aeração do monômero de estireno com oxigênio do ar é exigido para ativar o estabilizante que é convertido em uma mistura em equilíbrio de quinona e quinidrona, figura 14, utilizando-se a hidroquinona a níveis de 150 ppm, é possível que a resina de poliéster alcance um tempo de prateleira de mais de 6 meses (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

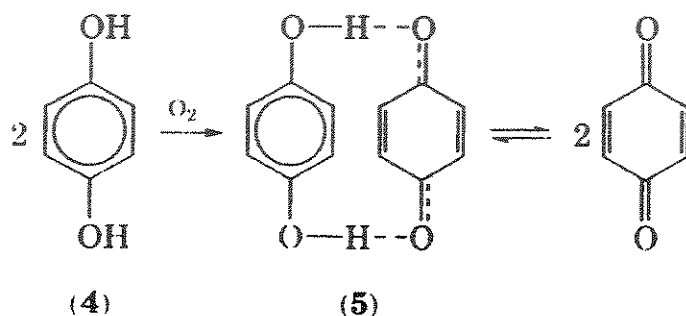


Figura 15 – A hidroquinona (4) reage com o oxigênio do ar, formando uma mistura em equilíbrio de quinonas e quinidrona (5).

O naftenato de cobre é um estabilizador ativo à níveis de 10 ppm; enquanto que a níveis mais altos, ao redor de 150 ppm, influencia a taxa de cura.

O terc- butilcatecol (TBC) é um estabilizador usado pelos fabricantes para ajustar o tempo de gel do polímero à temperatura ambiente.

Catalisadores

Os catalisadores são essencialmente necessários para disparar e controlar a velocidade das reações, na tabela 2 descreve-se os principais sistemas de catálise utilizados para RPI's, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

A baixa viscosidade das resinas, e sistemas de cura à temperatura ambiente desenvolvidos pelos peróxidos facilitou a expansão de resinas de

poliéster em escala comercial, devido ao uso de técnicas de fabricação relativamente simples e com a utilização de moldes abertos à temperatura ambiente.

Os sistemas de catálise dominantes, que usam temperatura ambiente nos processos de fabricação, são baseados em promotores metálicos em combinação com hidroperóxidos e peróxidos, encontrados no peróxido de metil-etil-cetona (PMEK) e outras peracetonas.

Os promotores, tais como octoato de cobalto, solúvel em monômero de estireno, sofrem oxido-redução controlada na reação com MEKP, gerando peróxidos com radicais livres, que iniciam a reação cruzada controlada. Este sistema de catálise é sensível à temperatura e não funciona bem à temperaturas abaixo de 10°C e acima de 35°C, quando a geração de radicais livres pode ser muito prolífica, dando origem a reações cruzadas incompletas. Os sistemas oxido-redução são indicados para processos de fabricação onde as variações de temperaturas ficam entre 20 e 30 °C, (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).



Os sais quaternários de amônio e aminas terciárias aceleram a taxa de reação de sistemas oxido-redução de catálise. As aminas terciárias formam complexos benéficos com os promotores de cobalto, facilitando a transição ao mais baixo estado de oxidação. O naftenato de cobre mostra uma influência sem igual na taxa de cura em sistemas de oxi-redutores e é amplamente usado alongar o tempo de cura e reduzir o desenvolvimento de exotermia durante as reações cruzadas.

Para temperaturas de aplicação abaixo de 10°C, ou para aceleração das taxas de cura a temperatura ambiente, sistemas diferentes dos de oxi-redução como o que utiliza peróxido de benzoíla iniciado por aminas terciárias como a dimetilnilina (DMA), é amplamente aplicado. Neste mesmo sistema, pode ser alcançada uma cura mais rápida com o uso da dimetil-p-toluidina (DMPT), ou

sistemas de cura mais moderadas utilizando dietilamina (DEA), (Selley, 1992), (Kirk, 1996), (Zbigniew, 1989).

As aminas terciárias também são efetivas como aceleradores em sistemas oxi-redutores de cobalto na aceleração da taxa de cura e no desenvolvimento de dureza, conforme figura 17, otimizando os sistemas de produção efetuados a temperatura ambiente.

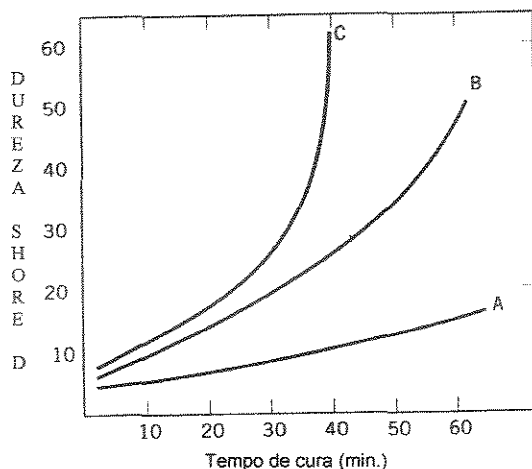


Figura 17 – Influencia do DMA no ganho de dureza, onde todos os sistemas contêm 0,5 % de naftenato de cobalto e 1% de MEKP, e A não tem DMA, B com 0,05% de DMA e C com 0,1% de DMA.

Tabela 2 – Sistemas de catálise utilizados para resinas de poliéster insaturado, (Kirk, 1996).

Catalisador	Ativador	Temperatura de processo (°C)
peróxido de benzoíla	dimetilanilina	0 – 25
peróxido de metil-etil-cetona	octoato de cobalto	20 – 25
hidroperóxido de cumeno	naftenato de manganês	25 – 50
peróxido de laurila	calor	50 – 80
per-octoato de terc-butila	calor	80 – 120
peróxido de benzoíla	calor	80 – 140
peróxido de 2,5 dimetil-2,5 di-2-etil-hexanol	calor	93 – 150
terc-butil-perbenzoato	calor	105-150

2.1.4 Equipamentos e processamento

A reação de poliesterificação é normalmente feita em vasos de aço inox 304 ou 316, com volumes de 8 a 20 m³, equipados com serpentinas internas ou externas para resfriamento ou aquecimento e agitadores de laminas com rotação entre 70-200 rpm, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Tanques de pesagem ou células de carga medem os glicóis necessários para a reação. Os sólidos podem ser carregados diretamente no reator em sacos de 25 kg. ou “big bags” de 1000-kg, ou ainda transferidos para silo equipados com células de carga, o esquema encontra-se na figura 18.

Os anidridos ftálico e maleico são comumente utilizados na forma fundida, tanto no armazenamento, quanto para a carga do reator.

O reator é ainda equipado com coluna de fracionamento e um condensador parcial, utilizado para separação da mistura água glicol, sendo o glicol refluxado para o reator.

Os gases gerados na reação e não condensáveis, são dirigidos para queima em incineradores convencionais ou catalíticos.

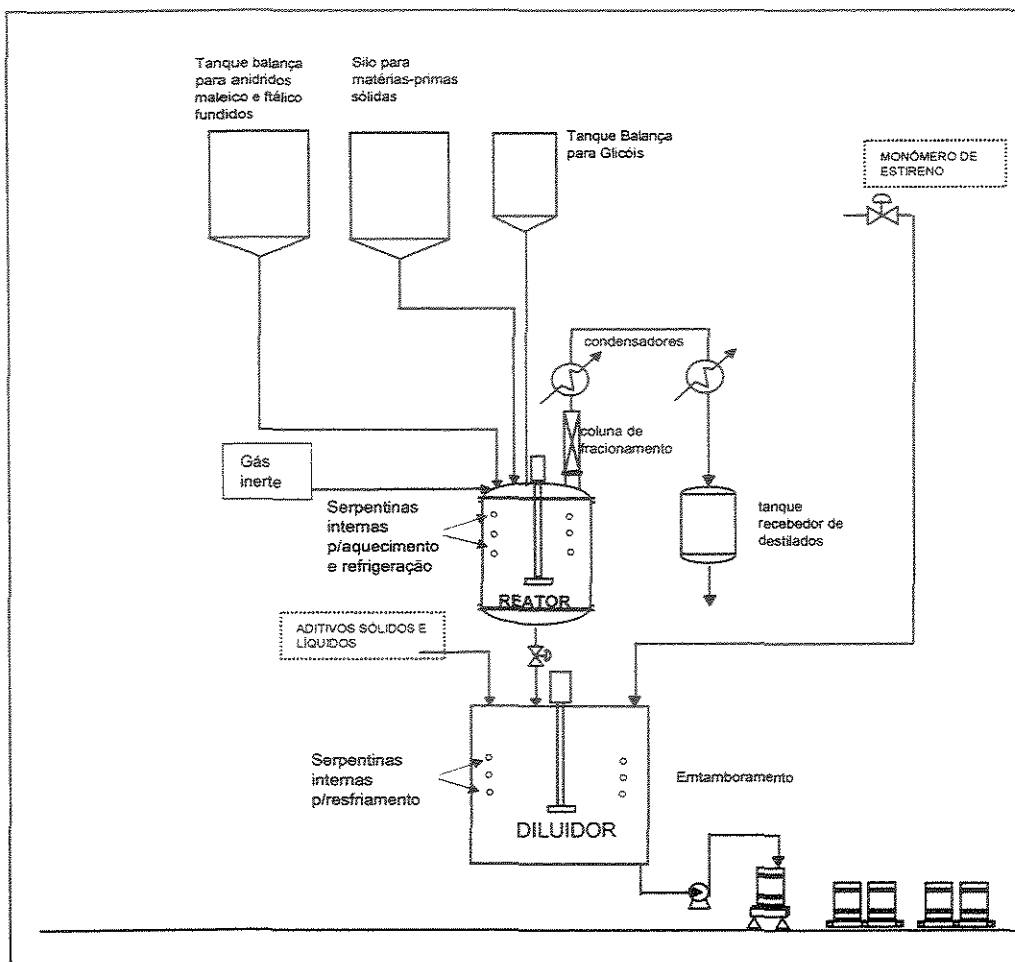


Figura 18 – esquema de produção industrial de resina de poliéster insaturada, (Kirk, 1996).

2.1.5 Reação de Obtenção

Poliesterificação

A poliesterificação pode ser definida como a reação de esterificação, efetivada entre álcoois e ácidos carboxílicos difuncionais, obtém-se como produto um éster difuncional, que reagirá sucessivamente, com outro diácido ou diálcool, até a obtenção do polímero, Rosen (1993).

De uma maneira geral a policondensação de x moléculas de diol com x moléculas de diácido dão uma molécula, Rosen (1993), que poderá ser escrita da seguinte forma:



diálcool

diácido



poliéster

água

Para a obtenção da resina de poliéster insaturada, inicia-se a reação dos glicóis com diácidos ou anidridos à 100°C, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Para a resina do tipo orto-ftálica, usa-se o anidrido ftálico, o anidrido maleico, e o glicol, no início da reação a abertura do anel dos anidridos e a formação do meio éster gera exotermia, essa exotermia com o aumento da temperatura dos reagentes gerando temperaturas acima de 150°C, quando inicia-se a condensação do meio éster em polímeros, com a produção de água como subproduto.

A medida que a reação evolui, a viscosidade dos reagentes aumenta, restringindo a liberação de água, de forma que a temperatura deve ser gradualmente aumentada à 200°C, para manter uma evolução fixa de condensação de água. A condensação de água de reação da como perda de 10 a 12% do total da carga seca do reator.

A reação de poliesterificação é reversível, porque é influenciada pela presença de água de condensação em equilíbrio com o polímero formado. A remoção de água na parte final do processo de reação, é essencial para o desenvolvimento de peso molecular, do qual depende o desempenho estrutural do polímero, (Selley, 1992), (Kirk, 1996)..

A reação de poliesterificação é feita sob atmosfera inerte para prevenir ganho de cor no polímero, usa-se como gás inerte o nitrogênio ou gás carbônico.

Usualmente para a finalização de reação, aumenta-se a vazão de gás inerte ou aplica-se vácuo ao reator, facilitando-se a saída de água do reator.

A taxa de reação pode ser acelerada com a utilização de catalisadores ácidos, como o ácido p-tolueno sulfônico, ou titanatos, como o titanato de n-butila,

acrescidos de sais de estanho, como o monobutil óxido de estanho hidratado, que devem melhorar a estabilidade do polímero durante a estocagem.

A poliesterificação pode ser revertida pela injeção de vapor nos reagentes, desta maneira pode-se controlar o peso molecular do polímero durante a reação.

A transesterificação ocorre durante a formação do polímero, aumentando a polidistribuição do polímero ao final da reação. A transesterificação também é empregada comercialmente para reciclagem do polietileno tereftalato, onde pela digestão com quantidades equivalentes de glicol, em presença de catalisadores como o tetra iso-propil titanato ou acetato de zinco, os ésteres tereftálicos formados, reagem posteriormente, com o anidrido maleico para a produção de resinas poliésteres tereftálicas, que tem propriedades similares às resinas isoftálicas.

À medida que a reação prossegue o polímero vai aumentando sua viscosidade, o que tende a limitar o progresso de desenvolvimento do peso molecular, obtendo-se ao final da reação valores médios (M_n) de peso molecular entre 1800 a 2500, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

As reações secundárias também modificam crescimento de peso molecular, a quantidade de reações secundárias é influenciada pela escolha dos reagentes. O monoetileno glicol forma ésteres cíclicos com anidrido ftálico; já o anidrido maleico pode produzir produtos de adição com glicóis de cadeia curta, formando derivados de succinatos trifuncionais, que se ramificam conduzindo para a obtenção de altos pesos moleculares, o que podem resultar na geleação durante a esterificação.

Para a manutenção do máximo nível de insaturação durante a esterificação, utiliza-se o ácido fumárico em substituição ao anidrido maleico, o ácido fumárico também é amplamente usado em formulações que envolvem o uso de bisfenol A, para obter-se produtos com melhor resistência térmica e a corrosão.

Nas reações de poliesterificação, onde são utilizados reagentes insolúveis, como ácido isoftálico, usa-se fazer a reação em duas fases. Na primeira fase o ácido isoftálico reage com o glicol, formando um líquido fundido claro. Na Segunda fase, os demais reagentes, inclusive o anidrido maleico são adicionados para

terminar a formação do polímero. Este procedimento evita também, uma maior exposição do anidrido maleico a elevadas temperaturas, o que pode fazer com que o polímero ganhe coloração indesejável, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

2.1.6 Controle de finalização da reação

A reação de poliesterificação é controlada pela quantificação dos grupos finais carboxílicos ou hidroxílicos, e pela medida do peso molecular numérico médio (M_n), geralmente de maneira indireta através da medida da viscosidade, conforme ilustrado na figura 20, onde vê-se o índice de acidez decrescendo e a viscosidade aumentando à medida que a reação vai ocorrendo, até que seja atingido uma zona onde consegue-se atingir a região desejada, para os dois parâmetros, indicado no gráfico retângulo tracejado, (Jansen, 1990), (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

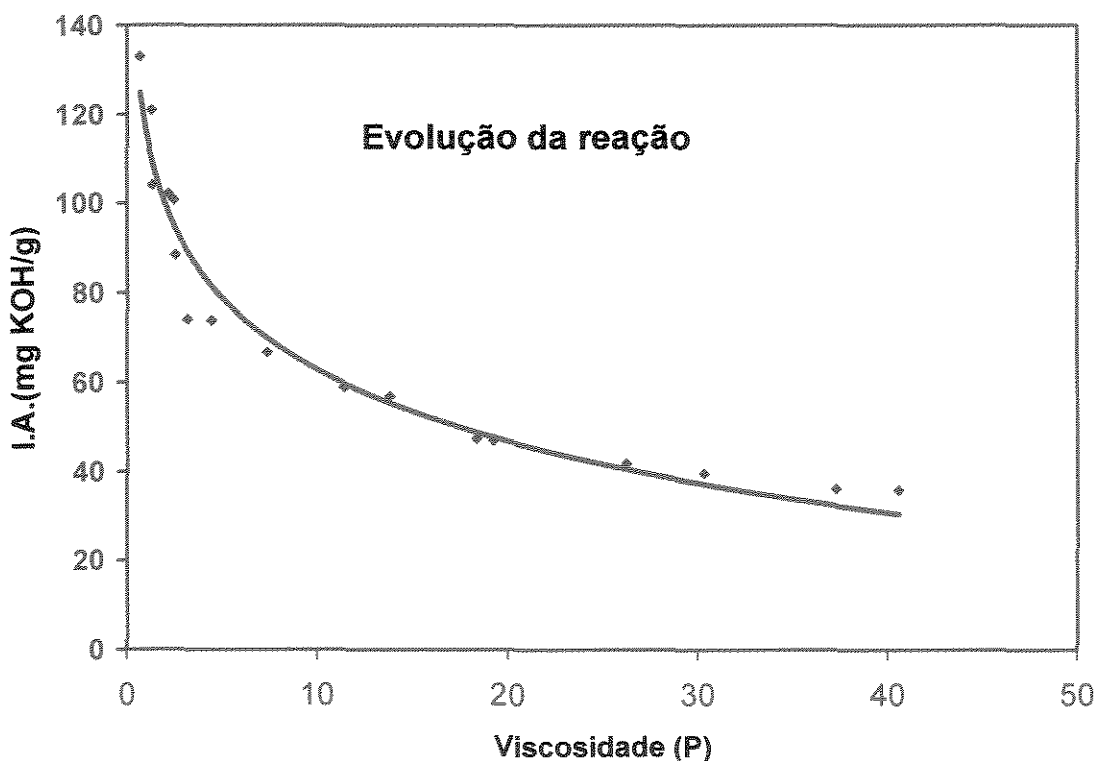


Figura 20 – Gráfico de controle de reação da RPI

Análises de grupos finais

Pode-se controlar a finalização da reação de poliesterificação pela determinação dos grupos finais carboxílicos, expresso pelo índice de acidez ou número ácido através de metodologia ASTM D 1639, ou adaptações da mesma, (Kirk, 1996), (Selley, 1992), (Loza, 2000), (Airola, 2003), (Curtis, 1980), (Amoco, 1990), e ou grupos hidroxílicos, expressos pelo índice de hidroxila através da metodologia ASTM E222, ou adaptações da mesma, (Zbigniew, 1989), no entanto devido a não praticidade da medida do número de hidroxila, normalmente a reação é controlada somente pelo índice de acidez ou número ácido, (Raju, 1992).

