INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Sistema Calorimétrico e Software para Análise da Polimerização de Compostos de Metacrilato de Metila, pela Variação da Exotermia da Reação.

MARCOS SOBRAL RIBEIRO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:

Dra. Duclerc Fernandes Parra

SÃO PAULO
2013

DEDICATÓRIA

A minha formação como profissional não poderia ter sido concretizada sem a ajuda de meus amáveis e eternos pais Sebastião Teodoro Ribeiro e Creuza Maria Sobral Ribeiro, assim como ao meu irmão Rogério Sobral Ribeiro, que, no decorrer da minha vida, proporcionaram-me, além de extenso carinho e amor, os conhecimentos da integridade, da perseverança e de procurar sempre em Deus à força maior para o meu desenvolvimento como ser humano. Por essa razão, gostaria de dedicar e reconhecer à vocês, minha imensa gratidão e sempre amor.

À minha maravilhosa esposa, Raquel Pereira Ramos Ribeiro, por todo amor, compreensão e incentivo, pelos momentos de angústias e preocupações que a fiz passar, pelas minhas ausências durante a realização deste trabalho, dedico-lhe essa conquista com gratidão e amor.

À Deus, dedico o meu agradecimento maior, porque têm sido tudo em minha vida.

AGRADECIMENTO

Agradeço inicialmente a DEUS, a quem devo tudo o que sou.

A minha orientadora, Dra Duclerc Fernandes Parra, que dedicou seu tempo e compartilhou sua experiência para que minha formação fosse também um aprendizado de vida, meu carinho e meu agradecimento. Seu olhar critico e construtivo me ajudou a superar os desafios que surgiram, serei eternamente grato.

Aos doutores Ademar Benévolo Lugão e Maria Aparecida Faustino Pires pela oportunidade concedida para que pudesse concluir este curso de mestrado.

A doutora Maria Helena Takeda pelo tempo dedicado e conhecimento transmitido ao longo deste percurso. Ao doutor. Hélio Rodrigues Ferreto pela amizade e conhecimento passados ao longo de nossas conversas.

Aos grandes colegas Eliosmar e Olandir V. Corrêa, pela amizade, assessoria e apoio quando necessário.

Aos colaboradores do Laboratório de Polímeros - CQMA, pela oportunidade de realização da pesquisa, pela colaboração na coleta de informações e realização de ensaios.

Sistema Calorimétrico e Software para Análise da Polimerização de Compostos de Metacrilato de Metila, pela Variação da Exotermia da Reação.

Marcos Sobral Ribeiro

RESUMO

A calorimetria vem a ser uma importante técnica para análise dos processos de polimerização. Dado os benefícios que proporciona seu uso não deve estar limitado somente a grandes empresas, mas também nas micro e pequenas empresas, apoiando-as nas melhorias de seus processos e produtos, motivo este que norteia o desenvolvimento do presente estudo. A validação do sistema proposto baseou-se em comparar seu desempenho frente a um calorímetro tradicional, visando identificar sua capacidade de fornecer informações compatíveis, a um grau de confiança adequado, mesmo com as diferenças existentes. Realizou-se então um ANOVA, que permitiu identificar a existência de outras diferenças importantes entre os sistemas. Porém mesmo frente as diferenças, os resultados quanto à entalpia de reação obtidos em ambos os equipamentos, são considerados estatisticamente similares. As diferenças existentes somente impactaram a variável tempo de pico de reação. Desta forma, foi possível confirmar a capacidade do equipamento proposto em prover resultados confiáveis quando mantidas as mesmas condições de ensaio, porém a um menor custo. No caso de se respeitar as diferenças entre os equipamentos quando da realização dos testes, torna-se possível obter uma eficiência global em torno de 61,21%, quanto a ensaios de polimerização por iniciação térmica. No caso de ensaios envolvendo mecanismos de oxi-redução, pode-se aqui obter um percentual de 40,82%.

Palavras-Chave: Análise de Polimerização, Compostos Acrílicos, Calorímetro de Reação.

CALORIMETRIC SYSTEM AND SOFTWARE FOR ANALYSIS OF POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE COMPOUNDS, THE VARIATION EXOTHERM REACTION

Marcos Sobral Ribeiro

ABSTRACT

Calorimetry comes to be an important technique for the analysis of polymerization processes. It benefits provides the use not only for large companies, but also for micro and small businesses, assisting them to improve processes and qualified products. The validation of the proposed system was based on the comparison of its performance against one traditional calorimeter, to identify their ability to provide consistent, adequate level of confidence, even if the differences occurred. ANOVA was applied to identify the existence of other important differences between the systems. But even forward differences, the results regarding the reaction enthalpy obtained in both devices were considered statistically similar. Differences only reflected the variable reaction peak time. Thus, it was possible to confirm the capability of the proposed equipment to provide reliable results while maintaining the same test conditions, and at expected lower cost. In respect to the differences between the devices while tested, it becomes possible to obtain an overall efficiency at about 61.21% in polymerization by thermal initiation. For assays involving oxidation-reduction mechanisms, it can obtained an overall efficiency at about 40.82%.

Keywords: Analysis of Polymerization, Acrylics Compounds, Reaction Calorimeter.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 21

1.1. Problema da pesquisa 23

1.2. Objetivo geral e objetivos específicos 27

1.3. Metodologia do trabalho 28

1.4. Organização do Trabalho 30

2. REFERENCIAL TEÓRICO 31

2.1. Polímeros Acrílicos - Conceitos 31

2.2. Compostos Poliméricos 34

2.3. Mecanismo de Polimerização Radicalar 39

2.3.1. Etapas da Polimerização Radicalar 41

2.3.2. O Efeito de Norrish – Trommsdorf - (Efeito Gel) 47

3. MATERIAIS E METODOS 50

3.1. Polimerização via Equipamento proposto - Método Isotérmico 50

3.1.1. Esquema do Sistema de Hardware 50

3.1.2. Esquema do Sistema de Software 52

3.2. Polimerização via Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC 56

3.2.1. Ensaio de Polimerização por Método Isotérmico – ASTM E 2070 59

3.3. Estatística experimental na análise de processos 63

3.3.1. Análise de Variância - ANOVA 66

3.3.2. Projeto fatorial – DOE 2k 68

3.4. Plano de Amostras e Metodologia de Ensaios 72

3.4.1. Etapa 1 – Plano experimental para análise da influência dos diferentes tempos de aquecimento 75

3.4.2. Etapa 2 - Plano experimental para análise comparativa sob condições identicas - ANOVA 79

3.4.3. Etapa 3 - Plano experimental para análise comparativa dos equipamentos sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2K..... 80

3.4.3.1. Projeto fatorial para análise comparativa em sistemas de polimerização por iniciação térmica 81

3.4.3.2. Projeto fatorial para análise em sistemas de polimerização por oxi-redução 83

4. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO POR INICIAÇÃO TÉRMICA..... 85

4.1. Influência dos diferentes tempos de aquecimento na entalpia e no tempo de pico para testes de polimerização por iniciação térmica 85

4.1.1. Influência do intervalo de aquecimento sob a entalpia de reação para testes de polimerização por iniciação térmica..... 86

4.1.2. Inlfluência do intervalo de aquecimento e tempo de pico para testes de polimerização por iniciação térmica 89

4.2. Análise ANOVA dos resultados obtidos via polimerização por iniciação térmica92

4.2.1. Análise ANOVA das entalpias de reação para testes de polimerização por iniciação térmica..... 92

4.2.2. Análise ANOVA dos tempos de pico para testes de polimerização por iniciação térmica..... 95

4.3. Análise comparativa dos resultados dos testes de polimerização por iniciação térmica sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2K..... 100

4.3.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica 101

4.3.1.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão 102

4.3.1.2. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento proposto 105

4.3.1.3. Comparação dos projetos fatoriais das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão e proposto 107

4.3.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica 110

4.3.2.1. Projeto Fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão 111

4.3.2.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento proposto 113

4.3.2.3. Comparação dos projetos fatoriais dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão e proposto 115

5. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO POR OXI-REDUÇÃO 118

5.1. Influência dos diferentes tempos de aquecimento na entalpia e no tempo de pico para testes de polimerização por oxi-redução 118

5.1.1. Influência do intervalo de aquecimento sob a entalpia de reação para testes de polimerização por oxi-redução 119

5.1.2. Influência entre intervalo de aquecimento e tempo de pico para testes de polimerização por oxi-redução 121

5.2. Análise ANOVA dos resultados obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução 123

5.2.1. Análise ANOVA das entalpias de reação para testes de polimerização por oxi-redução 123

5.2.2. Análise ANOVA dos tempos de pico para testes de polimerização por oxi-redução 126

5.3. Análise comparativa dos resultados dos testes de polimerização por oxi-redução sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2K.....129

5.3.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução 130

5.3.1.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão.....131

5.3.1.2. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento proposto.....133

5.3.1.3. Comparação dos projetos fatoriais das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão e proposto 134

5.3.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução 136

5.3.2.1. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão.....137

5.3.2.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento proposto.....139

5.3.2.3. Comparação dos projetos fatoriais dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão e proposto 140

6. PROPOSTAS FUTURAS.....143

7. CONCLUSÕES.....143

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....149

ANEXOS 153

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Fatores limitantes da utilização dos calorímetros laboratoriais pelas PME's 26

TABELA 2 - Variação do Tg do metacrilato de metila 33

TABELA 3 - Influência das cargas inertes nas propriedades dos polímeros 38

TABELA 4 - Relação de dados descritivos da amostra a ser analisada 53

TABELA 5 - Relação de informações relativas ao andamento da reação de polimerização 55

TABELA 6 - Descrição dos DSC de compensação de energia e de fluxo de calor 57

TABELA 7 – Parâmetros empregados para ensaios no DSC 58

TABELA 8 - Tabela com sinais de + e de - formando os contrastes para estimar os efeitos 70

TABELA 9 - Quadro de resultados de análise fatorial 2^k 71

TABELA 10 – Cálculos utilizados em um projeto fatorial 72

TABELA 11 - Composição da formulação base “xarope de MMA” 74

TABELA 12 - Relação de reagentes e aditivos empregados nas amostras 75

TABELA 13 - Composição da formulação base para etapa 1 76

TABELA 14 - Composição da formulação base para etapa 1 77

TABELA 15 – Condições empregadas nos testes para análise da influência do tempo de aquecimento sobre as variáveis Entalpia e Tempo de pico em sistemas de polimerização por iniciação térmica 78

TABELA 16 - Condições empregadas nos testes para análise da influência do tempo de aquecimento sobre as variáveis Entalpia e Tempo de pico em sistemas de polimerização por oxi-redução 78

TABELA 17 - Ordem de realização dos testes de variação do tempo de aquecimento para os sistemas de iniciação térmica e oxi-redução 79

TABELA 18 - Composição da formulação para teste ANOVA nos ensaios de polimerização via iniciação térmica e de iniciação por oxi-redução 79

TABELA 19 - Ordem de realização das amostras para os testes ANOVA One-way para os sistemas de iniciação térmica e oxi-redução 80

TABELA 20 – Codificação das variáveis do projeto experimental para iniciação térmica 82

TABELA 21 – Projeto Fatorial codificado para iniciação térmica.....82

TABELA 22 - Ordem aleatória das amostras para Projeto fatorial com BPO-50.....83

TABELA 23 – codificação das variáveis do projeto experimental c/ peróxido de terc-butil maleato 83

TABELA 24 – Projeto Fatorial codificado para Amostras com peróxido de terc-butil maleato 84

TABELA 25 - Ordem aleatória das amostras para projeto fatorial com peróxido de terc-butil maleato 84

TABELA 26 – Entalpias obtidas na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C conforme variação no tempo de aquecimento da amostra 86

TABELA 27 – Análise de regressão “Entalpia vs Tempo de aquecimento da amostra” na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C.....87

TABELA 28 – Tempos decorridos para os picos obtidos conforme variação no tempo de aquecimento da amostra – na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C 89

TABELA 29 – Análise de regressão: Tempo de Pico vs Tempo de aquecimento – na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C 91

TABELA 30 - Entalpias de reação obtidas pela reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C das amostras do teste ANOVA 93

TABELA 31 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85°C realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão 95

TABELA 32 – Tempos de pico obtidos na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85°C das amostras do teste ANOVA.....96

TABELA 33 – Análise ANOVA One-way entre os tempos de pico obtidos pela polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão 97

TABELA 34 - Fatores que afetam as curvas de um ensaio de DSC 98

TABELA 35 – Entalpias obtidas nos testes realizados no equipamento padrão e proposto para análise DOE^k da polimerização por iniciação térmica do composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C 102