A poliesterificação estequiometricamente balanceada, entre glicóis e diácidos, produz teoricamente, polímeros com grupos hidroxilas e ácidos equivalentes, porém nos processos comerciais usa-se normalmente excesso de glicol, para compensar as perdas por destilação, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

A eficiência da coluna de destilação, pode levar a polímeros com grupos hidroxila, relativamente mais altos que os grupos ácidos, e isto controla o peso molecular do polímero, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Para a maioria das resinas de laminação são encontrados valores de índice de acidez entre 25 a 30 mg KOH/g, enquanto que para as resinas Isoftálicas, que tem peso molecular mais alto, têm valores de índice de acidez, entre 10 a 15 mg KOH/g e nas resinas epóxi, que são produzidas com um pequeno excesso de ácido metacrílico, tem um valor ácido final entre 3 a 5 mg KOH/g, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Determinação do Peso Molecular

O peso molecular de resinas de poliéster insaturadas é relativamente baixo, pois são formuladas para alcançar baixas viscosidades quando dissolvidas em monômero de estireno, normalmente o peso molecular numérico médio (M_n) fica entre 1800 a 2500, nas resinas de dicitlopentadieno e orto-ftálicas podem ter peso molecular ainda menor. O peso molecular segue uma curva de distribuição Gaussiana, (Selley, 1992), (Kirk, 1996).

Polímeros que têm diferentes comprimentos e composições de cadeia coexistem em uma mistura compatível, a razão entre o peso molecular médio ponderado (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n) é definido como polidispersividade (D), Odian, 1991, Rosen, 1993.

$$D = M_w / M_n$$

onde : M_w = peso molecular ponderado médio

M_n = peso molecular numérico médio

Para resinas orto-ftálicas e isoftálicas a polidispersividade é maior que 2, mas resinas que tem altos pesos moleculares e altos níveis de anidrido maleico, tem polidispersividade menor.

Nas resinas de anidrido ftálico em sua forma orto, apresentam-se cadeias, com em média 15 grupos ésteres, que se agrupam em uma curva de distribuição estreita. O desenvolvimento de peso molecular durante o processo industrial normalmente é medido com soluções do polímero em estireno, o peso molecular tende a aumentar exponencialmente nas fases finais da reação, normalmente são estabelecidos pontos de finalização de reação arbitrários para finalização da reação, para que se evite a geleação da massa do reator, Kirk, 1996, Zbigniew, 1989.

A determinação de peso molecular pode ser determinada por cromatografia de permeação em gel, Keinamen, 2001, Rosen, 1993, ou osmometria, Amoco, 1990, Meixner, 1990, no entanto estas técnicas não são utilizadas durante o processamento do polímero por se tratarem de técnicas que dependem muito tempo, Kia, 1993, usualmente faz-se o controle do peso molecular durante o processamento, de maneira indireta utilizando-se a medida da viscosidade, Selley, 1992.

Cromatografia de Permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel (G.P.C.), peneira molecular de difusão restrita ou cromatografia líquida de exclusão (L.E.C.) é predominantemente usada para análises de compostos de alta massa molecular, incluindo polímeros orgânicos (poliolefinas, poliestireno, poliamidas), silicone e biopolímeros (proteínas, ácidos nucleicos, oligossacarídeos, peptídeos, açúcares e glicóis), tal como a cromatografia líquida usual consiste de uma coluna de separação, uma bomba de fluxo ajustável, uma válvula injetora com loop volumétrico e um detector, Keinamen, 2001, Rosen, 1993, Varian, 1996, Rodrigues, 1997.

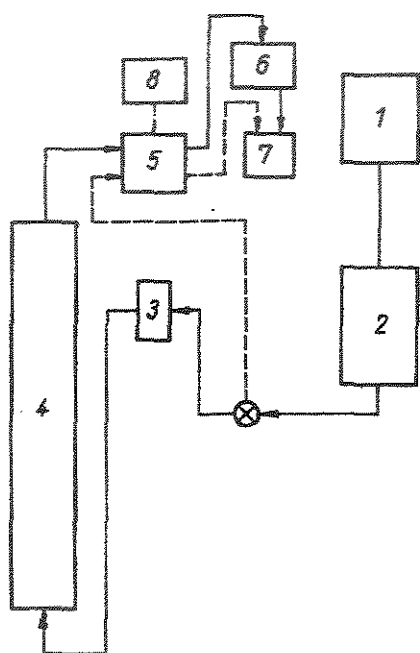


Figura 21 - Diagrama de blocos do sistema de Cromatografia de permeação em gel; onde; 1 reservatório de solvente, 2 bomba, 3 dispositivo para carga de amostra, 4 coluna de separação, 5 detector, 6 sifão coletor de frações, 7 coletor de solvente, 8 sistema coletor de dados.

Os detectores que podem ser empregados na GPC são os de índice de refração, viscosidade e espalhamento de luz. Os detectores viscosimétricos e o de espalhamento de luz não devem ser empregados nas análises de amostras com baixo peso molecular, pois elas causam baixo desvio de luz e pequena variação de viscosidade, esses detectores para amostras de alto peso molecular são mais

sensíveis que o de índice de refração, Rosen, 1993, Varian, 1996, Rodrigues, 1997.

A GPC é uma forma específica de cromatografia líquida, onde macromoléculas dissolvidas são separadas utilizando-se poros de tamanhos definidos, três propriedades caracterizam o GPC; a separação é feita de acordo com os tamanhos das moléculas, sendo que moléculas grandes passam antes das pequenas, e a separação acontece num volume menor que o volume da coluna.

A base é o princípio da exclusão, estabelecida pelo equilíbrio na concentração da amostra entre o volume interno e externo da matriz do gel.

Existem limites que determinam o intervalo de tamanho dos poros. O limite inferior, chamado limite de permeação, é aquele abaixo do qual as moléculas de menor tamanho são difundidas dentro dos poros do material; o limite superior de exclusão é aquele acima do qual as moléculas não permeiam os poros. Moléculas de tamanho intermediário entre ambos os limites são separadas total ou parcialmente de acordo com a seletividade característica de cada material. Então, são eluídas da coluna sem resolução moléculas menores que o limite de permeação e maiores do que o limite de exclusão, separando somente as que se encontram dentro destes limites. As colunas operam em um intervalo correspondente a pesos moleculares entre 10^3 a 10^7 daltons, e dependendo do polímero elas influenciam os resultados de pesos moleculares e a sua distribuição. A combinação de colunas em série pode cobrir um extenso intervalo de pesos moleculares, (Rosen, 1993), (Varian, 1996), (Rodrigues, 1997).

O volume hidrodinâmico do polímero (definido como uma esfera de raio igual ao comprimento do polímero) e o seu raio de giração afetam as suas relações com o tamanho do poro da fase estacionária. A força do solvente, ramificação do polímero e composição de co-polímeros também tem um efeito no processo de exclusão, sendo o fluxo e temperatura menos importantes.

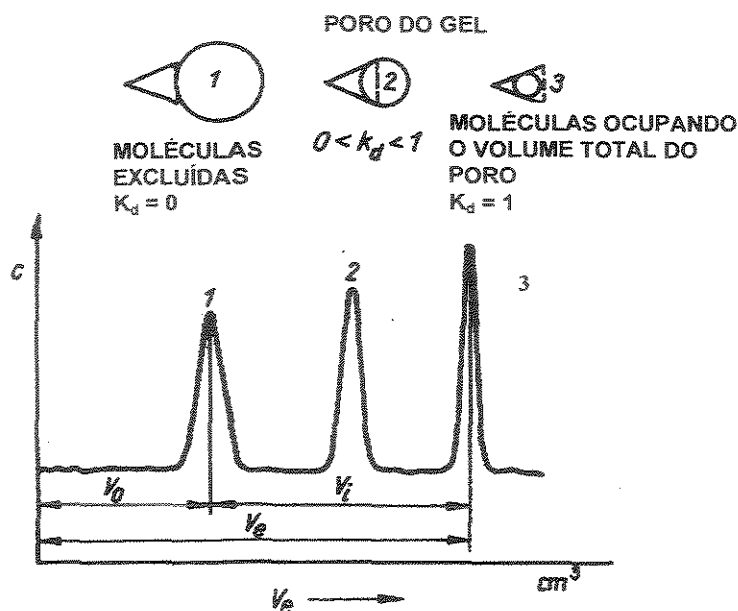


Fig. 21 - Representação esquemática do processo de separação de partículas de diferentes tamanhos nos poros da matriz do gel.

Com o uso do GPC, variando a matriz do gel, é possível separar substância com massa molecular abaixo de mil ou vários milhões de daltons. Com calibração e uso de programas adequados, os dados dos materiais são convertidos para uma curva de distribuição de peso molecular e a média dos seus respectivos pesos moleculares pode ser calculada.

Tabela 7 : Dados obtidos com a GPC:

$M_n = \sum A_i / \sum (A_i/M_i)$	$M_y = (\sum A_i (M_i)^\alpha / \sum A_i)^{1/\alpha}$
$M_w = \sum A_i \cdot M_i / \sum A_i$	$U = (M_w / M_n) - 1$ (homogeneidade)
$M_z = \sum A_i \cdot M_i^2 / \sum A_i \cdot M_i$	$g^2m = (M_z / M_w) - 1$ (polidispersidade)

onde: A_i = área da fatia, M = peso molecular e α = constante, M_p ou M_v : peso molecular do ápice do pico; M_u : peso médio numérico; M_w : peso médio ponderal; M_y ou M_v peso médio viscosimétrico; M_z : peso médio por ultracentrifugação

Compostos de alto peso molecular como os polímeros, são normalmente sólidos à temperatura e pressão ambientes, e também tem uma distribuição heterogênea dos componentes físicos e químicos; conseqüentemente, os polímeros exigem uma preparação cuidadosa para análises químicas, em geral. A Distribuição de Peso Molecular (DPM) do polímero é uma importante variável, uma

vez que se relaciona com muitas de suas propriedades físicas, como: adesão, resistência, força elástica, fragilidade, permeabilidade a gases. Uma simples investigação dos cromatogramas freqüentemente revela importantes informações. Por exemplo, dois ou mais polímeros podem ter média de peso molecular igual ou similar, mas uma distribuição de peso molecular bastante diferente. A DPM também é importante para características de processo, como por exemplo, para a extrusão e a torção de fibras. A figura 23 representa três cromatogramas indicando polímeros que possuem a mesma média de PM e diferente DPM.

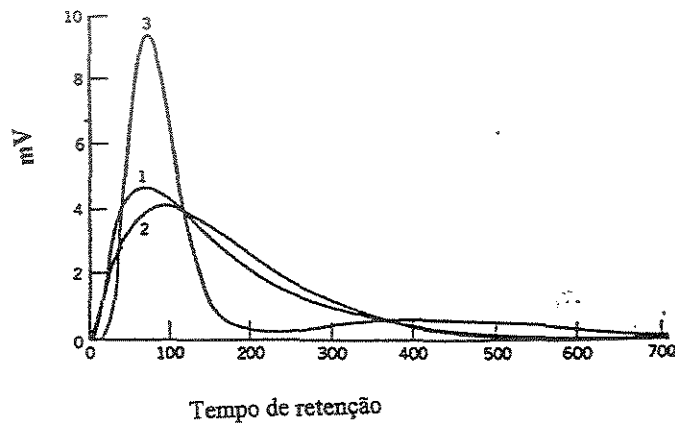


Figura 22. Cromatogramas de três polímeros de mesmo peso molecular médio com diferentes distribuições (DPM).

Conforme visto, a GPC, é um ótimo método analítico para determinação do peso molecular de polímeros, no entanto, seu uso no controle de processo torna-se inviável, devido ao tempo requerido para análise das amostras e seu custo elevado.

Determinação de viscosidade Gardner-Holdt

Pode-se Determinar a viscosidade durante o processamento da resina pela utilização da escala Gardner-Holdt, método SPI, AF-145 diluindo-se o polímero diluído a 60 % em monômero de estireno, esta técnica é bastante

comum entre os fabricantes de resina, por tratar-se de uma maneira barata da medida da viscosidade, no entanto a técnica é passível de erros, pois se faz necessário a diluição do polímero em monômero de estireno à quente, o que pode levar a perda do solvente ou algum acréscimo no peso molecular do polímero, além disso todo o processo não é rápido, (Amoco, 1990), (Loza, 2000).

Determinação de viscosidade Cone e Placa

A determinação de viscosidade através do viscosímetro Cone&Plate (Brookfield CAP 2000) é de fácil operação, requer pouca quantidade de amostra, aproximadamente 0,5 mL, opera com taxa de cisalhamento de 166 a 26600 seg^{-1} , pode medir viscosidades entre 0,10 a 1500 Poise, dispõe de controle de temperatura rápido tipo peltier, o que torna possível a medida de viscosidade do polímero sem a necessidade de diluição, (Airola, 2003).

2.2 Aplicações do infravermelho próximo (NIR).

A análise através do infravermelho próximo com transformata de Fourier (NIR) atua na faixa de 4000 a 14285 cm^{-1} ou de 700 a 2500 nm.

Trata-se de uma técnica simples, rápida, não destrutiva, que provém análises multicomponentes com mesmo nível de precisão dos métodos de referência, é baseada na análise quimiométrica multivariada, onde a informação química está contida nas posições, intensidade e largura das bandas, de forma que as posições dão informações relativas a existência ou não de certos compostos químicos, a intensidade é proporcional a quantidade dos compostos, seguindo a lei de Beer-Lambert, já a largura dá informações relativas a cinética e a termodinâmica das moléculas químicas. Constantemente, a mistura de componentes químicos diferentes, dá como resultado misturas complexas de bandas sobrepostas, para estes casos é necessário o uso dos métodos multivariáveis, para a extração das informações quantitativas ou qualitativas contidas no espectro. Os métodos quimiométricos são uma combinação de métodos matemáticos e estatísticos necessários para a interpretação da

informação. O método quimiométrico utilizado denomina-se PCA (análise do componente principal) e os modelos quantitativos utilizados são o PCR (regressão do componente principal) e o PLS (mínimos quadrados parciais), (Fischer, 2003).

2.2.1 Misturas industriais de Cloreto de Polivinila (PVC)

Com o uso de sensores conectados ao NIR através de fibras óticas, Fisher, 2003, mediu diretamente a composição de PVC durante o processo de extrusão, utilizando-se espectrometria de refletância difusa.

Na maioria das misturas de PVC utilizadas para extrusão, utiliza-se uma composição de PVC virgem, PVC reciclado, modificadores de impacto, lubrificantes, dióxido de titânio e carbonato de cálcio, sendo que para o processamento as quantidades contidas de modificadores de impacto e lubrificante são as mais importantes. No estudo monitorou-se a quantidade de modificador de impacto que variou de 4,1 a 6,5%, a quantidade de lubrificante que variou entre 2,8 a 4,5 % e a quantidade de PVC virgem que variou de 74 a 78%, (Fischer, 2003).

No trabalho demonstra-se que o uso do NIR foi efetivo para o monitoramento quantitativo em tempo real do PVC e de seus aditivos, a robustez do modelo de calibração foi testado com várias amostras, e o método pode ser implementado em planta industrial.

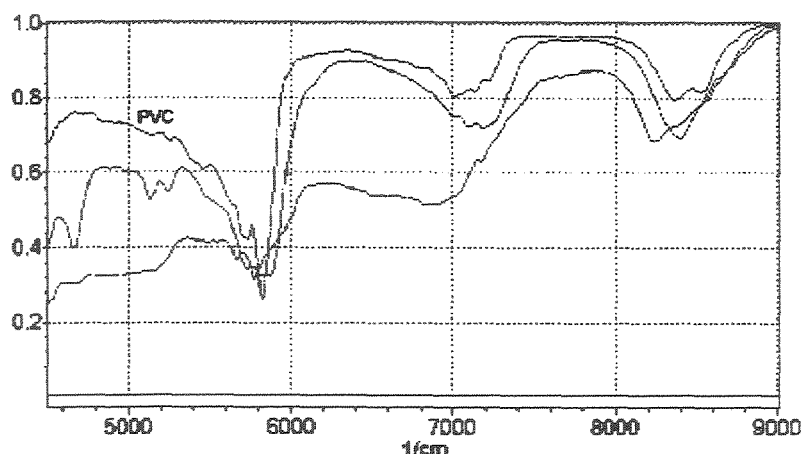


Figura 23 – espectros NIR para PVC, modificador de impacto e lubrificante.

2.2.2 Reações de policondensação.

Descreve-se o processo de monitoramento de reações de policondensação através de medidas quantitativas de grupos OH, NH, NCO ou índice de acidez, tais medidas foram feitas utilizando-se espectrometria infravermelho de reflexão atenuada total (ATR), (Wolf, 1996).

A célula de medida foi alojada em uma linha by pass em um reator piloto de 25 litros, a mistura reacional é forçada a passar pela célula de medida através de uma bomba, a temperatura da célula de medida ficou entre 140 a 160°C.

Sintetizou-se inicialmente uma resina para laca, obtida pela reação de diácidos carboxílicos e álcoois, monitorou-se os grupos OH que mostraram alterações significantes entre 3350 a 4000 cm^{-1} , e os grupos COOH de 3300 a 4000, como resultado obteve-se valores repetitivos para os grupos OH e COOH para valores inferiores a 100 mg/g com desvio padrão menor que 3.

Num segundo exemplo mostra-se a reação do difenilmetano-isocianato (MDI), que é reagido em meio solvente, com n,n,dimetilacetamida e óxido de propileno. Nesta reação são tomados espectros IR/ATR a cada 30 segundos, através de uma célula de baixa pressão alojada em linha by pass em reator piloto de 500 litros, a temperatura da mistura variou de 60 a 140°C. A redução da

quantidade dos isocianatos é detectada à 2267cm⁻¹, os grupos OH à 3420 cm⁻¹ e os grupos NH, característicos com compostos uretânicos, são medidos à 3620 cm⁻¹. Como resultado da avaliação on line pelo NIR, dos grupos isocianatos, OH e NH, o curso da reação pode ser mais bem controlado pela adição precisa de quantidades necessárias de isocianatos ou álcoois, o que resultou num menor tempo de reação com conseqüente redução de subprodutos.

2.2.3 Reticulação de *compósitos* de resina epóxi e fibra de grafite.

Descreve-se o processo de monitoramento in situ das mudanças no material polimérico durante sua reticulação, através do NIR acoplado a sensores colocados no interior do polímero. O monitoramento possibilitou obter dados cinéticos para promover ajustes no processo de reticulação, obtendo otimização nas propriedades mecânicas do polímero, (Steverson, 1989).

Para o monitoramento da cura de compósito de fibra de grafite ou boro e resina epóxi ou poliamida, muitos sensores foram colocados entre as várias camadas do compósito, os sensores foram ligados ao equipamento NIR FTS-60 através de fibra ótica. O polímero é curado em autoclave em condições programadas e diferenciadas de temperatura e pressão, durante a cura são caracterizadas as formações de grupos epóxidos à 908 cm⁻¹, grupos HC à 844 cm⁻¹ e 3096 cm⁻¹, ligações alifáticas CH á 2921cm⁻¹, grupos aromáticos à 3062 cm⁻¹, SO₂ à 1150 cm⁻¹, características de imidização à 1775 cm⁻¹ e formação de anidridos à 1853 cm⁻¹, com os dados obtidos, parâmetros de processo são ajustados para otimização das propriedades do polímero.

2.2.4 Cinética de polimerização.

Utilizou-se o NIR para o monitoramento e determinação da cinética de polimerização catiônica do isobutileno e da polimerização aniônica do óxido de etileno e butadieno, (Lanzendorfer, 2001).

No trabalho o monitoramento on line, foi efetuado utilizando-se sensor de imersão de vidro Hellma, cabos de fibra ótica, espectro Nicolet Magna 560 com detector de PbS, para processamento dos dados utilizou-se o programa Nicolet's OMNIC.

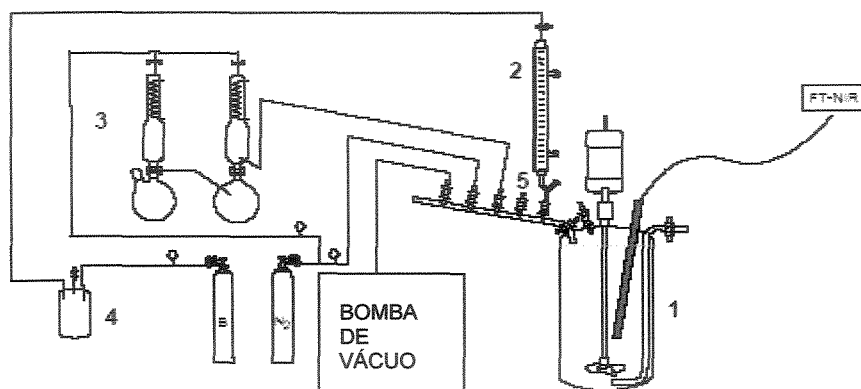


Figura 25 – equipamento utilizado para monitoramento da cinética de polimerização do isobutileno e do óxido de etileno, onde 1 é o reator com o sensor do NIR, 2 é uma bureta para condensação dos monômeros gasosos, 3 são equipamentos para destilação de solventes, 4 é o reator para purificação do butadieno e 5 são conectores para ampolas de monômeros.

Para o monitoramento da polimerização do isobutileno, analisou-se a redução da altura dos picos dos espectros à 6116 , 4732 e 4626 cm^{-1} que representa a matéria prima, durante o curso da reação, a reação também foi acompanhada por métodos gravimétricos dando resultados semelhantes.

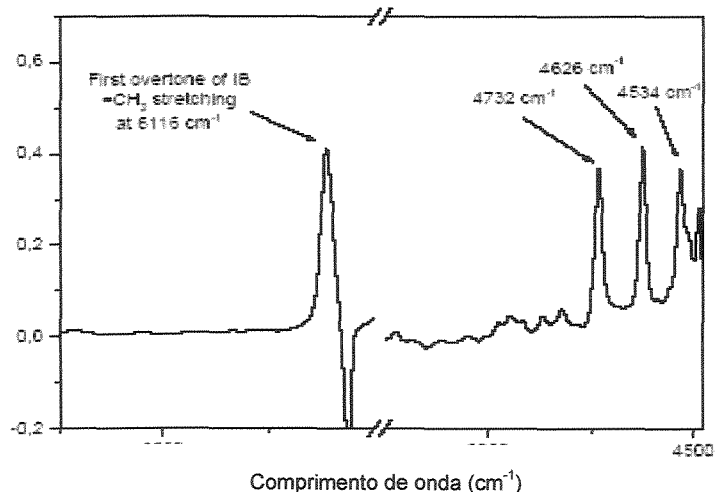


Figura 26 – espectros NIR obtidos no monitoramento da polimerização do isobutileno

A reação de polimerização de Óxido de etileno é acompanhada nas bandas a 6070, 4665 e 4548 cm^{-1} , os resultados obtidos com o NIR foram comparados com resultados gravimétricos, e obtiveram-se ótimos resultados.

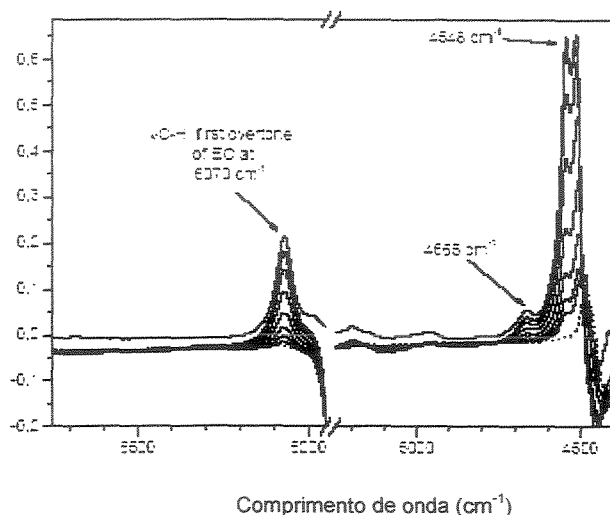


Figura 27 - espectros NIR obtidos no monitoramento da polimerização do óxido de etileno.

No trabalho concluiu-se que a utilização do NIR é viável para o monitoramento das polimerizações do óxido de etileno e do isobutileno.

Na literatura sobre RPI levantada, mostra-se que o controle e a finalização da reação de obtenção da RPI é feito basicamente pela análise de grupos finais, através da determinação do índice de acidez e ou do índice de hidroxila e pela determinação do peso molecular médio, determinado indiretamente pela viscosidade, que pode ser medido pelo método Gardner-Holdt ou pela técnica cone e placa.

Nos trabalhos que versam sobre a técnica NIR, na parte voltada a polímeros, mostra-se que esta técnica, vem sendo utilizada para monitoramento de grupos OH, NH, NCO ou índice de acidez, além de outros monitoramentos, dentre os quais, mudanças na matriz polimérica, tais dados, nos levam a crer, que a técnica NIR mostra-se viável para o monitoramento da reação de RPI, com vantagens no tempo de processo e na uniformidade do polímero.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo das amostras

Para desenvolvimento dos trabalhos, foram preparados em laboratório 2 tipos de resinas poliésteres orto-ftálicas, conforme formulações de literatura, (Kirk, 1996).

3.1.1 Reagentes

Utilizou-se para síntese das resinas, os seguintes reagentes:

- anidrido ftálico (produzido pela Elekeiroz SA)

Sinônimos: 1,2 isobenzo-furanodiona, anidrido do ácido ftálico, anidrido do ácido 1,2 benzeno di-carboxílico, anidrido o-ftálico.

propriedades físico-químicas

peso molecular:	148,12
ponto de fusão (°c):	131
ponto de ebulição (°c):	295 (sublima)

- anidrido maleico (produzida pela Elekeiroz SA)

Sinônimos: 2,5 furanodiona, anidrido do ácido maleico, anidrido cis-butenodióico, anidrido toxílico.

Propriedades físico-químicas

Peso molecular:	98,06
Ponto de solidificação (°C) :	52,5
Ponto de ebulição (°C) (760mmHg) :	202,0

- monômero de estireno (produzido pela INNOVA SA)

Sinônimos: estírol, fenil etileno, vinil benzeno, cinamenol

propriedades físico-químicas

Peso molecular: 104,15

Ponto de ebulição: 145°C a 760 mmHg.

Ponto de fusão: -30,6°C.

- hidroquinona (fornecido pela Rhodia)

Sinônimos: 1,4-di-hidroxibenzeno; para-dihidroxibenzeno

propriedades físico-químicas

Ponto de fusão (°C): 171 a 174

- propileno glicol industrial (fornecida pela DOW Química)

propriedades físico-químicas

Peso molecular: 76,09

Densidade (25°C): : 1,0352 – 1,0365 g/cm³

Ponto de ebulição à 760 mmHg: 187,2 °C

3.1.2 Equipamentos e Vidrarias para Síntese

Balão de vidro com 4 bocas e capacidade de 6 litros

Coluna recheada com anéis de Raschig

Condensador do tipo reto

Separador tipo Dean-Stark

Sistema de agitação

Manta de aquecimento e controlador indicador de temperatura

3.1.3 Formulação 1

Na tabela 8, descrevemos as quantidades de matérias primas utilizadas para a síntese da resina de poliéster formulação1, bem como a quantidade de produto obtido.

Tabela 8 – reagentes utilizados para síntese da RPI formulação 1.

reagente	relação molar	quantidade (g.)
propileno glicol	1	1254,24
anidrido ftálico	0,5	1220,78
anidrido maleico	0,5	808,20
monômero de estireno	1	1716,78
total		5000,00
hidroquinona	150 ppm	0,75
água de reação		296,71
total de resina produzida		4703,29

3.1.4 Formulação 2

Na tabela 9, descreveremos as quantidades de matérias primas utilizadas para a síntese da resina de poliéster formulação 2, bem como a quantidade de produto obtido.

Tabela 9 – reagentes utilizados para síntese da RPI formulação 2.

reagente	relação molar	quantidade (g.)
propileno glicol	0,5	597,54
dietileno glicol	0,5	833,37
anidrido ftálico	0,5	1163,20
anidrido maleico	0,5	770,07
monômero de estireno	1	1635,80
total		5000,00
hidroquinona	150 ppm	0,75
água de reação		282,71
total de resina produzida		4717,28

3.1.5 Processo de Obtenção

Para o trabalho executou-se 15 experimentos, com tempo de duração média de 7 horas.

Para cada experimento, retirou-se a média 20 amostras e suas duplicatas, e cada amostra foi analisada em duplicidade para índice de acidez e viscosidade, no total para cada reação, retirou-se aproximadamente 600 g. de amostra, limitou-se a esta quantidade de amostra, para que a integridade do produto de reação não fosse comprometido.

Montou-se o equipamento conforme esquema descrito na figura 28.

Adicionou-se ao reator os reagentes descritos nas formulações, iniciou-se o aquecimento, ajustando-se a temperatura para 210 °C, simultaneamente iniciou-se injeção de nitrogênio à massa reacional.

Com o início da reação, observada pelo início da destilação das águas de reação, vai se ajustando a temperatura do reator de forma que a temperatura do topo da coluna de separação não ultrapasse 110°C, evitando-se a perda excessiva do propileno glicol.

Seguiu-se a reação retirando-se amostras do reator em intervalos de tempo regulares para análises;

Interrompeu-se a reação quando o Índice de acidez chegou a níveis de 20 mg de KOH/g amostra.

Iniciou-se o resfriamento do reator, e adicionou-se a este a hidroquinona, para preservação do polímero.

Atingindo-se a temperatura de 100°C, o polímero foi diluído com monômero de estireno.

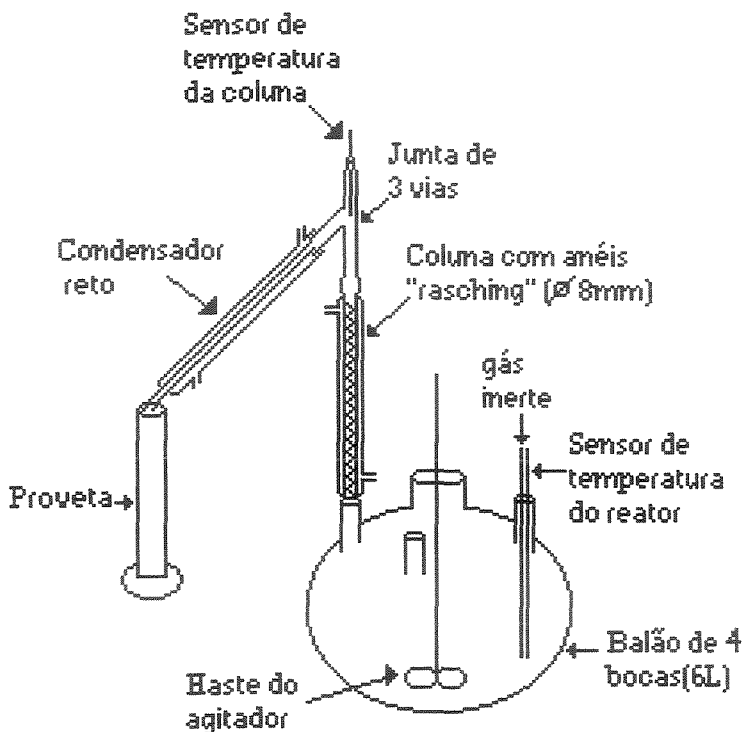


Figura 28 – esquema de montagem do equipamento de síntese para resina de poliéster insaturada

3.2 Métodos

Nesta parte do trabalho abordando-se as metodologias analíticas utilizadas para as análises das resinas de poliéster insaturadas, descreve-se as metodologias padrão ou de referência para determinação do índice de acidez e da viscosidade, como também e a metodologia desenvolvida para a análise destes parâmetros utilizando o espectrofotômetro infravermelho próximo com transformata de Fourier; ainda como parte integrante desta metodologia desenvolvida, mostra-se a construção da curva de calibração utilizada no NIR, por se tratar de uma das etapas determinantes para o sucesso do trabalho.

3.2.1 Determinação do índice de acidez

Princípio do Método

O método baseia-se na titulação dos grupos ácidos livres presentes, com hidróxido de potássio, usando-se fenolftaleína como indicador, o método tem sua origem na metodologia ASTM D465.

Aparelhagem

bureta graduada de 10ml com subdivisões de 0,05 ml, ou bureta automática, aferidas.

erlenmeyer de 125 ml

proveta de 50 ml

balança analítica com precisão de 0,1 mg ou semi-analítica com precisão de 0,1 g

estufa capaz de operar a 105 °C

Reagentes

acetona PA

indicador fenolftaleína (solução alcoólica a 2%): pesa-se 2,0 gramas de fenolftaleína pa, $C_6H_2COO.C(C_6H_4OH)$ e dissolve-se em 100 ml de álcool etílico pa

hidróxido de potássio 0,25 N: pesa-se 16 g de KOH, dissolve-se em alguns mililitros de água destilada, em seguida dilui-se para 1000 ml em balão volumétrico, com metanol p.a

Padronização:

Pesam-se aproximadamente 0,5000 g de biftalato de potássio seco em estufa por 2 horas à 105 ± 5 °C, com precisão de 0,1 mg, dissolve-se em água destilada e titula-se com solução alcoólica de KOH 0,25N, usando-se a fenolftaleína como indicador, o ponto de viragem é do incolor para o rosa.

$$N = \frac{m}{V \times 0,20422}$$

Onde:

N= Normalidade real da solução de KOH

V= Volume gasto da solução de KOH na titulação,
em ml
m= massa do biftalato de potássio, em gramas

Procedimento:

Pesa-se 1g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transfere-se para um erlenmeyer de 125 ml, adiciona-se 50 ml de acetona pa, agita-se até dissolução. Adicionar 2 gotas de indicador e titula-se com o hidróxido de potássio 0,25 N até primeira cor rosa perceptível originariamente obtida.

Efetua-se em paralelo uma prova em branco.

Resultados

Expressa-se o resultado em mgKOH/g de amostra

Cálculo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(VA-VB) \times 56.11 \times N}{m}$$

Onde:

VA= Volume KOH gasto para a amostra, em ml

VB= Volume KOH gasto para o branco, em ml

N= Normalidade real da solução de KOH

m = massa de amostra, em gramas.

3.2.2 Determinação da viscosidade cone e placa

Princípio do Método:

O viscosímetro CAP 2000 é um instrumento com uma alta taxa de cisalhamento, devido à geometria cone e placa. Esse viscosímetro tem a capacidade de variar a taxa de cisalhamento através da mudança de velocidade que vai de 50 a 2000 RPM. A viscosidade cone e placa é dada em função do sensor de cisalhamento, da velocidade rotacional e da temperatura da amostra.

Aparelhagem

Viscosímetro modelo CAP 2000

Marca Brookfield

Procedimento

Com o Viscosímetro colocado numa bancada limpa e nivelada, seleciona-se e conecta-se o sensor no aparelho.

Coloca-se a amostra que será medida, sobre o prato situado abaixo do sensor. Abaixa-se o manípulo cuidadosamente e aguarda-se a temperatura da amostra e do sensor estabilizar-se com a temperatura do prato. Observa-se que a amostra deve cobrir inteiramente a face do sensor cônico.