TABELA 36 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia da polimerização por iniciação térmica de composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento padrão 103

TABELA 37 – Análise fatorial DOE^k da entalpia obtida nos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento proposto.....106

TABELA 38 – Comparação entre os projetos fatoriais da entalpia realizados nas amostras testadas no equipamento padrão e equipamento proposto para sistemas de iniciação térmica.....108

TABELA 39 – Tempos de pico obtidos na polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE^k em sistemas de iniciação térmica.....111

TABELA 40 – Análise fatorial DOE^k para Tempo de pico com BPO nas amostras polimerizadas no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica 112

TABELA 41 – Análise fatorial DOE^k para os Tempos de Pico obtidos na polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica.....114

TABELA 42 - Resultados Estatísticos do DSC x Equipamento sobre o Tempo de Pico 116

TABELA 43 – Entalpias obtidas na polimerização via oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C conforme variação no tempo de aquecimento da amostra 120

TABELA 44 – Análise de regressão "Entalpia vs Tempo de aquecimento da amostra" na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 120

TABELA 45 – Tempos decorrido para os picos obtidos conforme variação no tempo de aquecimento da amostra – na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 121

TABELA 46 – Análise de regressão: Tempo de Pico vs Tempo de aquecimento – na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 122

TABELA 47 - Entalpias de reação obtidas pela reação de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C .. 124

TABELA 48 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão 125

TABELA 49 – Tempos de pico obtidos na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 127

TABELA 50 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão 128

TABELA 51 – Entalpias obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE^k 130

TABELA 52 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia obtida na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento padrão 131

TABELA 53 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento proposto 133

TABELA 54 - Resultados dos projetos fatoriais sobre a entalpia na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento padrão o e proposto.....135

TABELA 55 – Tempos de pico obtidos na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE^k.....137

TABELA 56 – Análise fatorial DOE^k para Tempos de Pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no equipamento padrão 138

TABELA 57 – Análise fatorial DOE^k para Tempos de Pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C equipamento proposto.....139

TABELA 58 - Resultados dos projetos fatoriais sobre os Tempos de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no Equipamento Padrão o e Proposto.....141

TABELA 59 - Eficiência global do equipamento proposto para os projetos fatoriais envolvendo o Peróxido de benzoila - BPO e o Tert-butil peroxi-maleato - Perkadox. 145

TABELA 60 - Principais diferenças existentes entre o equipamento padrão e o equipamento proposto.....146

Tabela 61 - Principal diferença identificada nos ensaios de Polimerização por Iniciação Térmica 147

Tabela 62 - Principal diferença identificada nos ensaios de Polimerização por Oxi-redução 148

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fatores determinantes das propriedades finais de um composto polimérico 22
FIGURA 2 - Variação da propriedade segundo aumento da massa molecular 23
FIGURA 3 - Relação entre as condições de polimerização e características do polímero obtido.....24
FIGURA 4 - Ilustração da polimerização de monômeros de Etileno 31
FIGURA 5 - Nomenclatura dos ângulos que definem as conformações do polímero. 32
FIGURA 6 - Ilustração de uma cadeia polimérica de poli-metacrilato de metila.....32
FIGURA 7 – Classificação dos monômeros acrílicos segundo grupo funcional 33
FIGURA 8 - Representação das combinações possíveis em compósitos poliméricos 34
FIGURA 9 - Componentes e Classificação hierárquica de compósitos.....36
FIGURA 10 - Resistência ao impacto de blendas de poli-estireno com carga de borracha 37
FIGURA 11 - Relação da conversão do monômero com o tempo da reação – (condições: 60°C, AL/CAT=5) 40
FIGURA 12- Evolução do peso molecular com o tempo e decréscimo da polidispersividade com a conversão para a Polimerização do MMA.....41
FIGURA 13 - Equações do Mecanismo Cinético de Polimerização – (a) e (b) Iniciação;(c) Propagação; (d) Terminação por combinação e (e) Terminação por desproporção. 42
FIGURA 14 – representação do mecanismo de Iniciação – (A) homólise do iniciador; (B) formação do radical monomérico 43
FIGURA 15 - representação do mecanismo de Propagação 44
FIGURA 16 - representação do mecanismo de Transferência de Cadeia. 45
FIGURA 17 - Equação do mecanismo de Terminação por combinação 46
FIGURA 18 - Equação do mecanismo de Terminação por Desproporção.....46
FIGURA 19 - Representação esquemática da conversão versus tempo, em uma polimerização em massa do metacrilato de metila.....47
FIGURA 20 - Exemplos de comportamentos típicos na variação da temperatura em função do tempo durante as polimerizações. As curvas exemplificam reações em

que ocorre o fenômeno de auto-aceleração (A), e reações sem o efeito da auto-aceleração. 48
FIGURA 21 - Esquema do sistema de análise proposto 50
FIGURA 22 - Projeto do sistema de análise – parte hardware 51
FIGURA 23 – Sistema de análise acoplado a notebook para análise de reação 52
FIGURA 24 – Tela do computador com demonstração do sistema em funcionamento para teste 53
FIGURA 25 - Curva da temperatura de reação x conversão acumulada da amostra 54
FIGURA 26 - Exemplo de curva de DSC com picos endotérmicos e exotérmicos 58
FIGURA 27 - Esquema para determinação do método para análise de polimerização 60
FIGURA 28 - Construção de linha base para determinação do calor de reação 62
FIGURA 29 - A concepção fatorial 2^3: (a) codificado em ordem padrão, (b) utilizados para estudar os efeitos de três fatores sobre o objeto de estudo: (c) os fatores ativos e inertes 70
FIGURA 30 - Curvas obtidas na repetição da polimerização de um composto de MMA com Alumina Tri-hidratada - ATH a 85°C 73
FIGURA 31 - Tempo médio em minutos para aquecimento das amostras a temperatura de ensaio 76
FIGURA 32 – Principais variáveis a serem analisadas nos projetos fatoriais da etapa 3 – Projeto 1: Fatorial empregando Peróxido de benzoila – 50%; Projeto 2: Fatorial empregando o Tert-butil peroxi-maleato 81
FIGURA 33 - Curvas de polimerização de amostra polimerizada com peróxido de benzoila a 85°C (iniciação térmica) e curva da amostra polimerizada com peróxido de terc-butil maleato a 85°C (iniciação por oxi-redução) 85
FIGURA 34 - Curvas de DSC da reação de polimerização por iniciação térmica de amostras de compostos de MMA-ATH com BPO a 85°C do teste de correlação (etapa-1) 88
FIGURA 35 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e a entalpia de reação para polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com BPO a 85°C 88
FIGURA 36 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e o tempo de pico da reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C. 91

FIGURA 37 - Curvas de DSC da reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla para o teste de correlação (etapa-1) das variáveis “Intervalo para aquecimento da amostra e tempo de pico”..92
FIGURA 38 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC) do teste ANOVA.....93
FIGURA 39 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.) do teste ANOVA94
FIGURA 40 - Variação dos tempos de pico dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85°C, realizados no equipamento proposto (Equip.) e equipamento padrão (DSC).....99
FIGURA 41 – Curvas de distribuição dos tempos de pico obtidos na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (Equip.).....100
FIGURA 42 - Distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial da polimerização por iniciação térmica de composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no Equipamento padrão 104
FIGURA 43 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila no Equipamento Proposto na iniciação térmica.....107
FIGURA 44 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila a 85°C nos Equipamentos Padrão e Proposto em sistemas de iniciação térmica.....109
FIGURA 45 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica 113
FIGURA 46 - Distribuição dos efeitos sobre tempo de pico no projeto fatorial da polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila no Equipamento Proposto em sistemas de iniciação térmica 115
FIGURA 47 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempo de Pico no projeto fatorial com peróxido de benzoila nos Equipamentos Padrão e Proposto em sistemas de iniciação térmica.....117

FIGURA 48 - Curvas de polimerização de amostra polimerizada com peróxido de benzoila a 85°C (iniciação térmica) e curva da amostra polimerizada com peróxido de terc-butil maleato a 85°C (iniciação por oxi-redução) 118
FIGURA 49 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e a entalpia de reação para polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 121
FIGURA 50 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e o tempo de pico da reação de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C 122
FIGURA 51 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC) 124
FIGURA 52 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.) 126
FIGURA 53 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC) 127
FIGURA 54 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.) 129
FIGURA 55 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de terc-butil maleato no Equipamento Padrão 132
FIGURA 56 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no Equipamento Proposto 134
FIGURA 57 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Entalpia no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos Equipamentos Padrão e Proposto 136
FIGURA 58 - Distribuição dos efeitos sobre Tempos de Pico no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no Equipamento Padrão 138

FIGURA 59 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempos de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no Equipamento Proposto 140
FIGURA 60 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempo de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C nos Equipamentos Padrão e Proposto 142

NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA

ATH	Alumina Tri-hidratada
BPO-50	Peróxido de benzoila a 50%
CVP	Coeficiente de variação de Pearson
DSC	Calorímetro diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
MMA	Metacrilato de metila
PERKADOX	Terc-butil monoperoximaleato a 40%
PMMA	Poli-metacrilato de metila

A_p	Fator de entropia
E_d	Energia de decomposição do iniciador
E_p	Energia de ativação de propagação
E_r	Energia de ativação de reação
E_t	Energia de terminação de reação
f	Eficiência do iniciador
K_d	Constante de dissociação do iniciador
K_i	Constante de iniciação da reação
K_p	Constante de propagação da reação
K_{tc}	Constante de terminação por combinação da reação
K_{td}	Constante de terminação por desproporção da reação
R_d	Velocidade de dissociação do iniciador
R_i	Velocidade de iniciação da reação
R_p	Velocidade de propagação da reação
R_t	Velocidade de terminação da reação

1. INTRODUÇÃO

O surgimento de novas tecnologias tem possibilitado grandes avanços no desenvolvimento e produção de materiais poliméricos e compostos. Tal situação permite as empresas desenvolverem produtos com maior qualidade, adequados as necessidades deste mercado cada vez mais competitivo.

A substituição dos materiais de base como o aço, o vidro, o alumínio, por materiais alternativos oferece diversas vantagens ao fluxo real da economia, pois possibilita as empresas obter uma elevada produção a um custo baixo, resultando em produtos mais leves, resistentes e com menor preço final.

No grupo dos materiais alternativos, ou novos materiais, é possível destacar os polímeros, que segundo definição de Canevarolo Jr. (2002) são macromoléculas compostas por dezenas de unidades de repetição denominadas monômeros.

Esta classe de materiais pode apresentar uma diversidade de características e propriedades, sendo possível seu emprego em diferentes aplicações, a depender das solicitações requeridas.

> Rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, eletroeletrônica e da construção civil, e em processos de aplicações espaciais e militares. A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação dos polímeros já existentes. (RABELLO, 2000, p.17)

Os polímeros podem ser considerados importantes materiais neste novo mercado, pois oferecem uma grande possibilidade de aplicações, sendo necessário somente realizar pequenas alterações em sua composição ou forma de processamento.

Para obter compósitos poliméricos com características adequadas a determinada aplicação, alterações deverão ser realizadas em sua estrutura química e física.

A realização destas alterações está diretamente relacionada a dois fatores, sendo primeiramente a condição de obtenção deste polímero, ou os processos realizados para sua polimerização. Posteriormente há a inserção de

outros componentes em sua estrutura ou composição, como no caso dos aditivos e das cargas de reforço, como demonstra a FIG. 1.

FIGURA 1 - Fatores determinantes das propriedades finais de um composto polimérico

Na visão de Rabello (2000, p.17) a utilização de aditivos e cargas em materiais poliméricos, exerce importantes efeitos, de modo a influenciar tanto seu processo de obtenção, como suas propriedades finais, pois “através da escolha e dosagem adequada dos componentes, pode-se obter materiais poliméricos feito sob medidas para aplicações especificas”.

Pela manipulação dos constituintes do polímero, é possível obter materiais para as mais variadas aplicações, onde um mesmo polímero poderá ser destinado à fabricação de produtos extremamente diferentes. Sem contar que muitas vezes a não utilização dos aditivos, acarretaria em redução significativa nas chances de aplicação de determinado material.

> Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto. Muitas vezes é necessário otimizar as propriedades pois a adição de um certo aditivo, para se atingir um determinado objetivo, pode alterar de forma negativa outras propriedades do polímero. Em outros casos um aditivo tem efeitos positivos sobre vários aspectos. (RABELLO, 2000, p.19)

Quanto às condições empregadas para o processamento e obtenção do polímero, estas também exercem influência direta no comprimento e conformação das moléculas poliméricas.

Valendo-se de Canevarolo Jr. (2002) as propriedades físicas e químicas de polímero estão diretamente relacionadas ao comprimento da molécula, assim como, de sua massa molecular (FIG.2), deste modo, a ocorrência de alterações no

tamanho de suas moléculas pode resultar em grandes mudanças nestas propriedades.

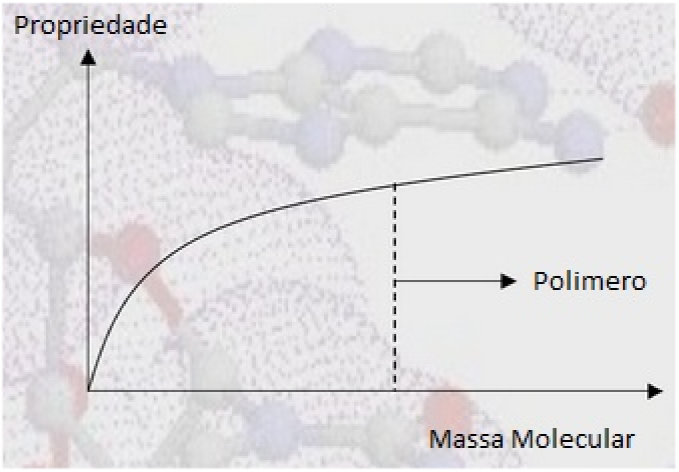


FIGURA 2 - Variação da propriedade segundo aumento da massa molecular

Fonte: adaptado de U.E.P[1] (2013)

Giudici (2012) também menciona a existência de uma ligação direta entre a estrutura da cadeia de um polímero e suas propriedades, porém não devendo ser vista como a única influência. Uma vez que a qualidade do polímero obtido, esta diretamente ligada às condições em que o polímero foi submetido durante seu processamento, sem contar a produtividade deste processo que poderá ser em muito prejudicada.

Por fim, tanto a utilização de aditivos e cargas, como as condições de processamento devem ser consideradas e analisadas, na obtenção de materiais ou compostos poliméricos, porque a utilização ou aceitação comercial de um novo produto encontra-se diretamente ligada a suas propriedades, e também a seu custo, como descreve Canevarolo Jr. (2002).

1.1. Problema da pesquisa

Dentre os principais polímeros empregados atualmente na sociedade, estão os polímeros acrílicos, que apresentam uma vasta gama de aplicação, estando presente em segmentos como da construção civil, automobilístico,

[1] **U.E.P –** Universidade Estadual Paulista – (http://dc120.4shared.com/doc/WGW0wguK/preview.html) disponível em: 06/03/2013

imobiliário e odontológico.

Segundo consta no site *Manufacturing Terms*[2] o PMMA (Poli-metacrilato de metila) tem por principal utilização a substituição do vidro, juntamente com o Policarbonato, sendo o PMMA muitas vezes escolhido devido a suas propriedades equilibradas, facilidade de manuseio e processamento, sem contar no baixo custo.

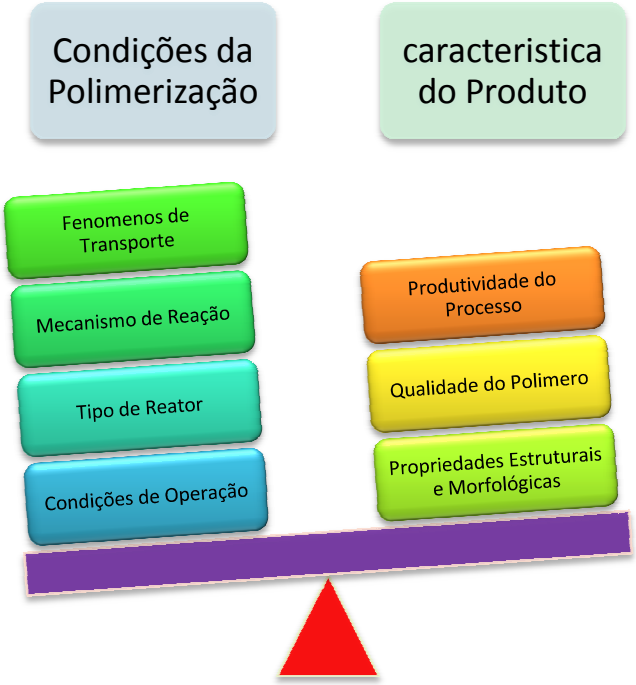


FIGURA 3 - Relação entre as condições de polimerização e características do polímero obtido

Fonte: adaptado de Giudici (2012)

É possível destacar que o sucesso na aplicação dos produtos obtidos com o PMMA, está diretamente relacionado aos aditivos empregados em sua composição, e também as condições que o mesmo foi processado. (FIG.3)

A determinação correta das condições de processamento, assim como o controle e acompanhamento do produto em cada etapa possibilitará a empresa determinar a condição ideal para obter o produto almejado.

Caso seja empregado o tipo incorreto de polimerização, tal como os parâmetros inadequados (condições Termodinâmicas) de processo, existe uma grande possibilidade de obter produtos ineficientes.

---

[2] *Manufacturing Terms* – disponível em: (http://www.manufacturingterms.com/Portuguese/Acrylic.html) acesso: 06/03/2013

Tal fato torna importante compreender as influências que o tipo de polimerização e as variáveis do processo (condições de processo e composição da amostra) exercem sobre as características do produto final.

O estudo de cada etapa da polimerização torna-se vital na formulação do produto, pois uma polimerização ineficiente pode resultar em grandes prejuízos para a empresa, provenientes da má qualidade do produto obtido.

O acompanhamento do produto ao longo de seu processo deve ser minucioso, precisa propiciar ao responsável um conjunto de informações, que lhe permita compreender o comportamento do material ao longo das fases migratórias da polimerização (iniciação, propagação, transferência e terminação), assim como o Efeito Gel.

Através das informações obtidas, é possível determinar as melhores condições para o processamento do material, de modo a obter as características almejadas.

Diversas técnicas podem ser empregadas para a análise do processo de polimerização dos materiais plásticos, dentre os quais os acrílicos, tendo, por exemplo, as Mecânicas, as Ópticas e as Calorimétricas.

As técnicas calorimétricas são as mais empregadas atualmente para esta finalidade, e consistem no monitoramento das propriedades físicas e químicas dos materiais, assim como na formação de seus produtos de reação em função do tempo ou temperatura de reação.

Nesta técnica as amostras são submetidas a uma atmosfera especifica, e a programações controladas de temperatura. Sendo utilizada no estudo de: processos de catálise e corrosão, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações. (CANEVAROLO Jr., 2004)

As técnicas calorimétricas, apesar de eficientes, podem apresentar algumas limitações, uma vez que existem fatores capazes de dificultar ou impossibilitar sua utilização por algumas empresas, podendo destacar os custos de aquisição do equipamento; os custos de instalação e manutenção, os custos de operação na realização de ensaios, e por fim o investimento necessário para o treinamento e capacitação dos funcionários, como apresentado na TAB.1.

Para o caso das grandes organizações e dos institutos de pesquisa, a disponibilidade de recursos financeiros para aquisição deste tipo de equipamento

não vem a ser um problema, assim como, a disponibilidade de profissionais competentes para seu uso.

No entanto, a realidade das PME's – "Micro e Pequenas Empresas" vem a ser diferente, na maioria dos casos não há disponibilidade de recursos para adquirir tais equipamentos, e funcionários. Sem contar a disponibilidade de recursos para custear a manutenção e o funcionamento deste equipamento.

TABELA 1 - Fatores limitantes da utilização dos calorímetros laboratoriais pelas PME's

Fator	Descrição
Custos de Aquisição	São equipamentos advindos de outros países, através de importação, que requerem um elevado investimento para aquisição. O preço de aquisição deste equipamento no mercado é de aproximadamente R$ 150.000,00, podendo facilmente ultrapassar este valor.
Custo de Instalação e Manutenção	É necessária uma estrutura adequada, que requer instalação de outros equipamentos, sem citar o sistema de gás para sua alimentação na operação.
Custo de Operação	Aquisição de recipientes para alocação de amostras para realização dos ensaios que apresentam um elevado custo de aquisição para estas empresas. Necessidade de consumo de gás para realização dos ensaios, de modo a elevar os custos da empresa, prejudicando seu resultado.
Investimento em treinamento de funcionários	Necessidade de um treinamento prévio, assim como necessidade de um profissional que apresente conhecimentos e competências compatíveis, pois caso contrário sua utilização e aproveitamento será prejudicado.

Devido às dificuldades e limitações que as PME's possuem quanto a aquisição e manutenção dos Calorímetros disponíveis, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver um sistema de análise calorimétrica, como solução de baixo custo a estas empresas.

Um calorímetro diferencial comercial requer por parte da empresa, um investimento inicial de aproximadamente R$ 150.000,00 somente para sua aquisição. Quanto ao equipamento proposto, seu custo de aquisição será de aproximadamente R$ 10.000,00, ou seja, um valor 15 vezes menor.

Este sistema deverá proporcionar as organizações alvo, informações sobre o processo de polimerização de seus produtos, de modo a possibilitar a

tomada de decisão no desenvolvimento de compósitos poliméricos, e no controle de seus processos.

Para tal propósito serão realizados planejamentos e testes estatísticos de Correlação, ANOVA e Projetos Fatoriais, empregando um composto de Poli-metacrilato de metila e Hidróxido de Alumino Tri-hidratado em diferentes formulações, visando validar a seguinte hipótese:

- O sistema de análise de polimerização de Compostos proposto será capaz de gerar dados e informações, a um nível de confiança adequado, satisfazendo as necessidades de pequenas empresas, auxiliando no controle de processo e desenvolvimento de novos produtos?

O trabalho apresenta grande relevância não apenas pelos valores envolvidos, mas também pelos desafios identificados, pelos executivos das empresas quanto à necessidade de redução dos custos para aquisição de equipamentos, muitas vezes necessários a melhoria de seus produtos e processos, de modo a contribuir para o aumento de sua competitividade e conseqüente lucratividade.

1.2. Objetivo geral e objetivos específicos

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um sistema de análise calorimétrica, como solução de baixo custo para Micro e Pequenas Empresas. Este deverá proporcionar as organizações informações a ser utilizadas na tomada de decisão quando do desenvolvimento de compósitos poliméricos, e no controle de seus processos.

O sistema Proposto poderá ser utilizado no estudo e avaliação do processo de polimerização via radicais livres (tanto por ativação térmica, quanto oxi-redução) de compostos poliméricos acrílicos, por método isotérmico. Assim busca-se atender aos seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver um sistema de análise (reator), composto de um conjunto de Hardware e software, empregado na realização de testes de polimerização radicalar de compostos poliméricos acrílicos.
- Desenvolver um Software de coleta, armazenamento e processamento de

dados térmicos, capaz de convertê-los em informações apresentadas como tabelas, gráficos e planilhas interpretativas, que possibilitem prover maior conhecimento ao usuário sobre as condições reacionais das amostras.

- Avaliar o grau de confiabilidade dos dados e informações gerados pelo sistema, através de análises estatísticas comparativas, realizadas frente ao desempenho apresentado por um Calorímetro Diferencial de Varredura. Convencional.

No presente estudo duas hipóteses são levantadas:

- ✓ **H^0 –** Não existe diferença significativa entre os ensaios realizados sob as mesmas condições, pelo DSC e pelo equipamento desenvolvido;
- ✓ **H^1 –** existe diferença significativa entre os ensaios realizados pelo DSC e pelo equipamento desenvolvido, quando realizados sob as mesmas condições.

As hipóteses estão condicionadas a um grau de confiança de 95%, lembrando que o desenvolvimento deste equipamento não visa substituir a utilização do DSC, mas sim ser uma alternativa de baixo custo, que assegure informações confiáveis, auxiliando pequenas e médias empresas na realização de ensaios com compostos.

1.3. Metodologia do trabalho

Segundo Silva e Menezes (2001) a pesquisa deve ser desenvolvida segundo sua natureza (Básica e Aplicada), seus objetos (exploratória, descritiva e explicativa) sua abordagem (quantitativa e qualitativa) e seus procedimentos técnicos.

Para Ruiz (1996) a pesquisa cientifica pode ser vista como a realização concreta de uma investigação planejada, desenvolvida e redigida segundo normas da metodologia consagradas pela ciência.