Parâmetros do equipamento

velocidade: 1000 rpm

temperatura: 110 °C

sensor cônico nº: 3

número de leituras: 5

intervalo de tempo para cada leitura: 10 segundos.

Resultados

O valor de viscosidade é mostrado no visor do equipamento, e este pode ser expresso em Poise e em Pascal/segundos. No caso, adotou-se a medida em Poise.

3.2.3 Índice de acidez e Viscosidade via infravermelho próximo (NIR)

Princípio do Método

A técnica de monitoração baseia-se na medição dos espectros NIR de refletância difusa, o processamento dos espectros é realizado com técnicas de calibração multivariada, obtendo-se de um único espectro da matriz complexa das amostras, os parâmetros i.a. e viscosidade, simultaneamente.

De fato, ao contrário de outras espectroscopias, um espectro NIR não permite que com apenas um comprimento de onda se possa construir uma calibração para quantificar determinado composto, como acontece num espectro de UV. A construção de calibrações em espectroscopia NIR é feita combinando a intensidade medida a diversos comprimentos de onda, uma vez que a presença de um composto se revela em diferentes partes do mesmo espectro. As técnicas de calibração utilizadas dizem-se, por isso, técnicas multivariadas. Há ainda outra “dimensão” na espectroscopia NIR que tem a ver com o fato de ser possível com as técnicas de calibração anteriores extrair do processamento do mesmo espectro informação sobre mais que um composto simultaneamente.

Existem diferentes espectroscopias NIR (dispersivas ou com interferômetros e transformadas de Fourier) e várias variantes de cada uma (transmitância ou refletância difusa).

A radiação dos infravermelho-próximos corresponde à região espectral mais próxima da região do visível, compreendida entre 700 a 2500 nm de comprimentos de onda, ou seja, entre 4000 a 14300 cm^{-1} em números de onda.

A radiação NIR possui por isso baixa energia e a sua interação com a matéria produzem apenas transições e excitação dentro do mesmo estado fundamental de vibração, de fato, são apenas detectáveis os modos moleculares que resultam em alterações do momento dipolar de uma molécula.

As principais vantagens da espectroscopia NIR consistem em permitir analisar qualitativa ou quantitativamente amostras sólidas ou líquidas de forma não destrutiva e analisar simultaneamente diversos parâmetros em amostras de composição muito complexa, com muito maior rapidez para idêntica exatidão, maior simplicidade (apresentação da amostra, execução da análise, relatório automático de resultados), sem consumo de reagentes e por um preço por análise muito inferior ao dos métodos analíticos de referência para estes parâmetros.

Uma vez que a radiação NIR atravessa facilmente e sem atenuação significativa a maioria das substâncias (baixa absorção e refletância) o espectro da radiação emergente de uma amostra (matéria particulada ou meios de cultura muito espessos e opacos à radiação visível) contém informação química e física

sobre as substâncias e a amostra. A técnica também pode, à semelhança da maioria das técnicas espectroscópicas, ser utilizada em modo de transmitância, analisando-se o espectro de absorção a partir do espectro de radiação transmitida. Em qualquer dos modos, refletância ou transmitância, são utilizados métodos de quimiometria para construir as calibrações necessárias.

A quimiometria é o nome pelo qual há mais de 20 anos se denomina uma área multidisciplinar do conhecimento cuja definição é a ciência que relaciona as medidas realizadas num sistema químico com o estado desse sistema, através de métodos matemáticos ou estatísticos e que trata da otimização de experiências para investigar esses sistemas.

Conforme referido anteriormente os espectros de NIR são mais difíceis de interpretar do que os espectros produzidos por outras técnicas, sendo indispensável à utilização de métodos de processamento dos espectros originais ou dos espectros derivados com métodos de calibração multivariada. Consoante o tipo de análise pretendida há basicamente dois grandes grupos de técnicas de análise dos espectros, métodos de classificação e métodos de regressão multivariada, tais como regressão múltipla MLR, PCR ou PLS.

Estas técnicas permitem calibrar a técnica espectral para o fim pretendido: identificação de compostos, através do grau de semelhança com espectros armazenados ou doseamento, utilizando uma equação resultante de uma calibração prévia. Em qualquer destes dois casos é quase sempre necessário pré-processar o espectro, filtrando-o com diferentes técnicas, quer se trate de um espectro de transmitância ou de refletância difusa, ou mesmo removendo zonas do espectro. Em seguida, escolhem-se janelas espectrais relacionadas com os compostos de interesse e finalmente com técnicas de compressão de dados e de identificação de padrões isolam-se as características fundamentais em cada zona espectral selecionada (análise de componentes principais). Após se terem identificado os chamados componentes principais do espectro que permitem caracterizar de forma exata determinado composto, utilizam-se métodos de regressão, como a regressão de componentes principais (PCR) ou a regressão

linear múltipla em termos dos componentes principais (PLS), para desenvolver os modelos de calibração.

O que faz com que os espectros de NIR sejam tão ricos em informação é o fato de diferentes fenômenos afetarem o espectro, tais como a composição, a temperatura, o tamanho médio das partículas numa amostra com matéria em suspensão ou particulada. Através de técnicas de Quimiometria como as anteriores e de uma escolha de amostras adequada, devidamente distribuídas na gama de condições de interesse é possível, em geral, isolar quer qualitativa quer quantitativamente as diferentes contribuições presentes no espectro. Mesmo fenômenos inesperados ou com uma origem desconhecida podem ser identificados e estudados, desde que sejam suficientemente sistemáticos e possam ser distinguidos do ruído de fundo do espectro.

Para que forneçam resultados confiáveis, em termos de robustez e exatidão, as técnicas referidas de calibração multivariada devem ser utilizadas corretamente.

O método baseia-se na informação química, contida no espectro vibracional dos compostos responsáveis pela viscosidade e índice de acidez da resina de poliéster, onde a posição da banda se refere ao composto a ser analisado, e sua intensidade é relativa a sua quantidade conforme a Lei de Beer-Lambert.

Aparelhagem

espectrofotômetro FT-NIR, Interferômetro Michelson, modelo MB 1545, fabricante – Bomem – Hartmann & Braun, equipado com compartimento para aquecimento da amostra.

frascos de vidro cilíndricos com diâmetro de 0,5 cm

Programas

Win Bomem Easy tm, versão 3.04, nível II, Galactic Industries Corporation

Airs, versão 1.54, DHC Analyzis Inc.

PLS PLUS/IQ, versão 3.03, Galactic Industries Corporation.

Ajustes do equipamento

temperatura de compartimento de amostras: 110 °C.

resolução: 16 cm⁻¹

leitura: 64 varreduras por leitura

Procedimentos

Faz-se a leitura do branco, utilizando-se para isso um frasco de amostra vazio.

Transfere-se a amostra para o frasco de vidro vazio utilizado para leitura no equipamento, aguarda-se 5 minutos para estabilização da temperatura.

Inicia-se leitura das amostras.

Salva-se o arquivo de espectro para cada amostra lida.

Resultados

O resultado é expresso em mgKOH/g de amostra para o índice de acidez e em Poise para viscosidade, e é dado pelo software do equipamento logo após a leitura da amostra.

3.2.4 Construção da curva de calibração para o NIR

Ainda que os equipamentos NIR sejam fornecidos com bons programas matemáticos, a obtenção de bons resultados quantitativos só são obtidos com a construção de uma cuidadosa e extensiva curva de calibração, Fischer, (2003), Foss, (2003), mostra-se a seguir, todos os passos para elaborar-se a curva de calibração que utilizou-se neste trabalho.

Análise das metodologias de referência

Iniciou-se a construção da curva de calibração, através da análise da metodologia de referência, este passo é importante para conhecer-se o desvio da metodologia utilizada, pois o NIR, responderá com o mesmo desvio da metodologia de referência, para a análise da metodologia de referência, fez-se 2 sínteses, retirando-se destas aproximadamente 50 amostras de cada síntese.

As amostras foram colhidas em duplicata, e para cada amostra efetuou-se 2 medidas de índice de acidez e viscosidade, desta maneira cada resultado representa a média de 2 medidas.

A análise da metodologia de referência nos ajudará a definir os limites a serem exigidos da metodologia desenvolvida no NIR.

Mostra-se na tabela 10, um desvio na metodologia para determinação da viscosidade cone e placa de 5,29%, como o NIR será calibrado, com valores fornecidos por esta metodologia, este desvio, esta contida na metodologia desenvolvida por NIR.

Tabela 10 – análise da metodologia de referência (viscosidade cone e placa) para o experimento 2105 r3.

Análise estatística da Metodologia de referência							
Método - Viscosidade cone e placa							
Experimento 2105 r3							
Temperatura da análise: 110°C							
Sensor cônico utilizado: nº 6							
	amostra	duplicata	amostra	duplicata	média	desvio	desvio
1	1.05	1.05	1.73	1.73	1.39	0.39	28.24
2	2.03	2.03	2.03	1.95	2.03	0.04	1.97
3	3.23	3.23	3.08	3.08	3.16	0.09	2.74
4	4.65	4.65	4.20	4.20	4.42	0.26	5.87
5	6.68	6.68	6.45	6.81	6.68	0.15	2.24
6	15.98	15.98	11.10	11.10	13.54	2.82	20.81
7	16.65	16.58	15.30	15.30	15.94	0.76	4.77
8	27.53	27.45	30.30	30.30	28.91	1.62	5.61
9	45.38	45.30	49.20	49.13	47.26	2.21	4.67
10	31.73	31.58	36.30	35.33	33.53	2.43	7.26
média do desvio %							5.19

A tabela 11, mostra-nos um desvio percentual de 1,53, também para a metodologia de viscosidade cone e placa.

Tabela 11 – análise da metodologia de referência (viscosidade cone e placa) para o experimento 2105 r5.

Análise estatística da Metodologia de referência							
Método - Viscosidade cone e placa							
Experimento 2105 r5							
Temperatura da análise: 110°C							
Sensor cônico: nº 6							
	amostra	duplicata	amostra	duplicata	média	desvio padrão	desvio (%)
1	1.13	1.13	0.98	1.05	1.09	0.07	6.63
2	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	0.00	0.00
3	3.68	3.68	3.60	3.60	3.64	0.05	1.27
4	4.73	4.65	4.80	4.80	4.77	0.07	1.50
5	7.73	7.73	8.25	8.18	7.95	0.28	3.54
6	12.68	12.60	13.05	13.05	12.86	0.24	1.86
7	15.30	15.23	15.68	15.68	15.49	0.24	1.56
8	21.23	21.15	20.78	20.78	20.96	0.24	1.14
9	31.73	31.65	26.93	26.85	29.29	2.77	9.46
10	47.10	46.95	46.35	46.28	46.65	0.42	0.89
média do desvio							1.53

Como se vê nas tabelas 10 e 11, a metodologia de referência para a determinação de viscosidade cone e placa nos dá desvio percentual, desde 1,53 até 5,19%, então a metodologia desenvolvida para o NIR, poderá conter estes desvios.

Evidencia-se na tabela 12, um desvio percentual na titulometria de 1,25%.

Tabela 12 – análise da metodologia de referência (índice de acidez) para o experimento 2105 r3.

Análise estatística da Metodologia de referência							
Método - índice de acidez							
Experimento 2105 r3							
	amostra	duplicata	amostra	duplicata	média	desvio padrão	desvio (%)
1	255,29	252,29	260,34	257,30	256,30	3,39	1,32
2	142,07	143,02	136,60	138,01	140,04	3,10	2,22
3	104,31	102,90	103,35	103,50	103,43	0,59	0,57
4	85,43	84,79	85,88	86,00	85,66	0,55	0,64
5	76,50	76,30	75,40	76,20	76,25	0,48	0,63
6	63,20	62,30	64,30	64,00	63,60	0,90	1,41
7	48,69	47,90	48,81	48,50	48,60	0,40	0,83
8	43,47	43,98	44,09	44,88	44,04	0,58	1,32
9	36,76	37,40	37,08	37,25	37,17	0,27	0,74
10	37,00	34,50	34,80	33,32	34,65	1,54	4,43
11	32,50	33,50	33,10	33,12	33,11	0,41	1,25
média do desvio %							1,25

Na tabela 13, mostra-se o desvio da metodologia de titulometria, utilizado para medidas do índice de acidez, que foi determinado em 1,25%.

Tabela 13 – análise da metodologia de referência (índice de acidez) para o experimento 2105 r5.

Análise estatística da Metodologia de referência							
Método - índice de acidez							
Experimento 2105 r5							
	amostra	duplicata	amostra	duplicata	média	desvio padrão	desvio (%)
1	254,79	253,30	259,91	257,23	256,01	2,90	1,13
2	150,73	147,01	149,51	148,75	149,13	1,56	1,04
3	107,13	106,50	107,83	105,42	106,82	1,02	0,96
4	90,03	88,03	88,66	87,50	88,35	1,09	1,24
5	77,05	77,52	77,18	77,35	77,27	0,20	0,26
6	61,88	61,30	62,50	63,80	62,19	1,07	1,72
7	49,90	48,30	50,50	50,56	50,20	1,05	2,10
8	42,25	42,35	44,70	43,66	43,01	1,17	2,71
9	38,60	38,00	39,00	38,55	38,58	0,41	1,07
10	35,12	34,50	34,26	34,12	34,38	0,44	1,29
11	31,14	32,20	32,78	33,20	32,49	0,89	2,75
média do desvio %							1,24

Conforme mostra-se nas tabelas 10 e 11, o desvio percentual para a viscosidade cone e placa ficou em média em 3,36%, e para o índice de acidez em 1,25%, conforme tabelas 12 e 13. De posse desses dados pode-se iniciar a construção das curvas de calibração para as duas metodologias.

Preparação da curva de calibração para a RPI formulação 2

Continuando-se o processo de construção da curva de calibração, fez-se mais 2 novas sínteses RPI formulação 2, do produto desta síntese retirou-se aproximadamente 40 amostras e estas foram analisadas, nos parâmetros índice de acidez e viscosidade, utilizando-se da metodologia de referência, as amostras foram colhidas em duplicata e para cada amostra efetuou-se 2 medidas de índice de acidez e viscosidade, então cada resultado apontado na tabela 14 é uma média de 4 medidas.

Tabela 14 – Dados colhidos das amostras para construção da curva de calibração para RPI formulação 2

RP 2105 R5			RP 2105 R6		
amostras	viscosidade (P)	IA (mg/KOH/g)	amostras	viscosidade (P)	IA (mg/KOH/g)
am1	0.23	189.20	am1	0.4900	159.1600
am2	1.73	115.20	am2	1.2000	128.25
am3	2.93	97.40	am3	1.8000	110.61
am4	3.98	89.50	am4	2.5500	95.12
am5	4.35	84.10	am5	3.0800	87.40
am6	5.78	77.70	am6	3.5300	83.98
am7	5.93	75.80	am7	4.5800	82.74
am8	6.60	68.70	am8	6.3000	64.52
am9	7.95	65.90	am9	9.1150	58.65
am10	9.38	62.50	am10	11.7800	55.02
am11	11.85	56.40	am11	13.6900	50.52
am12	15.00	56.40	am12	15.0000	46.1000
am13	20.25	51.20	am13	16.9550	43.7900
am14	23.33	49.80	am14	20.0650	40.3300
am15	31.13	48.88	am15	22.8000	38.5300
am16	36.45	46.31	am16	25.9500	34.8300
am17	47.33	43.60	am17	28.9500	34.5000
am18	55.73	42.90	am18	34.5000	33.0900
			am19	41.7400	31.0800

Tabularam-se os dados, e colheram-se os espectros de cada amostra conforme metodologia desenvolvida para o NIR.

Com o uso do programa *WinBomem Easy*, os valores obtidos pela metodologia de referência foram associados aos espectros obtidos no NIR.

Depois seguindo-se os passos do programa de calibração, pode-se ver todos os espectros colhidos, conforme mostrado na figura 29, escolhe-se a região espectral onde se encontra a melhor correlação com o parâmetro definido, conforme figura 30.

Na figura 29, mostra-se os espectros colhidos para as amostras utilizadas para execução da curva de calibração da formulação 2.