O presente estudo está baseado no método dedutivo, em que o conhecimento é obtido de forma inevitável, sem contraposição. Partindo do geral para o particular, possibilitando à obtenção de compreensões indispensáveis a

comprovação das pressuposições aqui levantadas, resultando em uma conclusão confiável sobre o fato analisado.

Fachin (2009) relata que a explicação racional dos argumentos e hipóteses aqui levantadas esta relacionada a algumas condições:

- O argumento hipotético seja logicamente válido e suas evidências confirmem a conclusão;
- As evidências lógicas dos enunciados sejam transformadas em observações empíricas;
- Métodos e técnicas sejam específicos para se chegar à análise de dados lógicos e confiáveis;
- As evidências lógicas dos enunciados justifiquem a escolha das suposições e das correlações estabelecidas pelas hipóteses; e
- Os argumentos não devem ser produto nem invenção arbitrária; devem ser consistentes, compatíveis com o corpo de conhecimento existente e passíveis de testes metodológicos a fim de confirmarem as conclusões.

Para que estas condições sejam atendidas, diferentes metodologias serão adotadas, destacando inicialmente o levantamento bibliográfico de todo conteúdo teórico necessário a compreensão e realização do estudo proposto.

Em seqüência utiliza-se uma metodologia baseada em método experimental, na qual, pela manipulação de variáveis determinadas será possível identificar e compreender seus efeitos sobre o objeto de estudo.

Outro método adotado vem a ser o comparativo, onde se busca investigar os fatos e as hipóteses levantadas neste trabalho, por meio da comparação e identificação das possíveis diferenças e semelhanças observadas nos ambientes analisados.

Por fim, na condução do estudo é empregado um método estatístico, que segundo Fachin (2009) tem por “função primordial a representação e a explicação sistemáticas das observações quantitativas numéricas” relativas a fatores e fenômenos de naturezas diversas. Trata-se de um método de suma importância para a identificação e validação das hipóteses levantadas, reforçando assim os resultados obtidos pela condução do estudo.

1.4. Organização do Trabalho

Para que o leitor possa compreender os resultados obtidos ao longo do presente estudo. Este trabalho encontra-se dividido em sete capítulos, organizados de maneira lógica.

No capitulo 1 estão contidas as informações iniciais do estudo, quais possibilitam compreender os objetivos que permeiam sua realização, assim como a justificativa de seu desenvolvimento, e a metodologia a ser empregada no mesmo.

Enquanto no capitulo dois é possível encontrar todo o embasamento teórico relacionado aos principais assuntos abrangidos no desenvolvimento pratico deste trabalho, fornecendo ao leitor o conhecimento necessário para a compreensão das conclusões obtidas.

No terceiro capitulo são apresentadas as respectivas metodologias e sistemas de polimerização empregados no desenvolvimento do estudo proposto. Realiza-se aqui uma breve descrição a respeito dos equipamentos utilizados, e dos parâmetros empregados. Estão contidos os planos amostrais empregados nos testes, as composições das amostras, e as técnicas estatísticas utilizadas na validação das hipóteses levantadas.

Nos capítulos quatro e cinco são discutidos os resultados obtidos na realização dos testes de polimerização por iniciação térmica e por oxi-redução. Neste caso, busca-se identificar e mensurar a confiabilidade dos testes realizados no equipamento padrão frente aos calorímetros comerciais existentes.

No capitulo seis estão às respectivas conclusões obtidas pelo autor no decorrer do presente estudo, visando explicar e validar as hipóteses levantadas. Quanto ao capitulo sete, nele está contido todo o referencial teórico empregado na realizado deste trabalho.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Polímeros Acrílicos - Conceitos

Motta, Silkunas e Rodolfo Jr. (2002) descrevem os monômeros como moléculas ou compostos químicos que apresentam massa molecular relativamente baixa. Estes são capazes de reagir entre si, dando origem a moléculas de grande massa molecular.

Os monômeros apresentam ligações covalentes duplas ou triplas, consideradas insaturadas. Existe a possibilidade destas se romperem disponibilizando duas ligações simples, capazes de se interligar junto a outros átomos ou grupos de átomos, gerando uma nova molécula.

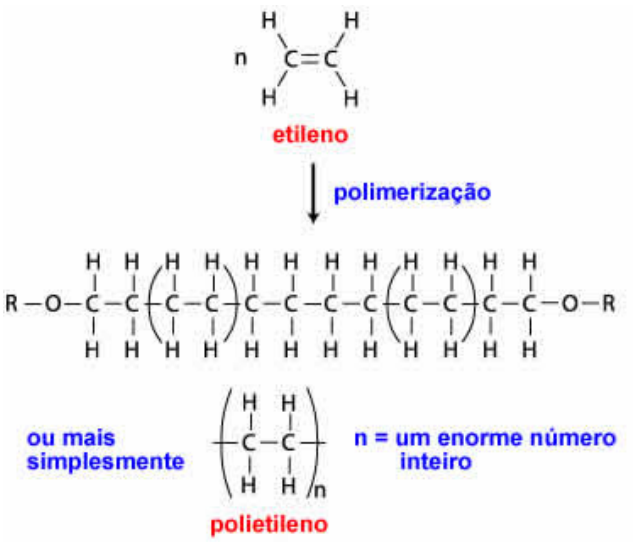


FIGURA 4 - Ilustração da polimerização de monômeros de Etileno
Fonte: Site UOL Educação3

O termo polímero tem sua origem na palavra grega "*poli*" que se refere a "muitos" e "mero" que representa "partes", deste modo, os polímeros podem ser vistos como macromoléculas constituídas por dezenas de milhares de monômeros. Os monômeros são moléculas ou compostos químicos de baixa massa molecular, que através de reações de poli-adição ou poli-condensação junto a outras moléculas semelhantes ou distintas, dão origem a macromoléculas poliméricas, como

[3] **Site UOL Educação –** (http://educacao.uol.com.br/quimica/polimeros-sinteticos-plasticos-promoveram-revolucao-em-nosso-cotidiano.jhtm), acesso: 01/07/2012

apresentado na FIG.4. (CANEVAROLO Jr., 2002)

Assim, os polímeros são macromoléculas, originadas pela junção covalente de múltiplas unidades monoméricas. Estando a disposição dos monômeros na cadeia polimérica diretamente ligada à estrutura molecular de cada motivo presente (FIG.5), tendo como exemplo os acetatos, acrilatos, e as aminas.

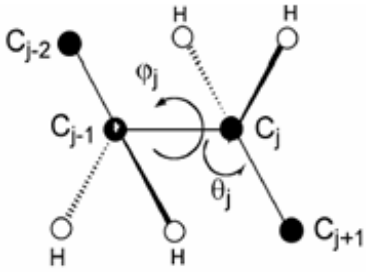


FIGURA 5 - Nomenclatura dos ângulos que definem as conformações do polímero.

Fonte: adaptado de Rempp e Merrill (1991)

Quanto aos polímeros acrílicos, são materiais sintéticos, que podem ser obtidos por auto-polimerização ou polimerizados termicamente. São na sua maioria utilizados como substitutos do vidro em diversas aplicações, devido às propriedades que apresentam, como exemplo, a aparência natural, durabilidade, insolubilidade e baixa absorção em fluidos, ausência de gosto e odor, propriedades térmicas, união a plásticos, metais e porcelanas.

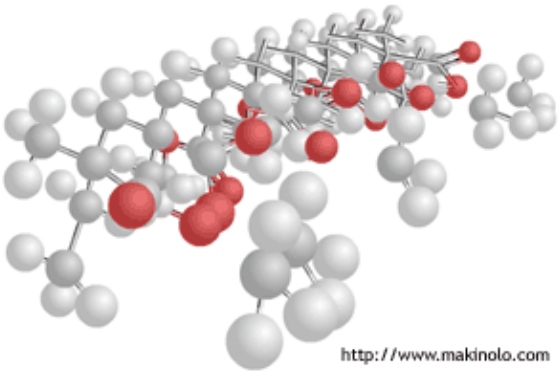
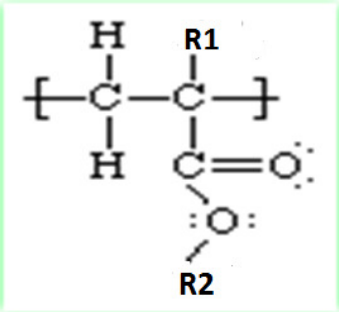


FIGURA 6 - Ilustração de uma cadeia polimérica de poli-metacrilato de metila

Fonte: Site Makinolo[4]

[4] Site Makinolo – Disponível em: (http://metacrilato.makinolo.com/images/pmma3d.gif); acesso 06/03/2013

O poli-metacrilato de Metila (FIG.6) é um importante polímero do grupo dos acrílicos, originado da polimerização do metacrilato de metila. Tendo entre suas vantagens a sua compatibilidade a uma ampla faixa de pigmentação, e também a inserção de uma série de aditivos e cargas minerais. Tais propriedades lhe conferem um vasto leque de aplicações. (MORAES et al., 2007)



R1 = H : acrilatos
R1 = CH_3 : metacrilatos
R2 = CH_3 : metila
R2 = C_2H_5 : etila
R2 = C_4H_9 : butila

FIGURA 7 – Classificação dos monômeros acrílicos segundo grupo funcional

Os monômeros acrílicos variam segundo o grupo funcional presente (FIG.7), de modo a apresentar diferentes propriedades e características, direcionando sua aplicação a extremos, como na fabricação de adesivos estruturais, ou na obtenção tintas para construção civil.

TABELA 2 - Variação do Tg do metacrilato de metila

Taticidade - (Análise *triad*)			
Tg (°C)	**iso**	**hetero**	**Syn**
41.5	**0.95**	**0.05**	**------**
54.3	**0.73**	**0.16**	**0.11**
61.6	**0.62**	**0.20**	**0.18**
104.0	**0.06**	**0.37**	**0.56**
114.2	**0.10**	**0.31**	**0.59**
120.0	**0.10**	**0.20**	**0.70**
125.6	**0.09**	**0.36**	**0.64**

Fonte: adaptado de Tobolsky (1971) e Stickler e Rhein (1992)

Estes possuem três tipos de taticidade, a depender do arranjo estrutural do motivo, do histórico da polimerização do material, da presença de outras substâncias no sistema como aditivos.

De acordo com a conformação estrutural e taticidade apresentada, o polímero irá desenvolver propriedades e características distintas como, por exemplo, a variação na Tg (Temperatura de Transição Vítrea) do poli-metacrilato de metila (PMMA), apresentada na TAB.2.

2.2. Compostos Poliméricos

Para Callister (2002) um material compósito é formado por "uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros". Rabello (2000) descreve que os compósitos podem ser classificados de acordo com o material constituinte de sua matriz, e de acordo com a forma e dimensão de sua fase dispersa (carga).

- **Matriz Polimérica:** Composto Termoplástico ou Composto Termo-fixo.
- **Fase Dispersa:** A sua fase dispersa ou reforço pode ser particulado, acicular ou lamelar, fibrilar ou composta por fibras longas.

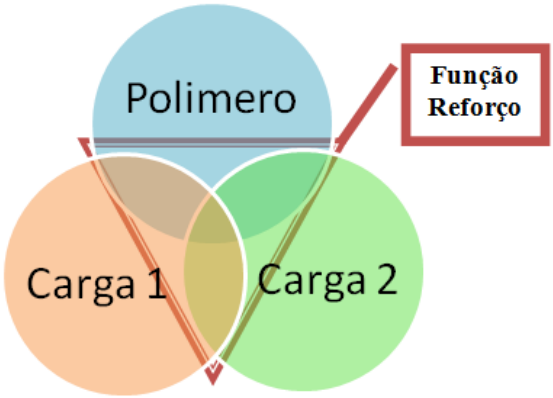


FIGURA 8 - Representação das combinações possíveis em compósitos poliméricos

Fonte; Adaptado de Levy Neto e Pardini (2006)

Os componentes de um compósito exercem funções especificas que estão diretamente ligadas à suas características individuais (FIG.8). No caso do polímero suas características influenciam diretamente a matriz do compósito, responsável por propriedades como resistência química, comportamento elétrico, térmico, aparência superficial, e a sua capacidade de transferir as tensões externas para a fase dispersa (carga). (RABELLO, 2000)

Segundo Motta, Silkunas e Rodolfo Junior (2002, p.8) as cargas minerais são substâncias sólidas, utilizadas nos polímeros com a função de reduzir o custo dos produtos finais, através da redução da quantidade de polímero empregada na fabricação das peças. Seu uso esta limitado a quantidades que não alterem as propriedades do produto final de forma negativa.

Com o passar do tempo diversas cargas foram sendo empregadas nos polímeros, cada uma com características e funções distintas. Tal fato possibilitou realizar uma classificação destes materiais segundo sua forma física:

a) **Carga Fibrosa –** esta apresenta uma elevada razão de aspecto, ou seja, relação entre a maior e menor dimensão de um corpo – L/D;
b) **Carga Particulada –** apresenta uma baixa razão de aspecto, podendo ser em forma de escamas ou de partículas, mais ou menos anisométricas;

As cargas exercem um importante papel junto aos polímeros, não devendo seu uso ser somente condicionado a redução de custos dos produtos, mas também sua contribuição frente às propriedades dos polímeros, possibilitando obter um produto ideal, denominado "composto polimérico". Torna-se importante apresentar as diferenças entre carga e reforço:

- **Carga –** material empregado para o enchimento sem funções técnicas mais precisas;
- **Reforço –** trata-se de um material que apresenta um formato, que contribui positivamente para melhorar as propriedades mecânicas do polímero no qual esta inserida.

> As cargas são classificadas em granulares e fibrosas, sendo alguns exemplos de cargas granulares o carbonato de cálcio, o pó de amianto, a mica, a farinha de madeira, a casca de frutos, o negro de fumo, e a borracha. Quanto a cargas fibrosas, podem ser citadas como exemplo as fibras de vidro, celulósicas e sintéticas. No caso do negro de fumo, sua função é múltipla, pois além de ser um anti-oxidante, é um estabilizante do plástico contra radiação ultravioleta, e utilizado também como carga. (MOTTA, SILKUNAS e RODOLFO JUNIOR, 2002, p.8)

As cargas contribuem para a modificação das propriedades dos polímeros, conferindo-lhes características como dureza, resistência mecânica, e a abrasão. Sua utilização possibilita obter materiais adequados as mais diversas aplicações, de modo que apresente um desempenho compatível com seu uso. É

possível classificar um compósito em diferentes grupos, a depender do tipo de matriz polimérica e do tipo de carga empregadas, como mostra a FIG. 9.

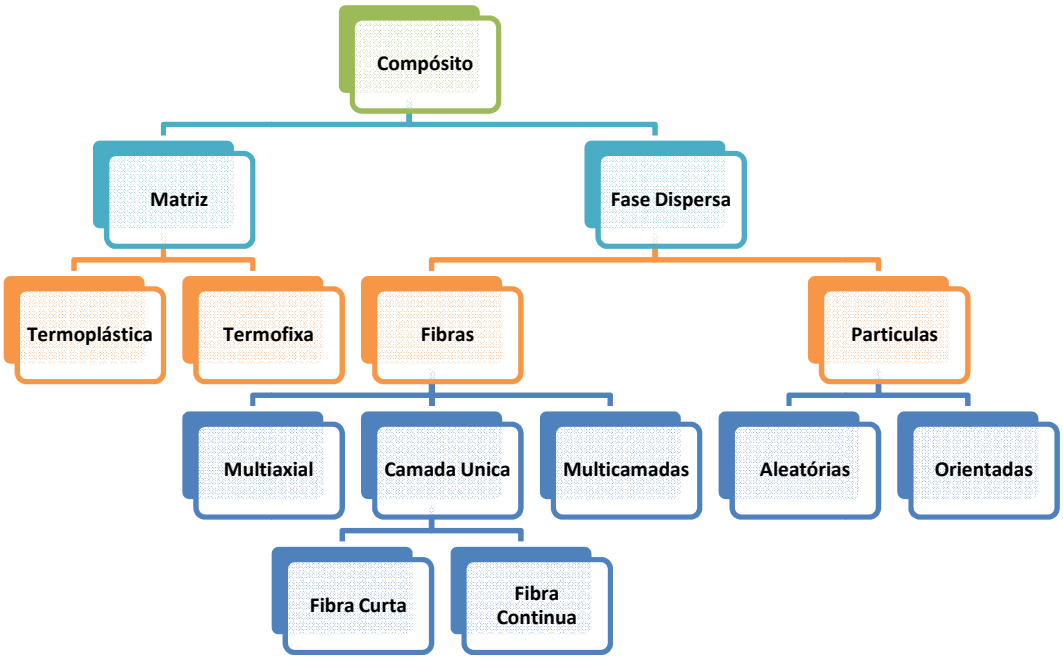


FIGURA 9 - Componentes e Classificação hierárquica de compósitos

Fonte: adaptado de Levy Neto e Pardini (2006) e Rabello (2000)

Rabello (2000) defende a importância da utilização das cargas em polímeros ao dizer que quando estas são adicionadas em quantidades suficientes contribuem para a redução dos custos, ou alteração das propriedades físicas dos polímeros. Neste caso o autor apresenta tanto contribuições positivas, quanto negativas para a utilização das cargas, sendo:

- Contribuições Negativas - além de proporcionar um aumento na viscosidade do material quando fundido, também alteram a resistência ao impacto dos polímeros, e contribuem para a propagação de trincas, comprometendo a resistência a fadiga;
- Quanto a suas contribuições positivas, a presença de carga melhora a estabilidade dimensional das peças, reduz a retração das mesmas durante sua polimerização e no resfriamento, além de em alguns casos contribuir fortemente para aumentar à resistência a tração da peça.

Na FIG. 10 é possível identificar a influência das cargas nas propriedades do poliestireno, neste caso, a inserção de diferentes teores de cargas de borracha resulta no aumento de sua resistência ao impacto.

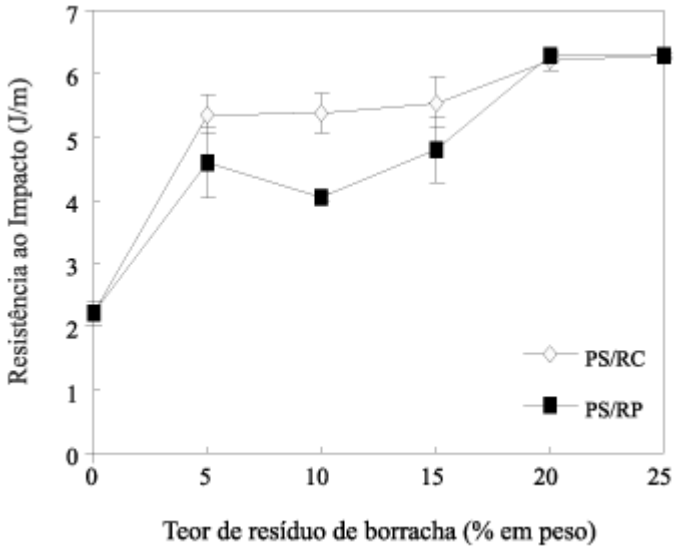


FIGURA 10 - Resistência ao impacto de blendas de poli-estireno com carga de borracha

Fonte: Araujo et al. (1997)

Rabello (2000) relata também sobre a contribuição da carga para o Polipropileno, onde sua presença, quando em concentrações elevadas, resulta na redução da tenacidade do material, prejudicando sua ductilidade. Sua influência também se estende ao aumento do módulo elástico do material, mas no caso de sua resistência a tração, esta depende do tipo de carga empregado.

Assim, a fase dispersa tem suas características determinadas pelas propriedades mecânicas da carga empregada, como rigidez, estabilidade dimensional, podendo atuar sobre a resistência tensil e também resistência ao impacto.

> Em muitos casos é possível obter-se efeitos sinergisticos ao se combinar diferentes materiais para criar compósitos, os quais, via de regra, apresentam propriedades especiais que nenhum de seus constituintes possui isoladamente. [...] os materiais poliméricos, cerâmicos ou metálicos, tipicamente usados como matriz, não apresentam, isoladamente, desempenho estrutural elevado em dois ou mais aspectos distintos. Ou seja, não exibem simultaneamente resistência mecânica e a corrosão, ou não apresentam rigidez e tenacidade a fratura aliada a baixa massa especifica. (LEVY NETO e PARDINI, 2006, p.2)

Na TAB. 3 é possível visualizar a influência das cargas inertes sobre as propriedades de um compósito polimérico.

TABELA 3 - Influência das cargas inertes nas propriedades dos polímeros

Propriedades	Propriedades
Maior Estabilidade Dimensional	Maior Densidade
Menor Retração de Moldagem	Maior HDT
Menor Dependência das propriedades com a temperatura	
Acabamento Superficial Inferior	Maior Rigidez
Menor Resistência a Tração	Maior Dureza
Menor Fluência	Menor Custo

Fonte: Adaptado de Rabello (2000)

As propriedades mecânicas do compósito não estão somente relacionadas às características individuais da matriz e da carga, é também necessário considerar a influência das interações superficiais existentes entre cada um de seus componentes. Assim sendo, torna-se importante identificar e analisar as interações que as moléculas de polímeros mantém consigo mesmas, e também com as superfícies das partículas das cargas dispersas no meio. (LIMA, 2007)

> A interface é a região onde ocorrem as interpenetrações das moléculas do agente de tratamento da superfície da carga mineral com as moléculas do polímero, assim como onde se estabelecem entre estes os vários tipos de ligações químicas. (LIMA, 2007, p.48)

Na percepção de Lima (2007) a adição de cargas minerais nos polímeros tende a apresentar significativas contribuições, como:

- **Elevação da Temperatura de Transição Vítrea –** a presença de cargas minerais em polímeros, geralmente resulta na elevação de sua transição vítrea;
- **Cristalização do Polímero –** a carga exerce influência no processo de nucleação e cristalização dos polímeros, sendo responsável pela formação de um grande número de núcleos de cristalização, que contribuem para a formação de grande quantidade de cristalitos;

- **Comportamento reológico –** a dispersão de cargas minerais em polímeros tem um efeito significativo no comportamento reológico do polímero, de modo, que a partir de determinada concentração, a carga poderá proporcionar aumento da viscosidade, alteração no padrão de fluxo, e outros efeitos como tixotropia e reopexia;

2.3. Mecanismo de Polimerização Radicalar

Os polímeros podem ser sintetizados através de diferentes mecanismos de polimerização, sendo que cada mecanismo possibilita obter produtos com características especificas. Os processos de polimerização podem ser classificados em dois tipos:

a) Poli-condensação;
b) Poli-adição.

Importante ressaltar, que no presente estudo, o mecanismo envolvido, é a Poliadição, ou mais especificamente na polimerização via radical livre. Podendo ser realizada tanto por Iniciação térmica quanto por oxi-redução.

A possibilidade de conversão de um monômero em polímero de forma eficiente, esta diretamente ligada a fatores termodinâmicos e a fatores cinéticos. Primeiramente faz-se necessário atender a certas condições reacionais, tal como o fato da energia livre de Gibs entre o polímero e o monômero ser negativa ($\Delta G < 0$). (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006)

Em segundo lugar estão os fatores cinéticos da reação, haja vista que mesmo sendo termodinamicamente possível a polimerização de diversos monômeros insaturados, tal reação somente ocorrerá se forem proporcionadas condições reacionais especificas.

> A capacidade para levar a bom termo uma polimerização, que é termodinamicamente possível, depende de sua exeqüibilidade cinética, isto é, se o processo progride em uma velocidade razoável, sob um conjunto determinado de condições reacionais. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006, p.14)

A reação de polimerização em cadeia ou via radicais livres é marcada pela competição de diferentes tipos de moléculas no meio reacional, onde radicais

monoméricos, poliméricos, iniciadores e agentes de transferência buscam a todo tempo se estabilizar através de sua junção a uma cadeia em crescimento.

Todo o mecanismo cinético de reação, e respectivamente as propriedades do polímero/composto obtido estão condicionadas as condições de contorno do processo como, fenômenos de transporte (transferência de calor, de massa, e mecânica dos fluidos), ao tipo de reator empregado e também as condições de operações como temperatura, pressão, vazões e a presença de outras substâncias no meio.

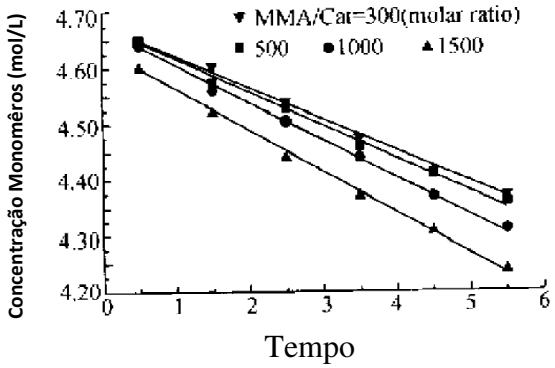


FIGURA 11 - Relação da conversão do monômero com o tempo da reação – (condições: 60°C, AL/CAT=5)

Fonte: Sun (2001)

A reação de polimerização é alimentada pelos monômeros presentes no meio, de modo que, ao esgotar os monômeros a reação cessará, mas poderá reiniciar com a adição de mais monômeros. Outro importante fator a considerar nas reações de polimerização, é a relação direta entre a taxa de conversão e a massa molecular.