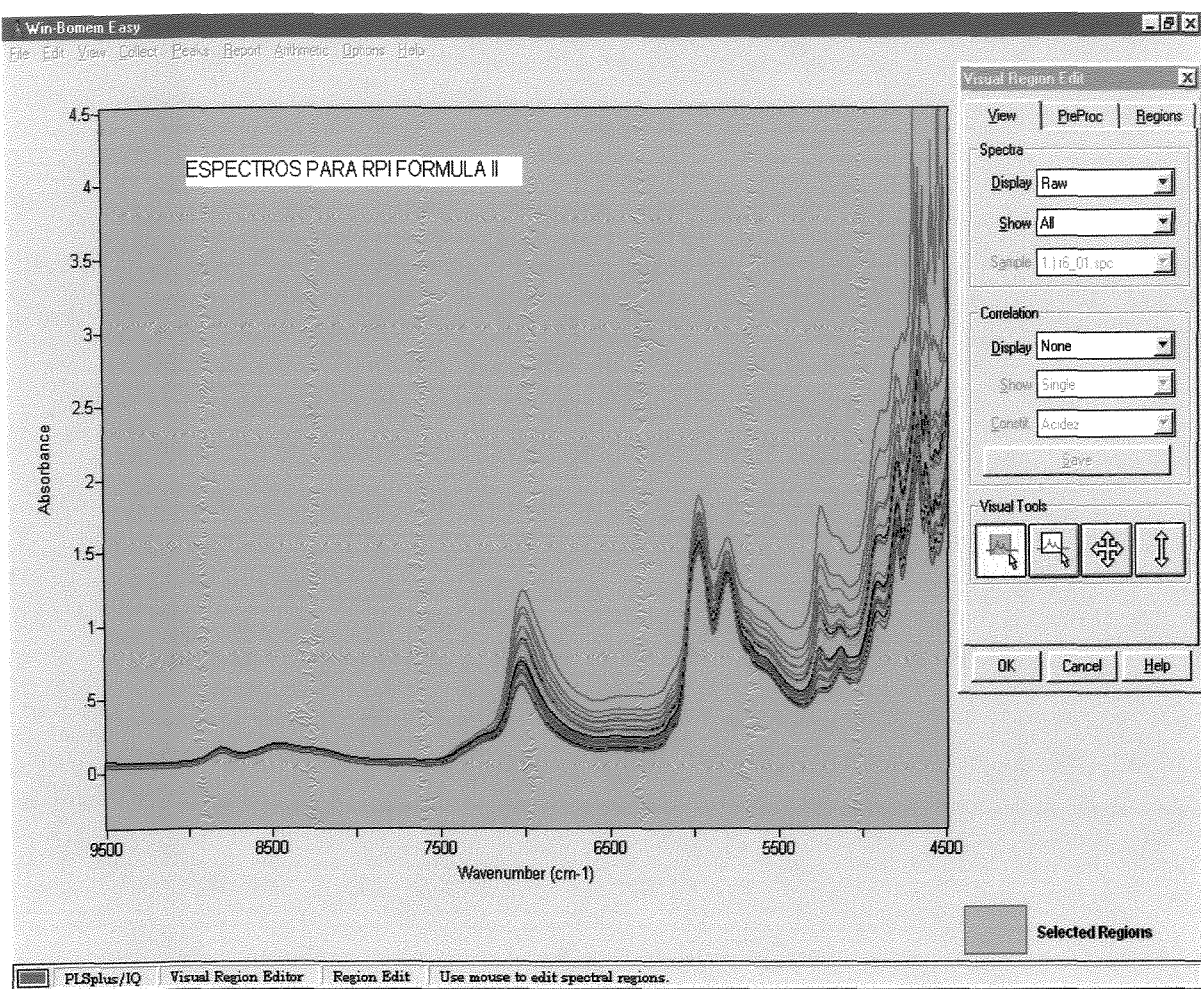


Figura 29 – espectros das amostras da RPI formulação 2.

Na figura 30, o traço azul em destaque mostra a região espectral com maior correlação para o índice de acidez, para a RPI formulação 2.

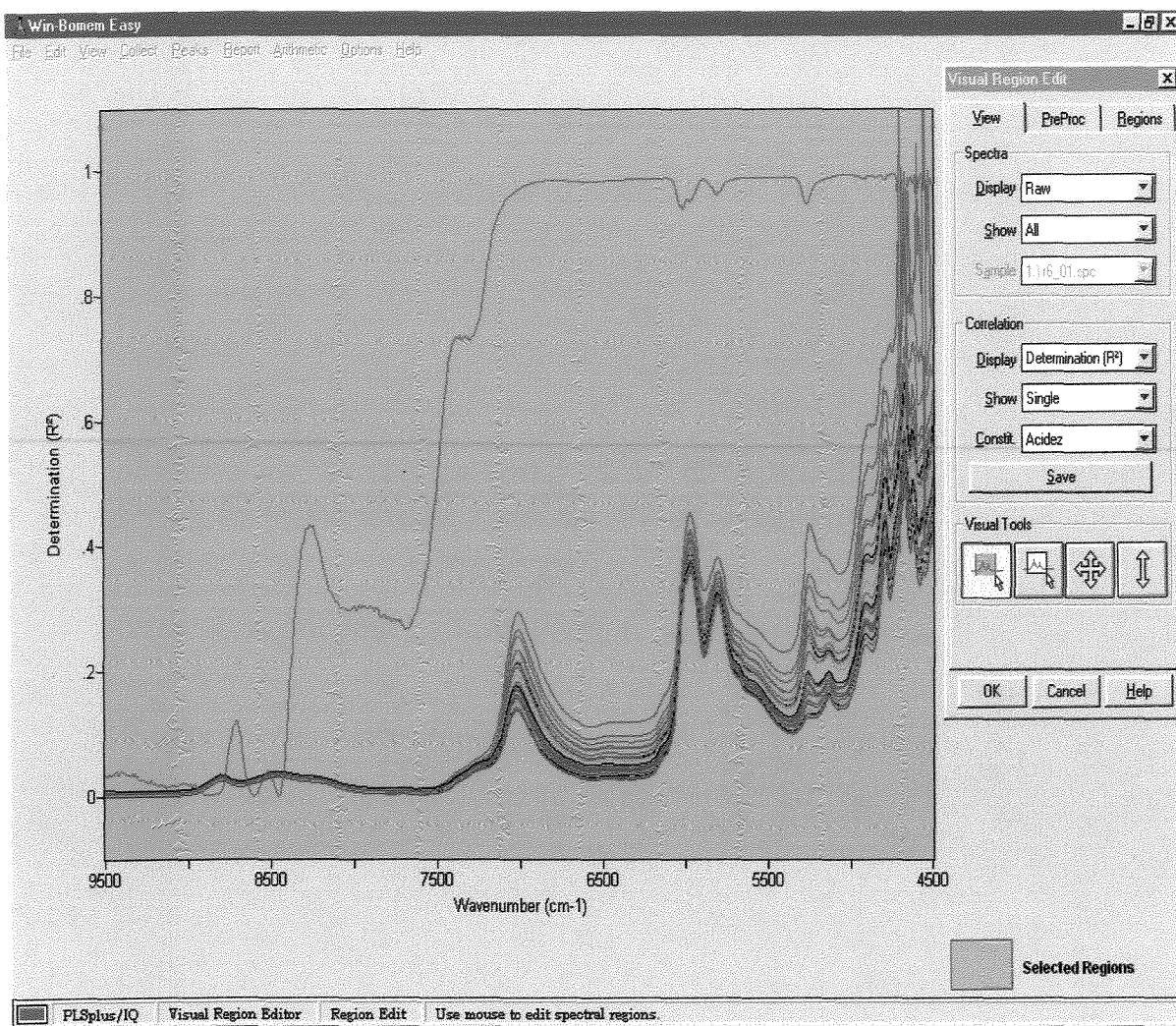


Figura 30 – espectros das amostras da RPI formulação 2, e as regiões de correlação com o índice de acidez.

Na sequência, com o auxílio do programa, escolhe-se as melhores regiões espectrais, exclui-se, caso necessário espectros com desvio muito distantes da média, e obtém-se a curva de correlação entre os valores medidos e previstos para o índice de acidez para a resina poliéster formula 2.

Na figura 31, mostra-se a curva de correlação para o índice de acidez, medidas pelo NIR.

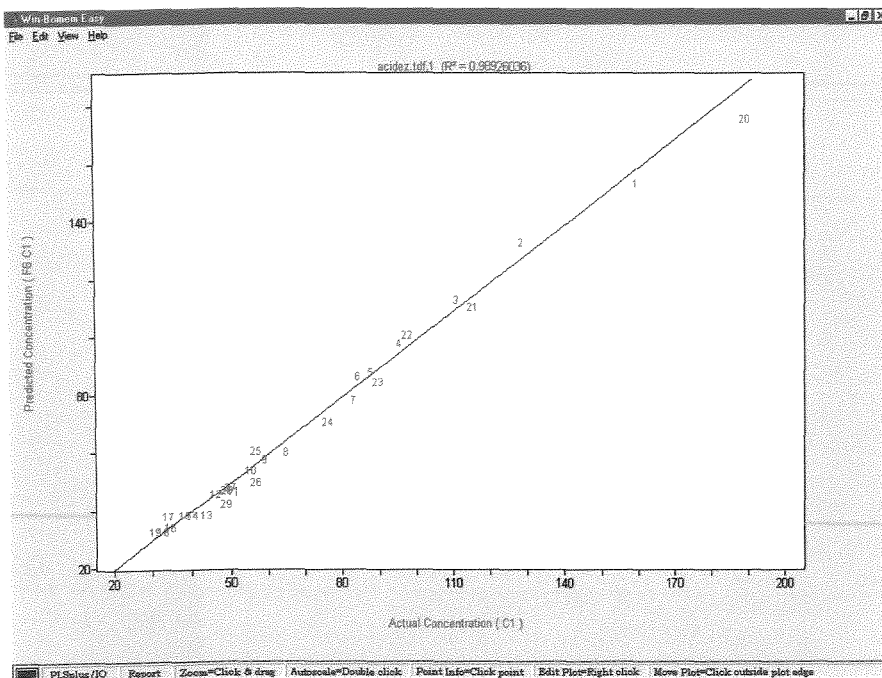


Figura 31 –Curva de correlação do índice de acidez, onde $r^2 = 0,9892$, para RPI formulação 2, medidas por infravermelho próximo (NIR)

Após obter-se a curva de calibração para o índice de acidez, repete-se o mesmo procedimento citado acima, para determinação da curva de calibração para a viscosidade, que é mostrado na figura 32.

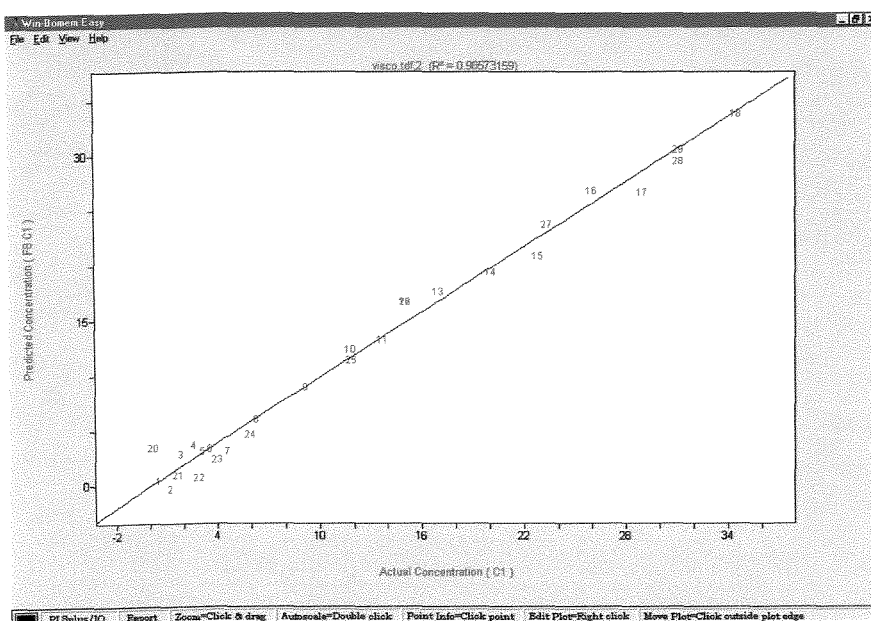


Figura 32 –Curva de correlação da viscosidade, onde $r^2 = 0,9857$, para RPI formulação 2, medidas por infravermelho próximo (NIR)

Preparação da curva de calibração para a RPI formulação 1

Em seguida, da mesma forma mostra-se a curva de calibração a RPI formulação 1, montou-se a curva de calibração para a formulação 1.

Tabela 15 – Dados colhidos das amostras para construção da curva de calibração para RPI formulação 1.

RP 2166			RP 2167		
amostras	IA (mg/KOH/g)	Viscosidade (P)	amostras	IA (mg/KOH/g)	Viscosidade (P)
am1	113,0	2,25	am1	117,6	1,80
am2	105,0	2,40	am2	103,5	2,03
am3	98,6	2,63	am3	103,7	2,25
am4	98,1	3,08	am4	103,5	2,55
am5	97,0	3,38	am5	97,5	2,48
am6	89,4	3,45	am6	95,4	3,60
am7	89,1	4,35	am7	94,1	3,68
am8	89,1	4,73	am8	85,5	3,98
am9	87,0	5,25	am9	84,9	4,65
am10	86,2	5,93	am10	84,5	4,73
am11	86,0	5,93	am11	80,9	4,73
am12	80,5	6,08	am12	70,0	6,08
am13	78,1	6,68	am13	68,9	10,73
am14	76,8	7,05	am14	67,8	12,00
am15	76,0	7,73	am15	63,1	14,48
am16	75,1	7,88	am16	54,7	18,90
am17	68,7	9,60	am17	47,5	23,03
am18	65,8	12,23	am18	47,2	24,00
am19	65,2	14,03	am19	45,6	30,13
am20	64,8	15,38	am20	45,5	32,85
am21	58,5	16,58	am21	40,6	39,38
am22	59,4	18,38	am22	33,4	42,23
am23	60,4	19,20			
am24	60,0	20,78			
am25	53,2	23,33			
am26	52,5	28,05			
am27	51,4	30,30			
am28	45,4	36,15			
am29	39,7	41,48			
am30	37,9	52,13			

Na figura 33, mostra-se, os espectros colhidos para a RPI formulação 1.

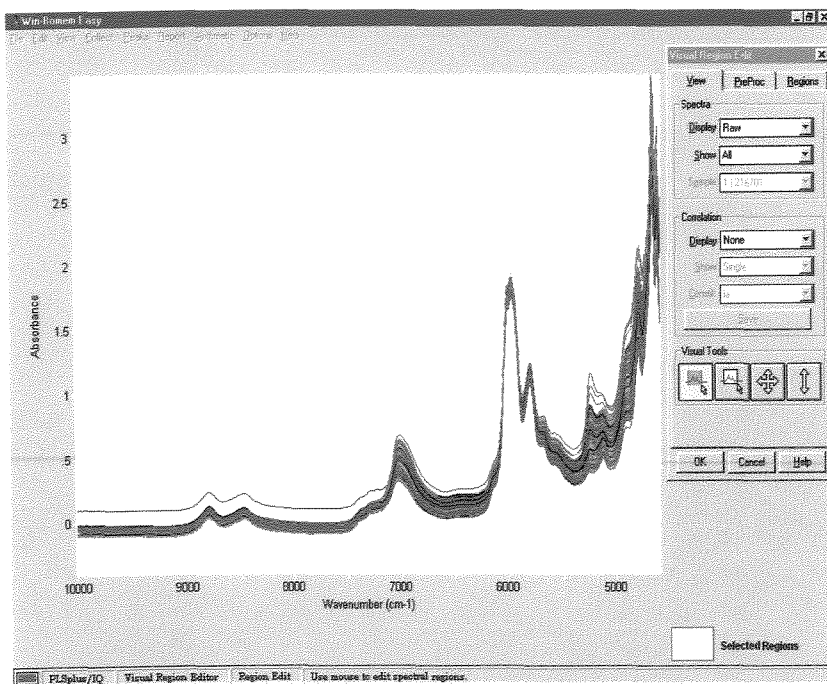


Figura 33 – espectros NIR das amostras da RPI formulação 1.

Na figura 34, mostra-se os espectros NIR colhidos para a RPI formulação 1, e destacado em azul, as regiões espectrais de melhor correlação para a viscosidade.

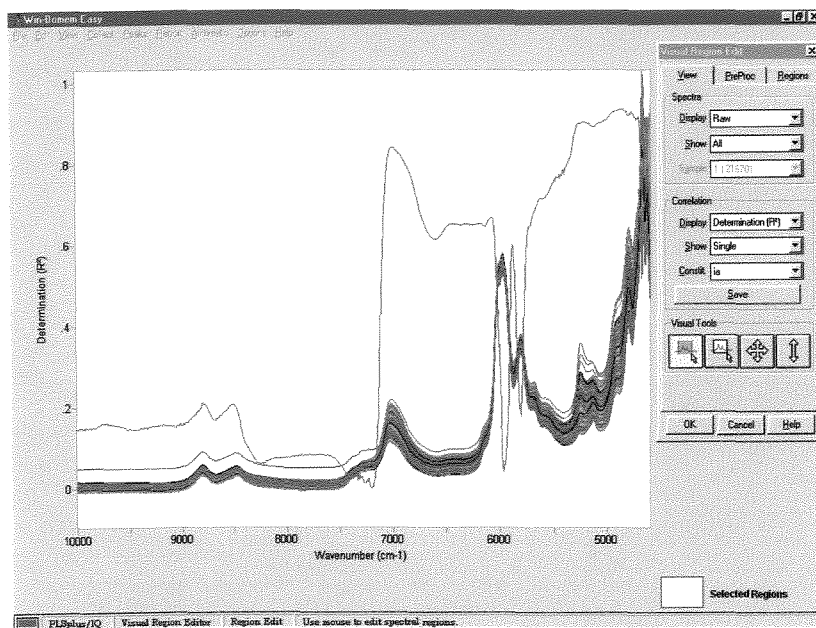


Figura 34 – espectros das amostras da RPI formulação 1, onde na curva em azul em destaque mostra-se a correlação entre as regiões espectrais e o índice de acidez.

Nas figuras 35 e 36, mostra-se as curvas de correlação para o índice de acidez e para a viscosidade da RPI formulação 1, onde obteve-se coeficiente de correlação $r^2 = 0,9784$ para o índice de acidez e para a viscosidade um coeficiente $r^2 = 0,9357$.