Na FIG. 11 é possível visualizar a evolução da massa molecular, e a distribuição da massa molecular, através da taxa de conversão do metacrilato de metila, sob processo de polimerização em massa a 60 °C. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006)

Na FIG. 12 identifica-se a evolução do peso molecular do PMMA e sua poli-dispersividade, através do tempo de reação e grau de conversão dos monômeros de metacrilato de metila.

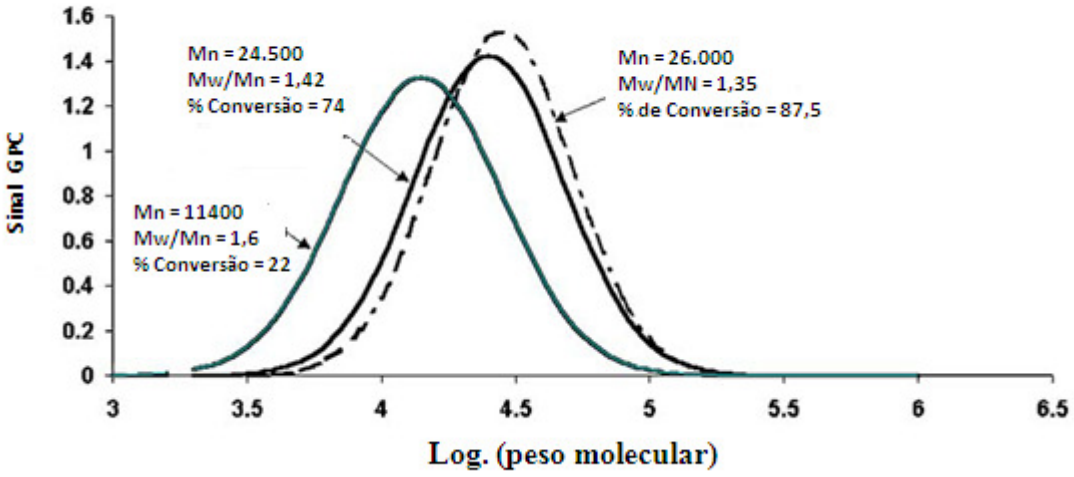


FIGURA 12- Evolução do peso molecular com o tempo e decréscimo da polidispersividade com a conversão para a Polimerização do MMA

Fonte: Ibrahim (2004)

2.3.1. Etapas da Polimerização Radicalar

Um processo de polimerização radicalar pode ser dividido em quatro etapas: iniciação, propagação, transferência e terminação, como apresentado na FIG. 13.

Log. (peso molecular)

Cada uma destas e e papel na formação do polímero, e assim em suas propriedades, tornando-se necessário o acompanhamento e controle de cada uma, para garantir as características e qualidades requeridas pelo produto.

O R* é um radical de baixo peso molecular, proveniente da dissociação homolítica do iniciador, ou então de um processo de subtração ou transferência decorrido na reação. Quanto a RM_n e RM_m são radicais poliméricos ou cadeias em crescimento existentes durante a reação.

No decorrer da polimerização uma série de reações ocorrem simultaneamente, possibilitando a formação de moléculas de diversos tamanhos sob uma determinada distribuição. (FIG.13)

$$\mathrm{In} \xrightarrow{K_i \text{ ou } h\upsilon} \mathrm{R}^{\bullet} \qquad \text{(a)}$$

$$\mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_r} \mathrm{RM}^{\bullet} \qquad \text{(b)}$$

$$\mathrm{RM}^{\bullet} + \mathrm{nM} \xrightarrow{k_p} \mathrm{RM}_{\mathrm{n}}^{\bullet} \qquad \text{(c)}$$

$$\mathrm{RM}_{\mathrm{n}}^{\bullet} + \mathrm{RM}_{\mathrm{m}}^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} \mathrm{RM}_{(\mathrm{n+m})} \qquad \text{(d)}$$

$$\mathrm{RM}_{\mathrm{n}}^{\bullet} + \mathrm{RM}_{\mathrm{m}}^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} \mathrm{RM_nH} + \mathrm{RM_n(-H)} \qquad \text{(e)}$$

FIGURA 13 - Equações do Mecanismo Cinético de Polimerização – (a) e (b) Iniciação; (c) Propagação; (d) Terminação por combinação e (e) Terminação por desproporção.

Fonte: adaptado de Rempp (1991) e Dekker (1992)

As constantes k_i “constante de iniciação”; kp “constante de polimerização” e kt “constantes de terminação” tendem a variar segundo as condições em que a polimerização será realizada. É possível obter as velocidades de cada reação presente na polimerização através de uma série de equações cinéticas, sendo, no entanto necessário conhecer as respectivas constantes de velocidade de cada substância envolvida.

I. Iniciação

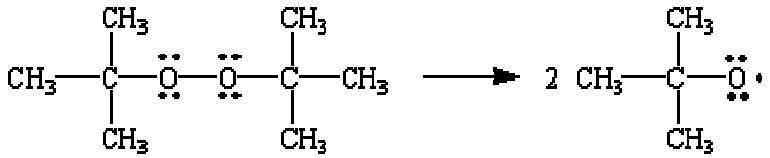
A iniciação é a etapa onde são gerados os radicais primários por meio da cisão homolítica de uma substância denominada iniciador ou catalisador. Trata-se de uma reação de 1° ordem, podendo sua velocidade ser obtida pela seguinte expressão:

$$R_i = 2.\mathcal{F}.k_i.[I] \qquad \text{(Eq.1)}$$

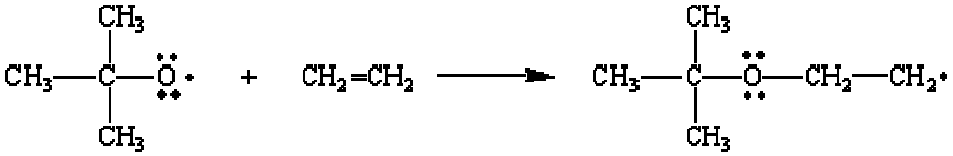
O R_i vem a ser a velocidade da etapa de iniciação, enquanto o k_i é a constante de velocidade de iniciação do iniciador na temperatura de reação, e o [I] é

a concentração do iniciador em determinado momento. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006).

Quanto ao $\mathcal{F}$ este representa a eficiência do iniciador sendo necessário considerar uma possível perda devido a reações e outros efeitos que minimizam a geração de radicais.



(A)



(B)

FIGURA 14 – representação do mecanismo de Iniciação – (A) homólise do iniciador; (B) formação do radical monomérico

Fonte: adaptado de Pryor (1970)

O iniciador se romperá em duas partes (FIG.14-A), ou mais dependendo de sua estrutura, com a adição de calor ou outro tipo de energia, gerando os centros ativos. Estes centros ativos irão se adicionar a uma molécula de monômero de modo a produzir um radical monomérico (FIG.14-B). (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006 e MACHADO, 2004)

Segundo descreve Pryor (1970) os radicais responsáveis pela iniciação das reações de polimerização, podem ser obtidos através de três mecanismos, sendo primeiramente a sua geração através da cisão térmica das ligações; posteriormente tem-se a cisão proveniente da irradiação das moléculas, e por fim, sua geração pode ser acarretada através de processos de oxidação-redução de um elétron.

II. Propagação

A propagação (FIG.15) é descrita como o processo onde um radical monomérico ataca outra molécula de monômero, e por meio de uma força de

indução, sua dupla ligação primária se rompe, fazendo com que o monômero se ligue ao radical dando origem a uma cadeia em crescimento. Tanto a velocidade total da polimerização, como a dimensão atingida por cada cadeia polimérica, são determinadas pela velocidade das etapas individuais e do mecanismo de reação. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006 e MACHADO, 2004)

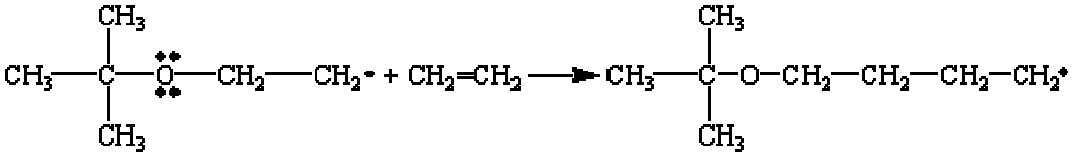


FIGURA 15 - representação do mecanismo de Propagação

Fonte: adaptado de Pryor (1970)

A velocidade desta reação (R_p) é determinada através da constante K_p, que representa a constante de velocidade com que os monômeros se interligam dando origem à cadeia polimérica. Esta velocidade pode ser obtida através da equação 2 apresentada por Pryor (1970) e Coutinho e Machado (2006):

$$R_p = k_p \,.\, [M].\, [M^*] \qquad \text{(Eq. 2)}$$

A constante de velocidade K_p independe do tamanho da cadeia formada, sendo somente influenciada pela redução dos volumes livres existentes entre as cadeias em formação, que dificulta a mobilidade dos radicais no meio [M*], reduzindo assim a velocidade de locomoção destes radicais no sistema. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006 e MACHADO, 2004)

III. Transferência de Cadeia

Outro mecanismo existente nas poli-adicões envolve os processos de transferência de cadeia apresentado na FIG. 16. A transferência de cadeia é uma terminação prematura de uma cadeia polimérica, e a iniciação de outra cadeia por transferência de um hidrogênio.

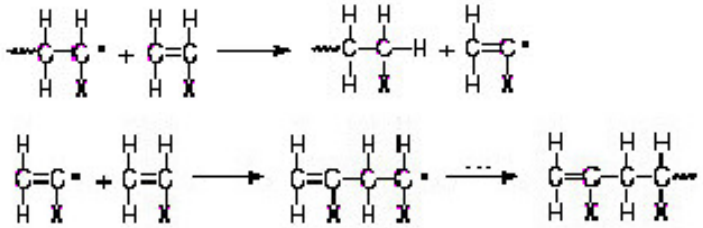


FIGURA 16 - representação do mecanismo de Transferência de Cadeia.

Fonte: Machado (2004)

A velocidade de uma reação de transferência esta relacionada à magnitude da constante de transferência k_{tr} frente à constante de propagação k_p, e também a concentração do agente de transferência [XA] existente, como na equação 3 a seguir:

$$R_{tr} = k_{tr}.[M^*].[XA] \qquad \text{(Eq.3)}$$

A nova cadeia polimérica tem seu crescimento, iniciado a partir de alguns componentes presentes no sistema, que podem ser: monômeros, iniciadores, solventes ou então outro polímero, no caso de polímeros acrílicos normalmente se utiliza um radical sulfidrila (-SH), como agente de transferência. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006 e MACHADO, 2004)

IV. Terminação

Nesta etapa as cadeias que estavam em crescimento são finalizadas. As reações de terminação ocorrem em cada sistema de radical. Um fato importante a considerar nas reações de terminação, é que ocorrem aos pares.

Neste caso, a velocidade de terminação R_t esta relacionada a constante de terminação do polímero (k_t), e também a concentração de radicais presentes no meio [M*], como apresentado na equação 4 extraída de Pryor (1970) e Coutinho e Machado (2006)

$$V_t = 2k_t.[M^*]^2 \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Segundo Pryor (1970) as reações de terminação apresentam um caráter exotérmico, sendo a exotermia proveniente da combinação de dois radicais na geração de uma nova molécula que conterá toda a energia proveniente desta junção covalente. As reações de terminação podem ocorrer de duas maneiras:

a) Por combinação de radicais, como mostra FIG.17; e

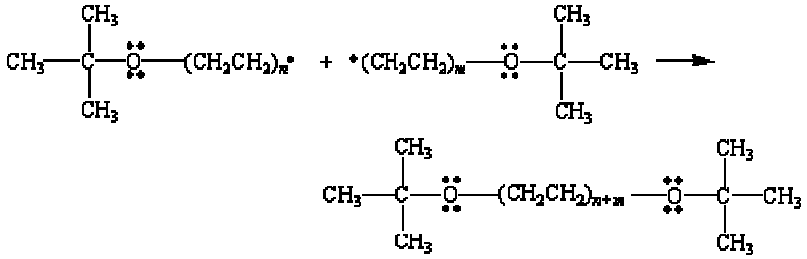


FIGURA 17 - Equação do mecanismo de Terminação por combinação

Fonte: Machado (2004)

b) Por desproporção, sendo estas definidas pela energia gerada durante a polimerização, como mostra FIG.18.

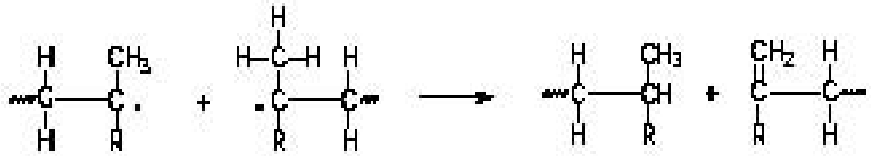


FIGURA 18 - Equação do mecanismo de Terminação por Desproporção

Fonte: Machado (2004)

Trata-se de uma reação bi-molecular na qual a estéreo-seletividade do radical determinará o tipo de terminação a ocorrer. Para o caso de monômeros como o estireno, a acrilonitrila e os acrilatos, predomina as terminações do tipo combinação, enquanto que no metacrilato de metila a terminação por desproporção vem a ser a mais encontrada. Isto se deve ao alto impedimento estéreo do radical poli-metacrilato de metila e também a presença dos cinco hidrogênios β disponíveis para abstração.

2.3.2. O Efeito de Norrish – Trommsdorf - (Efeito Gel)

O efeito de Norrish - Trommsdorf ou auto-aceleração, segundo Dekker (1992) é o mecanismo presente nas reações de polimerização ou cura, onde ocorre um aumento na viscosidade do meio reacional, passando a reação a ser governada pelo efeito difusional, responsável pela movimentação dos radicais após o aumento da viscosidade.

O efeito gel inicia quando a solução polimérica passa a apresentar um aumento em sua viscosidade durante a reação, passando por um estado borrachoso, adquirindo solidez ao término da reação. Este é dividido em três etapas (FIG.19), o inicio, a propagação e terminação. (DEKKER, 1992)

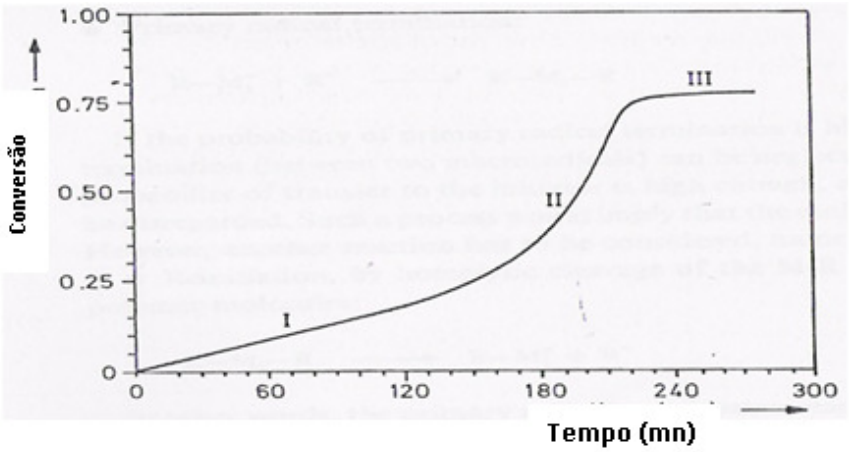


FIGURA 19 - Representação esquemática da conversão versus tempo, em uma polimerização em massa do metacrilato de metila

Fonte: adaptado de Dekker (1992)

I – Conversão varia linearmente com o tempo

II – Efeito de Trommsdorf induz a aceleração.

III – Conversão é limitada em virtude do meio ter se tornado vítreo.

Na polimerização do MMA, e de outros monômeros acrílicos e vinílicos que apresentam altas velocidades de conversão, principalmente na polimerização em massa, a velocidade da reação pode ser governada pelo efeito do gel ou efeito de Trommsdorf (PRYOR, 1970, REMPP, 1991 e DEKKER, 1992). Seus estágios são:

- **1° estágio:** no primeiro estágio, a velocidade de polimerização é constante,

declinando com o tempo;

- **2° estágio:** Com o progresso da polimerização para o estágio II, a velocidade de polimerização passa a aumentar com o tempo, o que pode resultar em uma **auto aceleração dramática**, atingindo assim o estado de gel, ou o **efeito do gel**, efeito de *Trommsdorf*; (FIG.20);
- **3° estágio:** Estando a reação no estágio final da polimerização, a velocidade de polimerização é constante, vindo a apresentar um declínio posteriormente. (REMPP, 1991 e DEKKER, 1992)

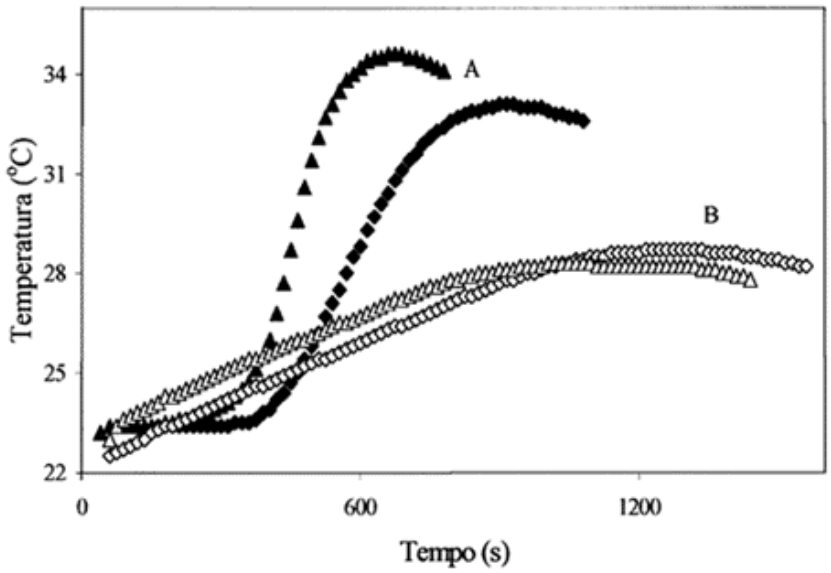


FIGURA 20 - Exemplos de comportamentos típicos na variação da temperatura em função do tempo durante as polimerizações. As curvas exemplificam reações em que ocorre o fenômeno de auto-aceleração (A), e reações sem o efeito da auto-aceleração.

Fonte: adaptado de Ortega, Sepulveda e Pandolfelli (2001)

Na polimerização em massa, existe um crescimento extremamente acentuado da viscosidade do meio, durante a reação no estágio III, podendo esta vir a impedir ou retardar a difusão e propagação dos radicais poliméricos.

> Em um determinado momento, a viscosidade do meio chega a um nível determinado, que mesmo as moléculas de monômeros ainda remanescentes não conseguem mais se difundir e então a polimerização pára. O processo de término da polimerização, no caso do aumento brusco da viscosidade do meio, passa a ser um processo controlado por difusão. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006, p.47)

Com a elevação da viscosidade do meio, há uma redução na mobilidade

das moléculas presentes, de modo que a terminação seja a partir deste momento controlada por efeitos difusionais translacionais, segmentais e ativação química. O efeito gel é um efeito a ser observado em reações realizadas sob condições isotérmicas, quais são utilizadas no decorrer do presente estudo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Polimerização via Equipamento proposto - Método Isotérmico

O equipamento proposto é um sistema de análise calorimétrica, empregado na simulação de reações de polimerização via radicais livres (iniciação térmica e/ou oxi-redução) de compostos acrílicos, em ambiente isotérmico com circulação de ar.

Importante lembrar que, para facilitar a comparação entre os equipamentos, o calorímetro proposto será chamado de “Equipamento proposto”, enquanto que o DSC empregado para comparação será chamado de “Equipamento padrão”.

O equipamento proposto é constituído de um conjunto de hardware e software, capazes de realizar a coleta da temperatura da amostra ao longo da reação, e transformar tais dados em um conjunto de informações a serem apresentadas sob a forma de tabelas e gráficos.

3.1.1. Esquema do Sistema de Hardware

O equipamento foi projetado para proporcionar a amostra uma temperatura estável com variação máxima de 0,5°C, assegurando a repetibilidade de resultados. Na FIG. 21 é apresentado um esquema geral do equipamento.

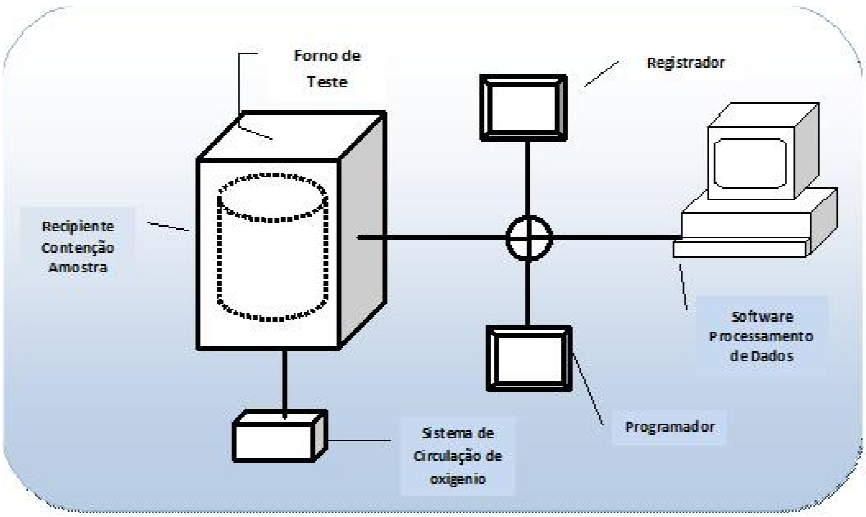


FIGURA 21 - Esquema do sistema de análise proposto

Seu funcionamento consiste na realização de ensaios isotérmicos, com a amostra acondicionada em um forno com temperatura controlada, e atmosfera de ar. Dois Termopares coletarão ao longo da reação as alterações ocorridas na temperatura da amostra e da câmara, como mostra FIG.22. Seu funcionamento ocorrerá da seguinte forma:

I. O forno possui um sistema de programação e regulagem independente, sendo a regulagem da temperatura do forno realizada por sistema de termostato externo, não havendo, portanto ligação com o programa de captação de dados;

II. Ligado ao forno esta o sistema de circulação de ar interno, sendo seu propósito homogeneizar e regular a temperatura do forno, durante o ensaio;

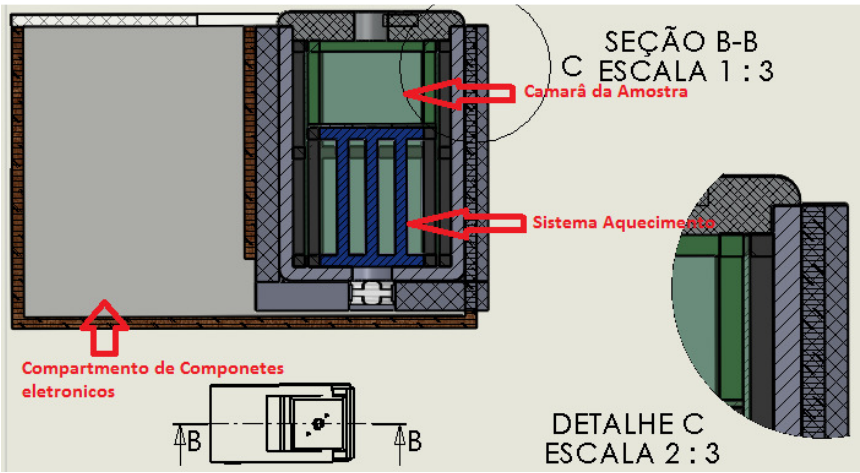


FIGURA 22 - Projeto do sistema de análise – parte hardware

III. O sistema de capitação é composto por um conjunto de termopares ligados a um PLC, com propósito de coletar os dados provenientes das variações de temperatura durante os ensaios, e armazená-los em formatos diversos, para análise posterior pelo programa.

IV. Posteriormente o arquivo armazenado será importado pelo programa de análise, possibilitando gerar informações sobre as amostras, apresentadas sob a forma de relatórios e gráficos de reação.

FIGURA 23 – Sistema de análise acoplado a notebook para análise de reação

Na FIG. 23 é apresentado o equipamento em funcionamento, acoplado a um computador, onde os termopares realizam a coleta dos dados referentes a variação da temperatura da amostra transmitindo-a para o PLC de modo a armazená-la no computador, para uso posterior pelo software.