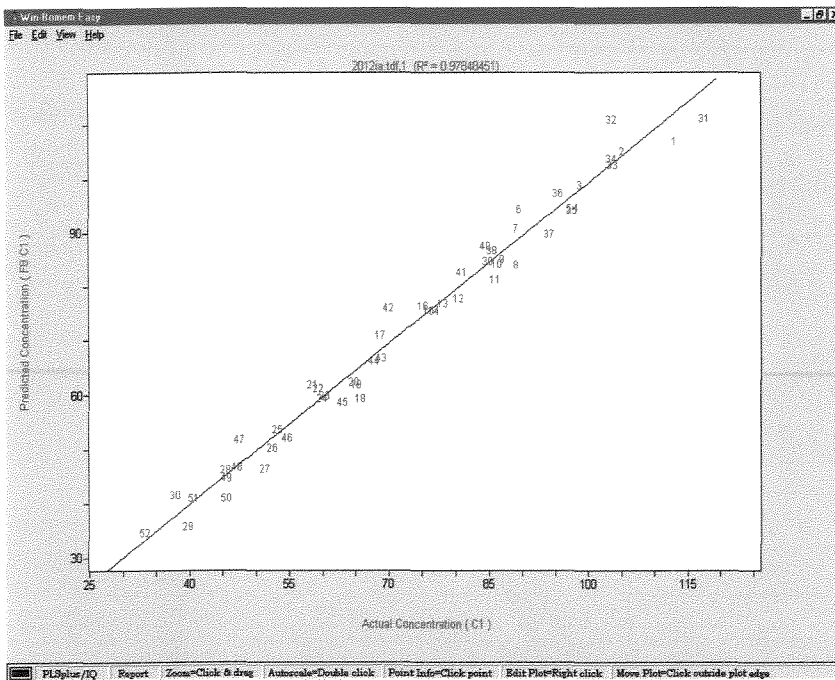


Figura 35 –Curva de correlação para o índice de acidez, onde $r^2 = 0,9784$, para RPI formulação 1, medidas por NIR.

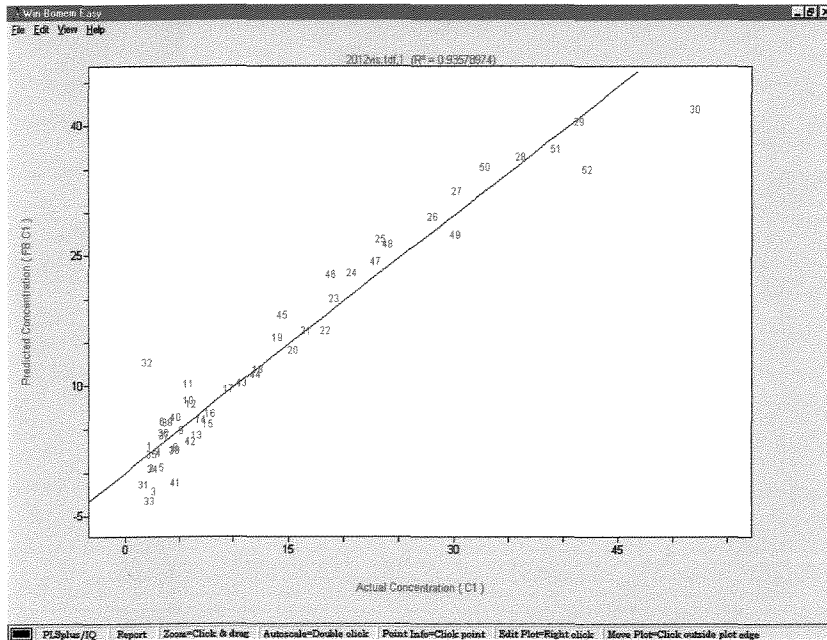


Figura 36 –Curva de correlação para viscosidade, onde $r^2 = 0,9357$, para a RPI formulação 1, medidas por NIR.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para determinar-se a correlação entre as metodologias de referência, à saber; índice de acidez via titulometria, e viscosidade via viscosímetro cone e placa, com a metodologia desenvolvida para NIR, para medidas dos mesmos parâmetros executamos mais 4 experimentos, sendo 2 para a RPI formulação 1, e 2 para a formulação 2.

Quanto à amostragem, seguiu-se o mesmo procedimento utilizado nas fases de análises da metodologia de referência e construção das curvas de calibração, ou seja, as amostras foram retiradas em duplicata, e para cada amostra foram feitas duas medidas, então cada resultado encontrado nas tabelas é resultado de uma média de 4 medidas.

4.1 Correlação entre o NIR e titulometria

Iniciou-se os estudos de correlação, Levine (1998), pela tabulação dos valores médios obtidos, o desvio e o erro padrão para o índice de acidez, via titulometria e NIR, para as medidas feitas nas amostras da RPI formulação 1, ensaio RP 2168, conforme mostra-se na tabela 16.

Tabela 16 – Valores obtidos para índice de acidez, para o experimento RP2168 da RPI formulação 1.

Experimento nº 2168						
amostra nº	Medidas por Titulometria			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	92,6	1,0	0,5	90,8	0,2	0,1
2	83,0	1,2	0,6	82,6	0,6	0,3
3	73,8	1,7	0,9	75,2	0,2	0,1
4	68,5	2,4	1,2	69,0	0,1	0,0
5	68,0	1,5	0,7	64,1	1,0	0,5
6	63,5	1,2	0,6	57,8	1,1	0,5
7	58,8	1,0	0,5	53,8	0,3	0,2
8	52,2	1,5	0,8	51,7	0,2	0,1
9	47,6	2,4	1,2	50,0	0,5	0,3
10	48,3	1,8	0,9	48,3	0,3	0,1
11	42,5	1,3	0,7	45,9	0,2	0,1
12	43,0	1,8	0,9	43,1	0,9	0,5
13	40,0	1,4	0,7	39,9	0,3	0,2
14	36,0	0,8	0,4	41,6	0,9	0,5

O valor de erro padrão obtido para as medidas por titulometria e NIR, mostrado na tabela 16 foi utilizado para construir-se o gráfico de erros, figura 36.

Em seguida calculou-se a correlação entre as medidas, onde se obteve um índice de 0,9849, o que já nos mostra uma forte correlação entre as duas medidas.

Ainda para estudar a correlação entre as duas técnicas de medidas, executou-se a análise de variância, teste de Anova, e o teste de comparações múltiplas de Tukey-Kramer, Levine, (1998), mostrado na tabela 17, sendo que nos dois testes mostra-se que estatisticamente as médias são iguais, ou seja, as medidas de índice de acidez feitas através da titulometria ou NIR são estatisticamente iguais.

Tabela 17 – Teste de Anova e comparação múltiplas de Tukey-Kramer, experimento 2168, formulação 1.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variação		
Titulometria	14	817,8000	58,4143	293,7117		
NIR	14	813,9000	58,1357	255,3899		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,5432	1,0000	0,5432	0,0020	0,9649	4,2252
Dentro dos grupos	7138,323	26,0000	274,5508			
Total	7138,865	27,0000				
hipótese nula válida se $F < F_{\text{crítico}}$					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				58,4143		
n do grupo 1				14,0000		
média do grupo 2				58,1357		
n do grupo 2				14,0000		
MQD				274,5508		
Estatística Q				2,9000		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				0,2786		
Erro padrão da diferença				4,4284		
Amplitude crítica				0,8079		
Médias do grupo 1 e 2 são:		(Diferença absoluta < Amplitude critica)				
iguais						

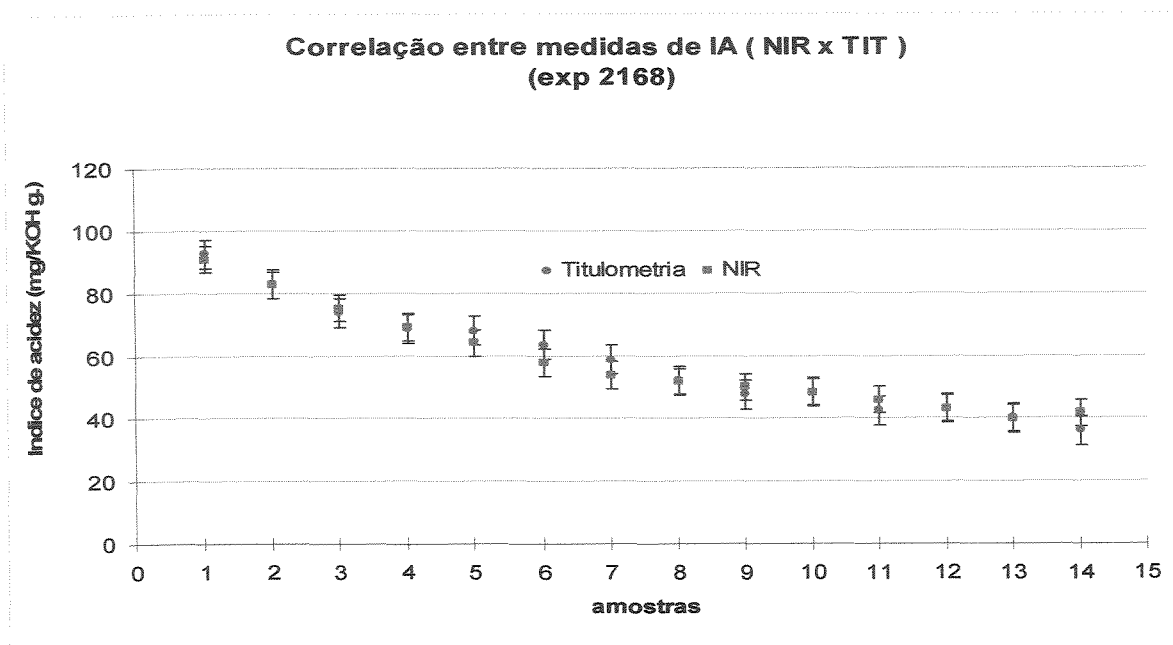


Figura 37 –índice de acidez via titulometria e NIR, experimento 2168, RPI formulação 1.

Deu-se continuidade aos estudos de correlação, Levine (1998), para os dados de índice de acidez para o ensaio RP 2160, formulação 1, seguindo-se os mesmos passos descritos para o ensaio RP 2168.

Na tabela 18, mostra-se os valores médios obtidos para as medidas de índice de acidez, via titulometria e NIR, as médias dos valores, o desvio e o erro padrão realizadas para o experimento 2160, formulação 1..

Tabela 18 – Índice de acidez, para o experimento RP2160, formulação 1.

Experimento nº2160						
amostra nº	Medidas por Titulometria			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	133,0	2,0	1,0	145,1	1,5	0,8
2	121,0	3,9	2,0	139,8	0,6	0,3
3	104,1	3,6	1,8	140,1	0,1	0,1
4	102,2	1,2	0,6	120,9	0,9	0,4
5	100,8	1,0	0,5	117,3	0,7	0,3
6	88,4	1,4	0,7	108,1	1,3	0,6
7	74,0	0,8	0,4	95,8	0,7	0,3
8	73,7	1,2	0,6	92,7	0,4	0,2
9	66,7	1,8	0,9	80,6	0,4	0,2
10	66,7	2,2	1,1	75,1	0,7	0,3
11	58,9	2,3	1,2	69,8	8,4	4,2
12	56,9	1,6	0,8	66,6	1,2	0,6
13	47,3	2,6	1,3	63,1	0,8	0,4
14	46,9	2,2	1,1	60,3	0,9	0,4
15	41,8	1,0	0,5	57,7	0,1	0,1
16	39,6	0,9	0,4	56,9	0,3	0,2
17	36,0	3,6	1,8	54,3	0,2	0,1
18	35,8	1,3	0,7	52,6	0,4	0,2

Calculou-se a correlação entre as medidas, encontrando-se o valor de 0,9838, o que nos indica também uma forte correlação, entre as medidas de índice de acidez executadas via NIR e via titulometria.

Tabela 19 – RP 2160, RPI formulação 1, índice de acidez, teste Anova.

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Índice de acidez (mg KOH/g) medida por Titulometria	18	1293,8100	71,8783	907,8501
Índice de acidez (mg KOH/g) medida por NIR	18	1596,7100	88,7061	1044,0523

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2548,5669	1,0000	2548,5669	2,6114	0,1153	4,1300
Dentro dos grupos	33182,3411	34,0000	975,9512			
Total	35730,9080	35,0000				
hipótese nula válida se $F < F_{\text{crítico}}$	válida					
hipótese nula válida se $P > 0,05$	válida					

Tabela 20 – RP 2160, RPI formulação 1, índice de acidez , comparações múltiplas de Tukey Kramer.

média do grupo 1	71,8783
n do grupo 1	18,0000
média do grupo 2	88,7061
n do grupo 2	18,0000
MQD	975,9512
Estatística Q	2,8700
Comparação entre grupo 1 e 2	
Diferença Absoluta	16,8278
Erro padrão da diferença	7,3634
Amplitude crítica	48,2957
Médias do grupo 1 e 2 são:	iguais (Diferença absoluta < Amplitude crítica)

Nas tabelas 19 e 20 mostram-se os resultados obtidos os testes de análise de variância, ANOVA, e de Tukey-Kramer entre as medidas de índice de acidez, feitos por NIR e titulometria, sendo que os resultados obtidos demonstram que as duas técnicas dão resultados estatisticamente iguais.

Na figura 38, são mostrados graficamente os valores das medidas obtidos para índice de acidez através do NIR e por titulometria, com seus respectivos erros padrão, para o experimento 2160, formulação 1.

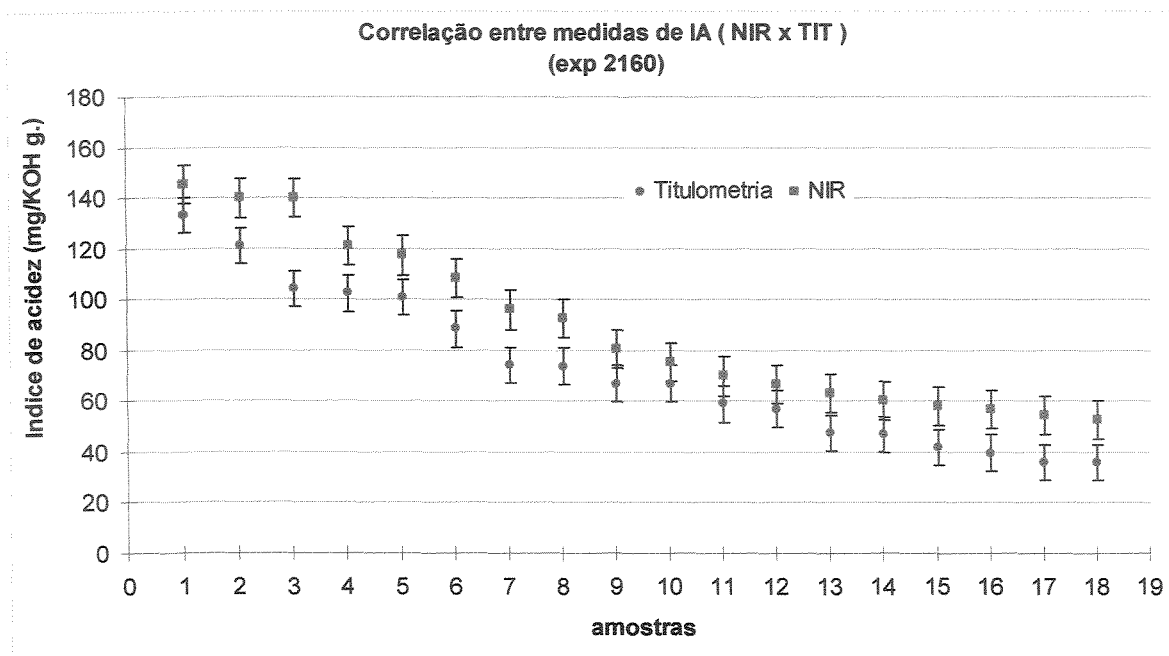


Figura 38 – índice de acidez para a RP 2160, formulação 1.

Conclui-se então que, para a medida do índice de acidez para a RPI formulação 1, esta pode ser executada via NIR ou via titulometria, pois obteve-se no ensaio RP 2168 correlação de 0,9849, no ensaio RP 2160 correlação de 0,9838, ainda obteve-se pelo teste ANOVA e Tukey-Kramer que as médias são estatisticamente iguais.

Passa-se agora a analisar-se os dados colhidos para o índice de acidez da RPI formulação 2, iniciando-se como no caso anterior, pela tabulação dos dados obtidos com as medidas, o desvio e erro padrão para o experimento 2105 r7.

Tabela 21 –Índice de acidez, RP 2105 r7, formulação 2.

Experimento nº 2105-r7						
amostra nº	Medidas por Titulometria			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	84,1	0,9	0,4	87,5	0,2	0,1
2	77,7	2,0	1,0	83,9	0,5	0,2
3	75,8	1,3	0,7	74,5	0,4	0,2
4	65,9	2,9	1,4	71,8	0,2	0,1
5	62,5	1,7	0,8	65,8	0,9	0,4
6	56,4	5,4	2,7	59,4	0,4	0,2
7	51,2	1,9	0,9	54,0	0,1	0,1
8	48,9	3,7	1,9	50,0	0,8	0,4
9	42,9	1,1	0,6	46,7	0,3	0,1

Calculou-se então o índice de correlação entre as médias das medidas de índice de acidez obtidas via NIR e titulometria, obtendo-se o valor de 0,9879, o que nos indica uma forte correlação para a RP 2107 r7, formulação 2.

Ainda com os valores obtidos, fizemos os testes de ANOVA e Tukey-Kramer, que nos deram como resultado a igualdade estatística entre os valores obtidos via NIR ou titulometria.

Tabela 22 – Testes de Anova e Tukey-Kramer, ensaio RP 2105r7, formulação 2.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	43,8142	1,0000	43,8142	0,2108	0,6524	4,4940
Dentro dos grupos	3326,245	16,0000	207,8903			
Total	3370,059	17,0000				
hipótese nula válida se $F < F$ crítico					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				62,8200		
n do grupo 1				9,0000		
média do grupo 2				65,9403		
n do grupo 2				9,0000		
MQD				207,8903		
Estatística Q				3,0000		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				3,1203		
Erro padrão da diferença				4,8061		
Amplitude crítica				9,3610		
Médias do grupo 1 e 2 são: iguais		(Diferença absoluta < Amplitude critica)				

A figura 39 mostra que graficamente a média dos valores obtidos e o erro padrão para índice de acidez via NIR e titulometria para o experimento 2105 r7, formulação 2.

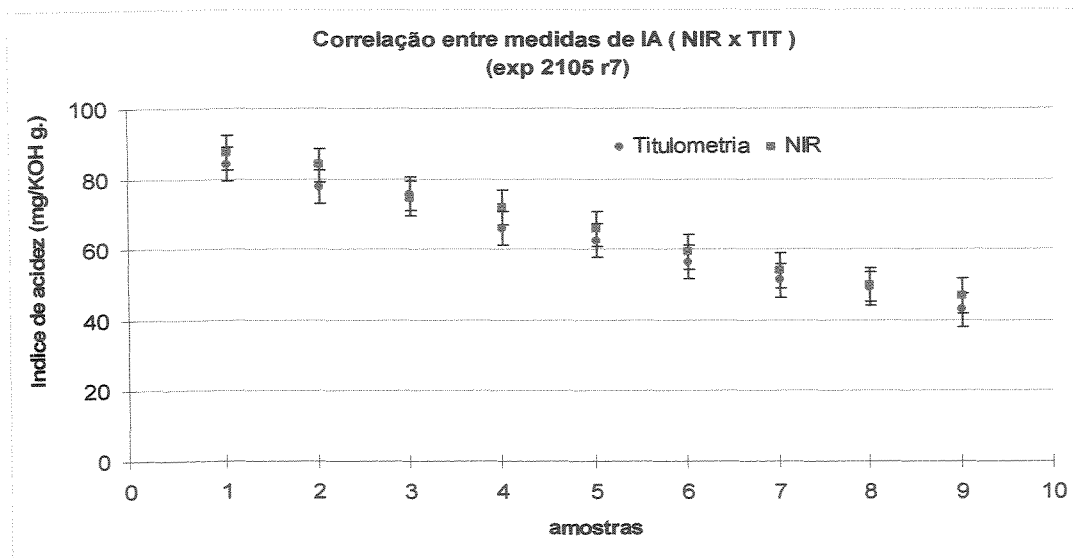


Figura 39 – índice de acidez, experimento 2105r7, formulação 2.

Passa-se agora a analisar os dados do ensaio RP 2169, RPI formulação 2, onde inicia-se pela tabulação das médias dos valores obtidos, o desvio e o erro padrão das medidas.

Tabela 23 – Índice de acidez, experimento 2169, formulação 2.

Experimento nº 2169						
amostra nº	Medidas por Titulometria			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	98,5	1,3	0,7	92,1	0,7	0,3
2	87,6	2,3	1,2	82,6	0,7	0,4
3	80,5	1,0	0,5	75,2	0,1	0,1
4	72,6	1,0	0,5	69,0	0,2	0,1
5	74,7	1,3	0,7	64,1	0,6	0,3
6	65,1	0,8	0,4	57,8	0,4	0,2
7	66,1	1,6	0,8	53,8	0,3	0,1
8	58,9	5,0	2,5	51,7	0,5	0,3
9	54,4	2,5	1,2	50,0	0,2	0,1
10	53,7	2,3	1,2	48,3	0,2	0,1
11	51,1	3,2	1,6	45,9	0,3	0,1
12	46,1	2,6	1,3	43,1	0,2	0,1
13	41,5	2,2	1,1	39,9	0,4	0,2
14	38,9	1,2	0,6	41,6	0,2	0,1

Calculou-se o índice de correlação entre as médias dos valores obtidos entre o NIR e a titulometria obtendo-se 0,9809, o que nos mostra uma forte correlação entre as duas técnicas. Mostra-se ainda na tabela 24, os dados gerados para o teste Anova e Tukey-Kramer, onde são evidenciados que as medidas via NIR e titulometria são estatisticamente iguais.

Tabela 24 – Teste Anova e Tukey-Kramer para RPI 2169, RPI formulação 2.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variação		
Titulometria	14	889,5800	63,5414	312,1417		
NIR	14	815,1800	58,2271	261,9452		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	197,6	1,0	197,6	0,688	0,414	4,2252
Dentro dos grupos	7463,1	26,0	287,0			
Total	7660,8	27,0				
hipótese nula válida se $F < F$ crítico					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				63,5414		
n do grupo 1				14,0000		
média do grupo 2				58,2271		
n do grupo 2				14,0000		
MQD				287,0434		
Estatística Q				2,9000		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				5,3143		
Erro padrão da diferença				4,5280		
Amplitude crítica				15,4114		
Médias do grupo 1 e 2 são:		(Diferença absoluta < Amplitude crítica)				
iguais						

A figura 40, mostra graficamente os resultados médios obtidos via NIR e titulometria, com o erro padrão das medidas para o experimento 2169, formulação 2.

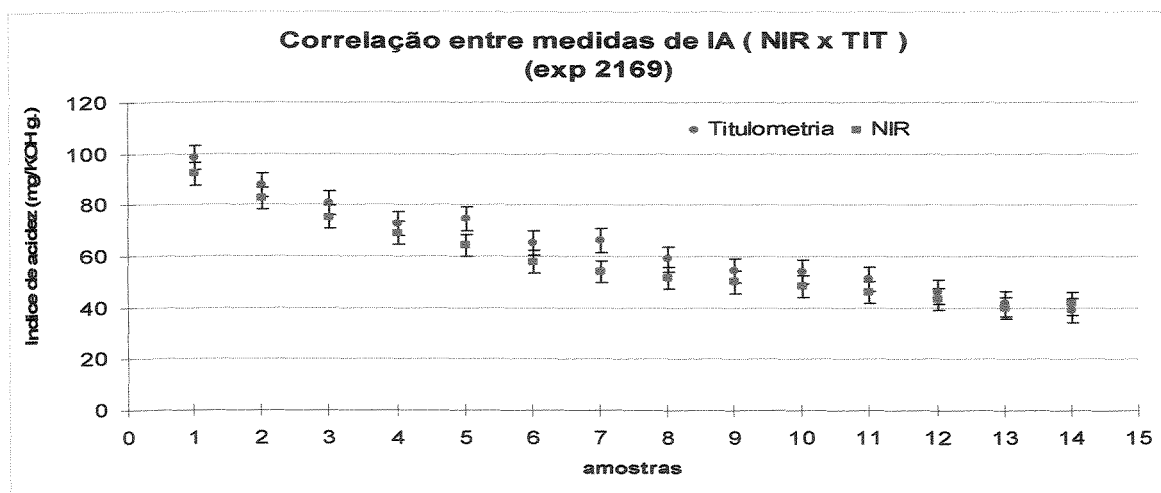


Figura 40 – Índice de acidez, experimento 2169, RPI formulação 2.

Após análises dos valores obtidos para índice de acidez, através do NIR e pela titulometria, chegou-se aos seguintes resultados.

Para as RPI formulação 1 e 2, obteve-se valores de índice de correlação acima de 0,9800, também nas duas formulações de RPI obtivemos igualdade estatística nos testes de Tukey-Kramer e Anova.

Com estes resultados pode-se concluir que, as medidas de índice de acidez são estatisticamente iguais quando executadas via NIR ou executadas por titulometria.

4.2 Correlação entre NIR e viscosímetro cone e placa

Iniciou-se os estudos de correlação para a viscosidade, pela tabulação dos valores médios obtidos, o desvio e o erro padrão, entre as medidas feitas através do viscosímetro cone e placa e NIR, para a RPI formulação 1, RP 2160, Levine (1998), conforme mostra-se na tabela 28.

Tabela 25 –Viscosidade, experimento RP2160, formulação 1.

Experimento nº 2160						
amostra nº	Medidas por viscosímetro cone e placa			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	0,7	0,2	0,1	1,1	0,0	0,0
2	1,3	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0
3	1,4	0,1	0,0	3,1	0,0	0,0
4	2,2	0,3	0,1	3,5	0,1	0,0
5	2,5	0,1	0,1	3,6	0,0	0,0
6	2,6	0,2	0,1	4,1	0,0	0,0
7	3,2	0,2	0,1	5,0	0,0	0,0
8	4,5	0,4	0,2	6,5	0,2	0,1
9	7,4	0,5	0,2	7,4	0,1	0,1
10	7,4	0,5	0,2	10,5	0,3	0,1
11	11,4	0,3	0,1	12,7	0,2	0,1
12	13,8	0,6	0,3	14,4	0,3	0,1
13	18,3	0,9	0,5	19,1	0,1	0,1
14	19,2	0,3	0,1	20,7	0,4	0,2
15	26,2	1,0	0,5	24,8	1,8	0,9
16	30,3	0,8	0,4	27,4	0,3	0,2
17	37,3	1,9	1,0	30,8	0,2	0,1
18	40,6	0,4	0,2	34,7	0,2	0,1

Em seguida calculou-se a correlação entre as medidas, onde obteve-se um índice de 0,9925, o que já nos mostra uma forte correlação entre as duas medidas.

Ainda para estudar a correlação entre a viscosidade, medida via NIR e viscosímetro cone e placa, executou-se a análise de variância, teste de Anova, e o teste de comparações múltiplas de Tukey-Kramer, Levine, (1998), tabela 26, sendo que nos dois testes mostra-se que estatisticamente as médias são iguais, ou seja, as medidas de viscosidade feitas através viscosímetro cone e placa ou NIR são estatisticamente iguais.

Tabela 26 – Viscosidade, teste Anova e Tukey-Kramer, RP 2160, formulação 1.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
cone e placa	18	229,9900	12,7772	169,7277		
NIR	18	231,4100	12,8561	117,2638		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0560	1,0000	0,0560	0,0004	0,9844	4,1300
Dentro dos grupos	4878,854	34,0000	143,4957			
Total	4878,910	35,0000				
hipótese nula válida se $F < F$ crítico					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				12,7772		
n do grupo 1				18,0000		
média do grupo 2				12,8561		
n do grupo 2				18,0000		
MQD				143,4957		
Estatística Q				2,8700		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				0,0789		
Erro padrão da diferença				2,8235		
Amplitude crítica				0,2264		
Médias do grupo 1 e 2 são: iguais		(Diferença absoluta < Amplitude critica)				

Na figura 41, mostra-se graficamente os valores médios obtidos nas medidas de viscosidade via NIR e viscosímetro cone e placa com o erro padrão nas medidas.

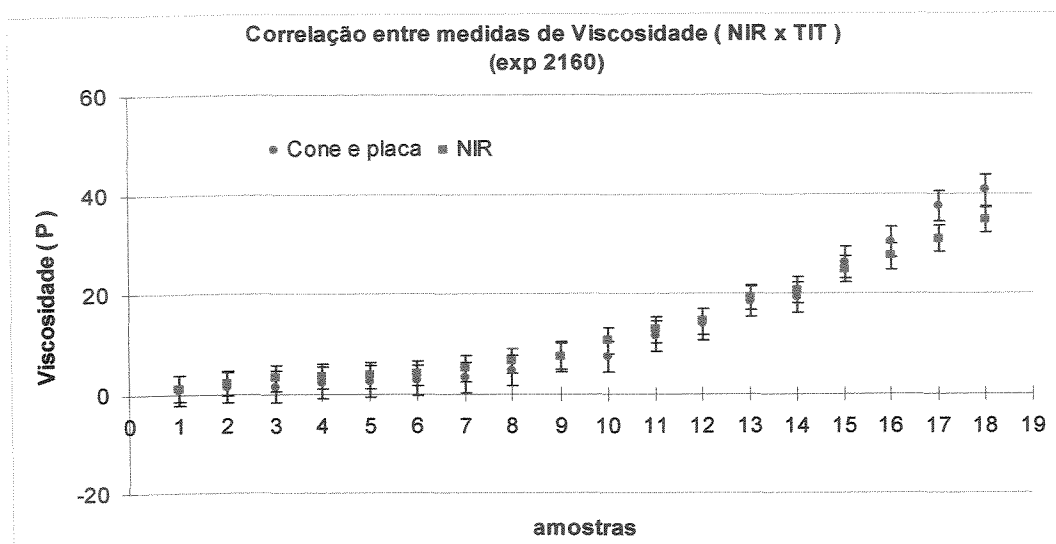


Figura 41 –viscosidade, ensaio 2160, formulação 1.

Continuou-se os estudos de correlação, Levine (1998), para a viscosidade com os dados obtidos para o ensaio RP 2168, formulação 1.

Na tabela 27, mostra-se os valores médios das medidas, o desvio e o erro padrão para a viscosidade, obtidos via NIR e cone e placa

Tabela 27 – Viscosidade, experimento RP2168, formulação 1.

Experimento nº 2168						
amostra nº	Medidas por viscosímetro cone e placa			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	3,4	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0
2	5,1	0,1	0,0	7,5	0,1	0,1
3	6,3	0,1	0,0	8,5	0,1	0,1
4	12,0	0,2	0,1	12,6	0,2	0,1
5	12,1	0,1	0,0	16,6	0,2	0,1
6	14,5	0,3	0,2	18,4	0,2	0,1
7	17,3	0,2	0,1	22,4	0,2	0,1
8	20,4	0,2	0,1	24,0	1,2	0,6
9	23,9	0,3	0,1	27,1	0,1	0,0
10	26,6	0,3	0,1	29,1	0,5	0,2
11	30,3	0,2	0,1	32,3	0,1	0,1
12	31,1	0,0	0,0	34,9	0,3	0,1
13	43,2	0,0	0,0	38,5	0,4	0,2
14	52,1	0,1	0,1	41,5	0,4	0,2

Calculou-se o índice de correlação entre os valores médios obtidos via NIR e titulometria, obtendo-se o índice de 0,9864, indicando-se com este valor uma forte correlação, entre as medidas de viscosidade feitas via NIR e cone e placa.

Tabela 28 –Teste Anova e Tukey-Kramer, RP 2168, formulação 1.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
cone e placa	14	298,0700	21,2907	206,1488		
NIR	14	319,2780	22,8056	136,5770		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	16,0635	1,0000	16,0635	0,0937	0,7619	4,2252
Dentro dos grupos	4455,435	26,0000	171,3629			
Total	4471,498	27,0000				
hipótese nula válida se $F < F$ crítico					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				21,2907		
n do grupo 1				14,0000		
média do grupo 2				22,8056		
n do grupo 2				14,0000		
MQD				171,3629		
Estatística Q				2,9000		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				1,5149		
Erro padrão da diferença				3,4986		
Amplitude crítica				4,3931		
Médias do grupo 1 e 2 são:		(Diferença absoluta < Amplitude critica)				
iguais						

Na tabela 28, mostra-se que para os testes de análise de variância, ANOVA, e de Tukey-Kramer os resultados das medidas, feitos por NIR ou viscosidade, para o ensaio 2168, são estatisticamente iguais.

Na figura 42, mostram-se graficamente os valores médios obtidos para viscosidade via NIR e viscosímetro cone e placa, com o erro padrão das medidas.

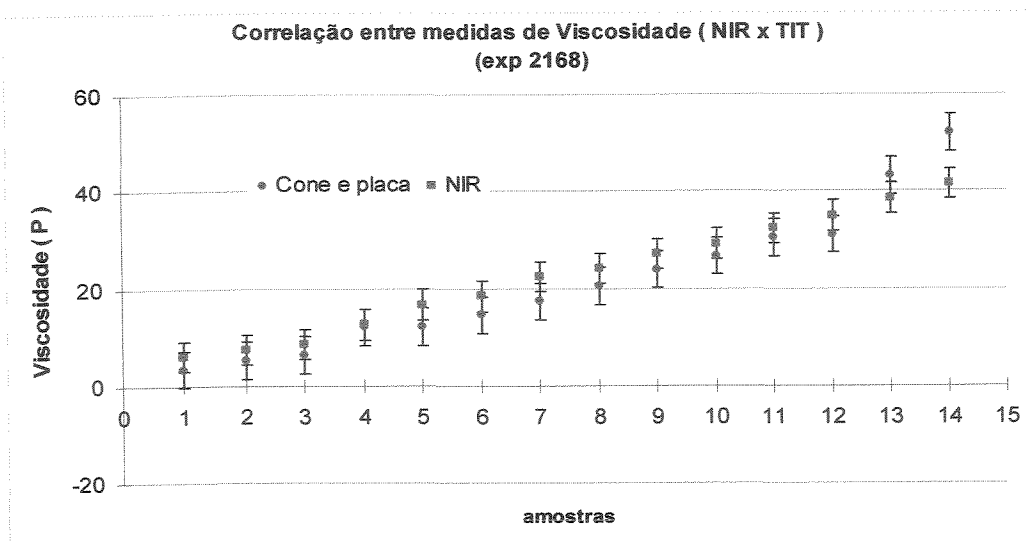


Figura 42 – viscosidade RP 2168, formulação 1.

Após análise dos dados de viscosidade para os ensaios da RPI formulação 1, conclui-se que, para a medida da viscosidade pode ser executada através do NIR ou pelo viscosímetro cone e placa, pois obteve-se no ensaio RP 2160 correlação de 0,9925, no ensaio RP 2168 correlação de 0,9864, ainda obteve-se pelo teste ANOVA e Tukey-Kramer a igualdade estatística das duas técnicas.

Passa-se agora a análise dos dados de viscosidade colhidos para a formulação 2, iniciando-se pela tabulação das médias, seus desvios e erro padrão dos valores obtidos no experimento 2105r7.

Tabela 29 – Viscosidade, experimento 2105 r7, formulação 2.

Experimento nº 2105 r7						
amostra nº	Medidas por viscosímetro cone e placa			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	4,3	0,1	0,0	4,4	0,1	0,1
2	5,8	0,1	0,0	3,8	1,3	0,7
3	5,9	0,1	0,0	5,4	0,1	0,1
4	7,9	0,3	0,1	6,1	0,1	0,0
5	9,4	0,1	0,0	7,5	0,2	0,1
6	11,9	0,2	0,1	12,3	0,1	0,0
7	20,3	0,1	0,1	20,9	0,4	0,2
8	31,1	0,2	0,1	22,1	0,2	0,1
9	42,2	1,4	0,7	35,1	0,2	0,1

Segue-se pelo cálculo da correlação dos valores médios obtidos no experimento, obtendo-se o índice de 0,9797 o que nos indica também uma forte correlação entre as duas técnicas de medida.

Em seguida faz-se o teste Anova e Tukey-Kramer onde determinou-se que as duas técnicas de medida dão valores estatisticamente iguais.

Tabela 30 – RP 2105 r7, RPI formulação 2, teste Anova e Tukey-Kramer

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variancia		
cone e placa	9	197,7200	21,9689	165,0901		
NIR	9	185,6900	20,6322	106,1305		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	8,0401	1,0000	8,0401	0,0593	0,8107	4,4940
Dentro dos grupos	2169,764	16,0000	135,6103			
Total	2177,804	17,0000				
hipótese nula válida se $F < F$ crítico					válida	
hipótese nula válida se $P > 0,05$					válida	
Comparações multiplas de Tukey-Kramer						
média do grupo 1				21,9689		
n do grupo 1				9,0000		
média do grupo 2				20,6322		
n do grupo 2				9,0000		
MQD				135,6103		
Estatística Q				3,0000		
Comparação entre grupo 1 e 2						
Diferença Absoluta				1,3367		
Erro padrão da diferença				3,8817		
Amplitude crítica				4,0100		
Médias do grupo 1 e 2 são: iguais		(Diferença absoluta < Amplitude crítica)				

Finalizando a comparação das técnicas para o ensaio RP 2105 r7, plotou-se o gráfico com os valores obtidos e seus erros.

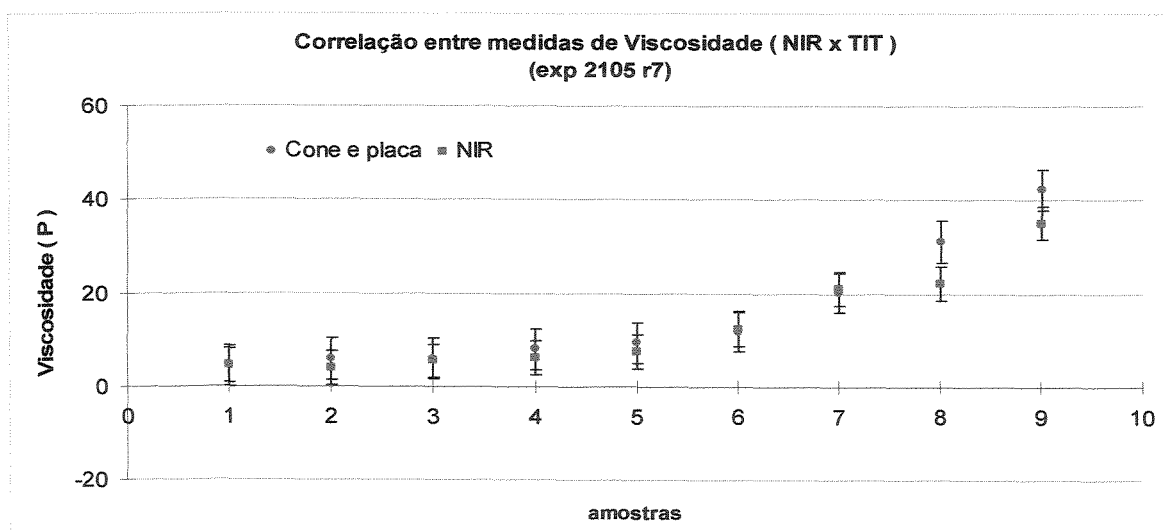


Figura 43 – Viscosidade RP 2105 r7, RPI formulação 2.

Passou-se agora a analisar os dados gerados a partir do ensaio RP 2169, da RPI formulação 2, seguindo-se os mesmos métodos adotados anteriormente, ou seja, tabulação dos dados e calculando-se a média, o desvio e o erro padrão entre as medidas dos valores, conforme mostrado na tabela 31.

Tabela 31 – Viscosidade, experimento 2169, formulação 2.

Experimento nº 2169						
amostra nº	Medidas por viscosímetro cone e placa			Medidas por NIR		
	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão	média de 4 medidas	desvio padrão	erro padrão
1	3,1	0,1	0,0	3,3	0,0	0,0
2	4,6	0,3	0,1	7,0	0,0	0,0
3	5,7	0,7	0,3	8,0	0,0	0,0
4	7,9	0,2	0,1	10,0	0,2	0,1
5	8,8	0,1	0,1	12,0	0,3	0,2
6	10,2	0,3	0,1	13,7	0,2	0,1
7	11,6	0,3	0,1	14,6	0,3	0,1
8	14,5	0,4	0,2	17,7	0,8	0,4
9	16,0	0,4	0,2	17,2	0,1	0,0
10	18,9	0,3	0,2	23,6	0,1	0,0
11	22,4	0,1	0,1	25,3	0,3	0,1
12	27,5	0,4	0,2	27,0	0,2	0,1
13	32,7	0,7	0,3	30,9	0,5	0,2
14	39,8	0,7	0,3	38,1	0,4	0,2

Seguiu-se pelo calculo da correlação entre a média das medidas, onde se encontrou o índice de correlação de 0,9870.

Executou-se os testes Anova e Tukey-Kramer, tabelas 32 e 33, que deram como resultados, que as medidas feitas, tanto pelo NIR, como executadas pelo viscosímetro cone e placa dão resultados estatisticamente iguais.

Tabela 32 – RP 2169, RPI formulação 2, teste Anova.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variancia		
Índice de Acidez (mg KOH/g) medida por Titulometria	14	889,5800	63,5414	312,1417		
Índice de Acidez (mg KOH/g) medida por NIR	14	815,1800	58,2271	261,9452		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	197,6914	1,0000	197,6914	0,6887	0,4142	4,2252
Dentro dos grupos	7463,1295	26,0000	287,0434			
Total	7660,8209	27,0000				
hipótese nula válida se $F < F_{\text{crítico}}$						
	válida					
hipótese nula válida se $P > 0,05$						
	válida					

Tabela 33 – RP 2169, RPI formulação 2, teste Tukey-Kramer

Comparações múltiplas de Tukey-Kramer	
média do grupo 1	63,5414
n do grupo 1	14,0000
média do grupo 2	58,2271
n do grupo 2	14,0000
MQD	287,0434
Estatística Q	2,9000
Comparação entre grupo 1 e 2	
Diferença Absoluta	5,3143
Erro padrão da diferença	4,5280
Amplitude crítica	15,4114
Médias do grupo 1 e 2 são: iguais (Diferença absoluta < Amplitude crítica)	

Na figura 44 mostra-se graficamente os valores médios obtidos para a viscosidade e seu erro padrão para as amostras do experimento 2169, formulação 2.

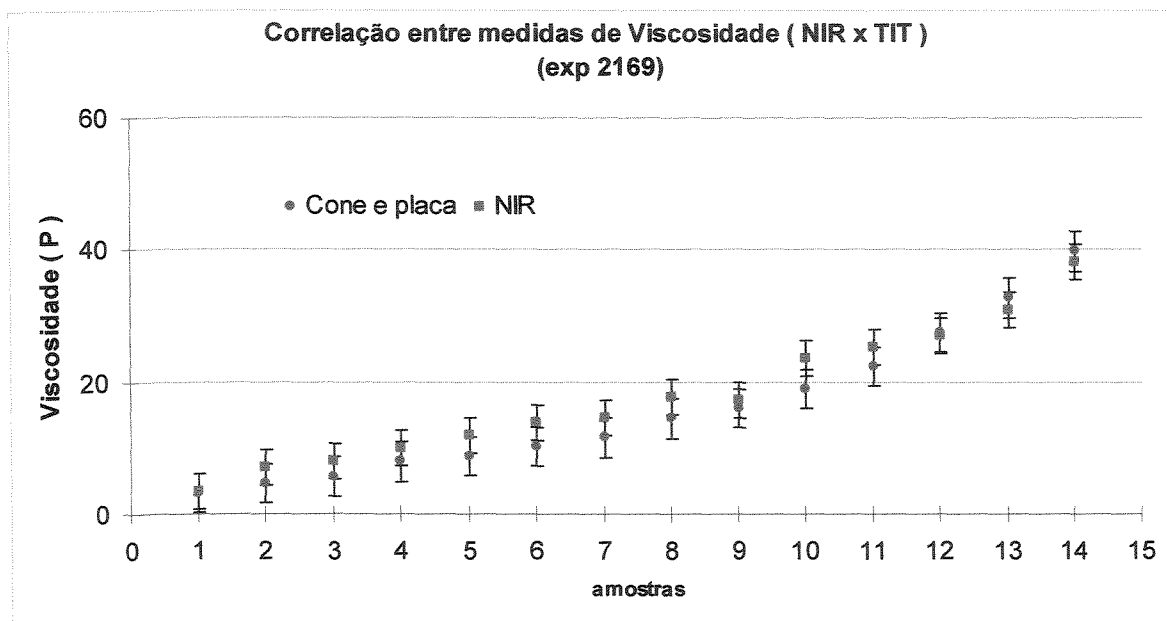


Figura 44 – Viscosidade, experimento 2169, formulação 2.

Após análises dos valores obtidos para viscosidade através do NIR e pelo viscosímetro cone e placa, chegou-se aos seguintes resultados.

Para as RPI formulação 1, obteve-se valores de índice de correlação de 0,9925 para o ensaio RP 2160 e 0,9864 para o ensaio RP 2168.

Nas RPI formulação 2, obtivemos índice de correlação de 0,9797 para o ensaio RP 2105 r7 e de 0,9870 para o ensaio RP 2169.

Para as duas formulações de RPI obtivemos igualdade estatística nos testes de Tukey-Kramer e Anova.

Com estes resultados pode-se concluir que, as medidas de viscosidade são estatisticamente iguais quando executadas via NIR ou executadas pelo viscosímetro cone e placa.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Os resultados apresentados nos levam a concluir que o NIR pode substituir os métodos de referencia, ou seja, a titulometria para a medida do índice de acidez e o cone e placa, para a medida da viscosidade, para o controle da reação das resinas de poliéster insaturada orto-ftálicas.

O emprego desta técnica, e com a instalação de sondas nos reatores de RPI, substituiria os métodos de referência, trazendo ao produto e ao processo as seguintes vantagens:

- Redução de tempo dos operadores com a execução de análises

Para cada batelada do produto gasta-se 0,50 h. por análise, como são feitas em média 5 análises por batelada, perfaz-se um total de 2,5h por batelada, assim se uma planta conta com dois sistemas de produção, com tempo médio por batelada de 22 horas são feitas 32,7 bateladas por mês, gastando-se no total 163,5 horas com análises.

- Melhorias na consistência da qualidade do produto

A viscosidade e o índice de acidez influenciam na qualidade do produto, como há um intervalo de tempo entre colher-se a amostra e obter-se o resultado, este resultado pode não refletir mais o real estado do produto, pois este durante a execução das análises continua reagindo.

- Redução de tempo de ocupação de reator, com conseqüente aumento de capacidade da planta de produção.

Com a obtenção dos resultados especificados para parada de reação em tempo real, evita-se, por exemplo, a retirada e aplicação de vácuo desnecessárias no reator, essas operações podem levar até 1 hora, caso o reator não disponha de dispositivo de amostragem, podendo então ser este tempo reduzido no tempo de reação.

Como ilustração, supôs-se, uma planta de produção com dois sistemas de reação, com capacidade total de 50 toneladas por batelada, sendo que o tempo médio por batelada de 22 horas e frequência de amostragem de 1 hora na fase final da reação, perfazendo um total de 5 amostras por batelada.

Para melhor entendimento, comparamos os dois sistemas na tabela 34, onde temos os dois sistemas, um com capacidade de 15 toneladas por batelada e outro com capacidade de 35 toneladas por batelada.

Tabela 34 – Comparação dos sistemas de produção com e sem o uso do NIR.

Tipo de monitoramento	Monitoramento convencional		Monitoramento com Sistema IR Near	
	Sistema I	Sistema II	Sistema I	Sistema II
Sistema de produção				
Capacidade de produção/batelada(ton.)	15	35	15	35
Média de bateladas/mês	32,7	32,7	34,3	34,3
Capacidade de produção Total(ton.)	490,5	1144,5	514,5	1200,5
Capacidade de produção Total (ton.)	1635,0		1715,0	
Número de análises por batelada	5	5	0	0
Tempo gasto por análise (homem/hora)	0,50	0,50		
Tempo total gasto para análise por batelada (horas)	2,5	2,5	0	0
Tempo gasto para análises (horas)	2,5 x 2 sistemas x 32,7 bateladas = 163,5 horas		0	
Ocupação desnecessária do sistema por batelada (horas)	1	1	0	0
Tempo total de ocupação desnecessária	32,7 bateladas x 1 hora = 32,7 horas	32,7 bateladas x 1 hora = 32,7 horas	0	0

Os dados da tabela 34 nos mostram que se pode aumentar a capacidade da suposta planta em 5%, e reduzir-se o tempo gasto em análises pelos operadores 163,5 horas.

Continuando em nosso exemplo, em termos de retorno de investimento, com o preço do sistema em torno de R\$ 450.000, e considerando a margem de contribuição do produto em R\$ 300,00 por tonelada, um aumento de produção de 80 ton/mês nos trará um aumento de margem de R\$ 24.000,00 por mês, ou seja, teremos um retorno do investimento de 19 meses.

Considera-se então viável a substituição do NIR pelas análises de referencia para as resinas de poliéster insaturadas.

Como sugestão para próximos trabalhos pode-se citar:

A elaboração de ensaios em planta piloto com instalação de sensores dentro do reator

Estender os ensaios para as demais formulações de RPI.

Estender os ensaios para outros polímeros.

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

AMOCO CHEMICAL COMPANY, Bulletin IP-70B - How Ingredients Influence Unsaturated Polyester Properties – 1990, 23 p

ASPLAR – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS PLÁSTICOS COMPOSTOS – Dados de Mercado – novembro de 2002 – pagina da web

ASHLAND, INC , Covington, KY, Airola et al, Compounded Unsaturated Polyester Resin Compositions, US 6.583.218, junho, 2003

ASHLAND, INC., Loza, et al, Columbus, OH, USA 6.107.446, agosto, 2000.

BARROS, R.B., SCARMINIO I.S., BRUNS R.E., Planejamento e otimização de experimentos, Editora da Unicamp, 1995, p 143-152.

BAYER AKTHENGESELLS CHAFT, Leverkusen, DE, Wolf, et al, US 5.578.827 – novembro, 1996

BILLMEYER, JR, Textbook of polymer Science, John Wiley & Sons, 1971, cap.16, p 475 – 478.

BRUINS, PAUL F., Unsaturated Polyester Technology, Gordon and Breach Publishers, Inc, 1976, cap I e II, p.3-239

FISCHER, D., Real-Time Monitoring of the Components in PVC Melt Compounds Using NIR Spectroscopy During Extrusion" in: In-situ Spectroscopy of Monomer and Polymer Synthesis, Kluwer academic/plenum publishers, New York, 2003, p163-172

FORTER – MILLER INC., Waltman, MA, Stevenson, William A., USA nº 4.798.954 - fevereiro, 1987

FOSS NIR SYSTEMS, INC, A guide to Near-Infrared Spectroscopic Analysis of Industrial Manufacturing Processes, dezembro de 2003, 20 p

JENSEN, JAMES C., Polyester Resins, 45 Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc, Fevereiro de 1990, p 2^A 1 – 6^A 2.

KIA, HAMID G., Sheet molding compounds, Science and technology, 1993, Hanser. Cap 2, p 5-28

KIRK – OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Willey interscience Publication, Unsaturated Polyester Resin, 1996, p 654-678.

LANZENDORFER M.G., SCHMALZ H., ABETZ V., MULLER H.E., Application of FT-NIR Spectroscopy for monitoring the Kinetics of living polymerizations, Makromolekulare Chemie II, 2001, 16p

LEVINE, DM., BERENSON, M.L., STEPHAN, D., Estatística : Teoria e aplicações, LTC., Livros técnicos e científicos, cap 7, p 329 – 513

LOCKHEED CORPORATION, Zsolnay, et al, Burbank, CA, US 4.399.100, agosto de 1983

NESTE CHEMICALS OY, Keinamen et al, Espoo, FI,US 6.268.464, julho de 2001

ODIAN G., Principles of polymerization, 3ª edição, 1991, Willey interscience Publication, cap 2 p 40-45

OWENS CORNING FIBERGLASS CORP., Sturm, Steven, US 4.582,520, abril de 1986

RING, K.L., Shelay, S., Chemical Economic Handbook, Unsaturated Polyester Resins, SRI international, 2002, p 580-1200B – 580-1200V

RODRIGUES, N., Desenvolvimento analítico e determinação da distribuição de pesos moleculares do galactomanano de semestes de dimorphandra mollis por GPC, Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, 1998, 120 p, Tese (Mestrado).

ROSEN, STEPHEN L., Fundamental Principles of Polymeric Materials, 2ª edição, 1993, John Wiley & Sons, cap. 6, p 53-78.

SELLEY, JEFFREY, Encyclopedia of polymer science and engineering, Willey interscience Publication, Polyester Unsaturated, volume 12, 1992, p 257-290.

SHERMAN, JEFFREY W., Acrylate Copolymerization, FTIR application POL-111, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

SHERMAN, JEFFREY W., Diisocyanate oligomer formation, FTIR application POL-103, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

SHERMAN, JEFFREY W., Phenol formaldehyde resin, FTIR application POL-108, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

SHERMAN, JEFFREY W., Polyurethane foam polymerization, FTIR application POL-105, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

SHERMAN, JEFFREY W., Polyurethane polymerization, FTIR application POL-104, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

SHERMAN, JEFFREY W., Urethane pre-polymer formation from Diisocyanate and polyol, FTIR application POL-102, Applied Systems Inc, 1995, Mettler Toledo

UNITED STATES STEEL CORP., Pittsburgh, PA, Curtis, Jr., USA 4.233.432 - novembro, 1980

ZBIGNIEW, J.JEDLINSKI, Handbook of polymer Synthesis, New York, Marcel Dekker, Inc., 1998, p.645-679.