3.1.2. Esquema do Programa de análise

Importante destacar que o projeto inicial, tinha por objetivo desenvolver todo o programa em linguagem C++ e *Visual Basic*, com geração de um banco de dados em sistema Access.

Porém devido a questões de tempo e também de controle de custos do protótipo, optou-se por desenvolver o software utilizando somente a linguagem *Visual Basic* através da estrutura do Microsoft Excel 2007, com a programação de alguns Macros.

Após a realização dos ensaios, os dados referentes à temperatura serão armazenados junto ao PLC. Posteriormente estes dados serão exportados em formatos doc ou xls para o software de análise, sendo então realizados os devidos cálculos e, geradas informações a respeito do processo de polimerização das amostras como demonstra FIG. 24.

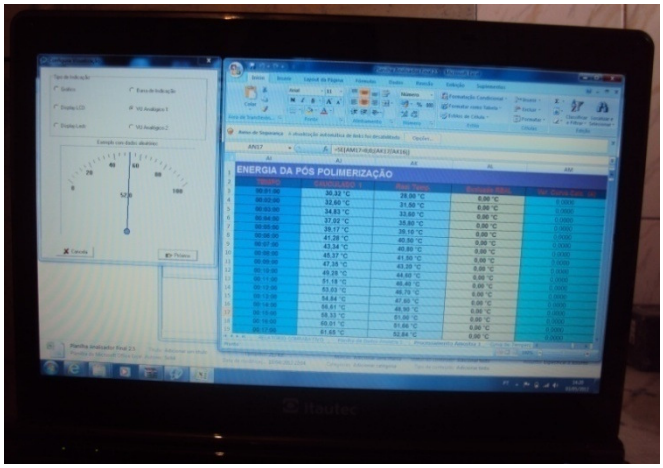


FIGURA 24 – Tela do computador com demonstração do sistema em funcionamento para teste

O software tem por função transformar os dados referentes à variação da temperatura da amostra e da câmara, por meio de equações em tabelas de dados e gráficos interpretativos das reações, proporcionando ao usuário uma base para análise da reação.

TABELA 4 - Relação de dados descritivos da amostra a ser analisada

TESTE	224,00		UNIDADE	cal/g		
Temperatura do ENSAIO	85,00 °C	Temperatura Inicial da Amostra			32,60 °C	
Temperatura de Resfriamento	88,00 °C	Coeficiente de Aquecimento Amostra			0,115	
Sensibilidade	12,00	Coeficiente de Resfriamento Amostra			0,100	
COMPOSIÇÃO						
REATIVOS						
COD.	ITEM	%	Calor Esp.	Massa -g	Entalpia "kcal/mol"	MOL
1,00	MMA	100,00%	0,350	2,243 g	14,50	100,40
2,00		0,00%				
3,00		0,00%				
4,00		0,00%				
		100,00%	0,350	2,24 g	14,50	100,40 g
PARTICIPAÇÃO		56,86%				
NÃO REATIVOS						
COD.	ITEM	%	Calor Esp.	Massa -g		
1,00	PMMA	26,38%	0,350	0,449 g		
2,00	ATH	71,03%	0,219	1,209 g		
3,00	PERKADOX	1,82%	0,440	0,031 g		
4,00	SOL. BISSULFITO	0,76%	1,000	0,0130 g		
		100,00%	0,264	1,70 g		
PARTICIPAÇÃO		43,14%	0,3127	3,95 g		

Para que o programa possa realizar os cálculos referentes às reações ocorridas nos ensaios, será necessário inserir outros dados complementares, como os apresentados na TAB. 4.

Após alocar todos os dados necessários, a planilha de calculo do programa emitirá pequenos relatórios (TAB.5) que apresentam informações relativas ao comportamento da amostra em diferentes momentos. Estas informações serão distribuídas em três etapas distintas:

- **Pré – Polimerização –** intervalo de tempo no qual a amostra leva para atingir a temperatura de ensaio, sendo a etapa inicial;
- **Polimerização –** esta etapa abrange o intervalo de tempo em que a amostra passa da temperatura de ensaio, até atingir a temperatura de pico (Temperatura máxima da amostra);
- **Pós – Polimerização –** esta etapa inicia após a amostra atingir sua temperatura de pico, cessando no momento em que a amostra volta à temperatura de ensaio.

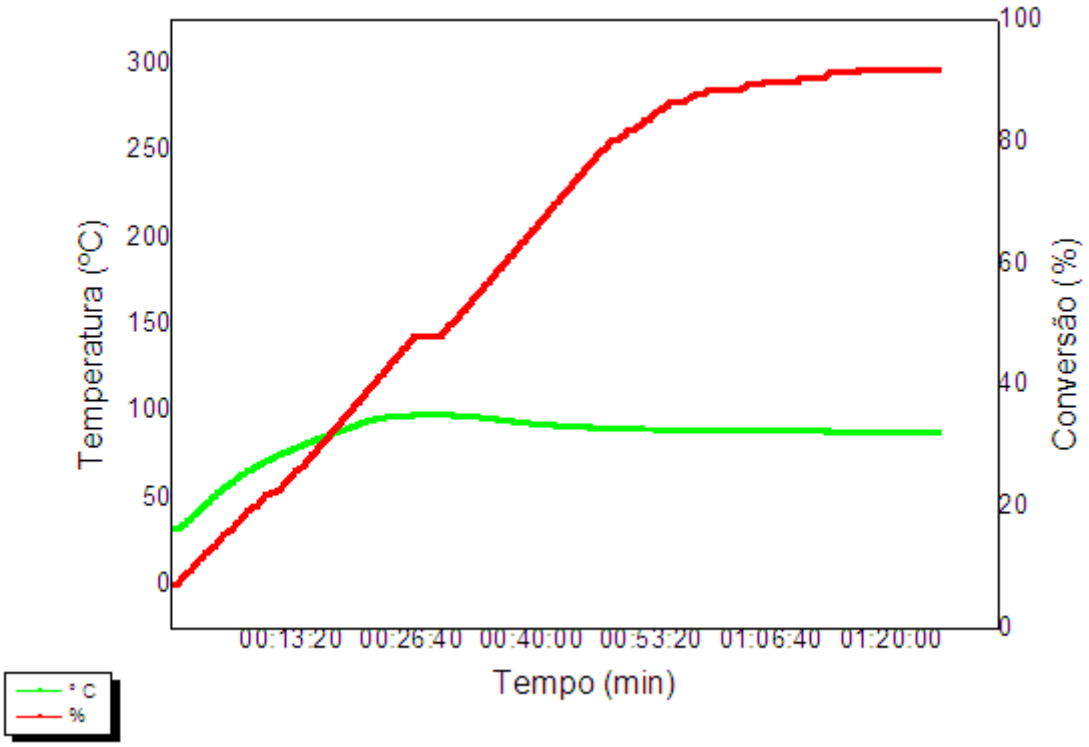


FIGURA 25 - Curva da temperatura de reação x conversão acumulada da amostra

Por fim, o programa possibilitará gerar relatórios, como apresentado na

TAB. 5, gráficos como o apresentado na FIG. 25, relativo à evolução da temperatura da amostra, e também da conversão com o tempo de reação.

TABELA 5 - Relação de informações relativas ao andamento da reação de polimerização

DADOS DE ENTRADA DA ANÁLISE			
PARAMETROS	**VALOR**	**PARAMETROS**	**VALOR**
Temperatura do ENSAIO	85,00 °C	**Coeficiente de Aquecimento**	0,115
Temperatura Inicial da Amostra	32,60 °C	**Coeficiente de Resfriamento**	0,1
Intervalo de Amostragem	00:00:10	**Massa Inicial da Amostra**	3,95 g
Tempo Estimado de Reação	01:33:40	**Massa Final da Amostra**	0,00 g

DADOS DA PRÉ POLIMERIZAÇÃO			
PARAMETROS	**VALOR**	**PARAMETROS**	**VALOR**
Temperatura Máxima Real	84,90 °C	**ENTALPIA Pré – AQUECIMENTO (cal/g)**	-31,140
Razão de Pré- Aquecimento Real	5,31 °C/min	**CONVERSÃO Pré-AQUECIMENTO**	21,56%
Tempo p/ Temp. ENSAIO	00:16:00	**ENTALPIA MÉDIA**	-1,946
DADOS DA POLIMERIZAÇÃO			
PARAMETROS	**VALOR**	**PARAMETROS**	**VALOR**
TEMPERATURA DO PICO	98,90 °C	**ENTALPIA MÉDIA AQUECIMENTO (cal/g)**	-4,122
Razão de Aquecimento Real	1,18 °C/min	**ENTALPIA DE AQUECIMENTO (cal/g)**	-48,772
Tempo p/ Temp. de PICO	00:27:50	**ENTALPIA PRÉ AQUEC. + AQUECIMENTO**	-79,912
CONVERSÃO AQUECIMENTO	33,77%	**CONVERSÃO PRÉ AQUEC. + AQUECIMENTO**	55,3%
DADOS DA PÓS - POLIMERIZAÇÃO			
PARAMETROS	**VALOR**	**PARAMETROS**	**VALOR**
TEMPERATURA DO PICO	98,90 °C	**ENTALPIA MÉDIA RESFRIAMENTO (cal/g)**	-0,742
Temperatura de Resfriamento	0,24 °C/min	**ENTALPIA DE PÓS AQUEC. (cal/g)**	-42,568
TEMPO FINAL DA PÓS	01:25:10	**ENTALPIA TOTAL ACUMULADA (cal/g)**	-122,481
CONVERSÃO PÓS POLIMERIZAÇÃO	29,47%	**CONVERSÃO PRÉ AQUEC. + AQUECIMENTO**	84,8%

RESULTADOS GERAIS			
PARAMETROS	**VALOR**	**PARAMETROS**	**VALOR**
Perda de Massa Absoluta		**ENERGIA LIBERADA TOTAL (cal/g)**	-122,481
Perda de Massa Percentual		**Conversão Total Reação**	84,807%
CALOR ESPECIFICO AMOSTRA	0,31 cal/g		

3.2. Polimerização via Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

De acordo com Hirota (2009) a calorimetria é uma das técnicas mais empregadas para o monitoramento e controle de processos, já que os dados térmicos obtidos através dela permitem analisar o comportamento e a velocidade da reação.

Dentre as técnicas calorimétricas existentes, a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura ou DSC permite medir a temperatura e fluxo de calor associados a transições em materiais, quando estes são submetidos a tempo, temperaturas e atmosferas controladas. (TENTARDINI e MATOS, 2002)

> Como o calor gerado é uma característica especifica de uma determinada reação química, e como cada reação processa-se a diferentes velocidades, as medidas de temperatura combinadas com as medidas das vazões, com as leis de conservação de massa e energia e com as leis de transferência de calor, permitem inferir, indiretamente e em tempo real, diversas propriedades de interesse incluindo a conversão e a composição. (HIROTA, 2009, p.100)

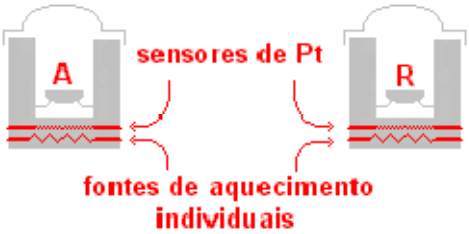
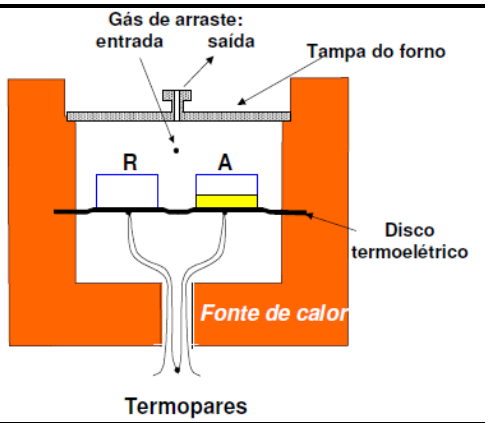
Para Canevarolo Jr. (2004) a Calorimetria Diferencial por Varredura é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A calorimetria diferencial, segundo Wendhausen (2002) teve seu desenvolvimento motivado pela necessidade de se evitar as dificuldades encontradas em aparelhos de DTA – Análise Térmica Diferencial, possibilitando assim quantificar a energia envolvida nas reações. Segundo o autor, existem dois tipos de Calorímetros Diferenciais, o de compensação de energia e o de fluxo de calor, descritos na TAB.6.

Nas palavras de Tentadini e Matos (2002) trata-se da técnica que visa medir a temperatura e o fluxo de calor associados a transições de materiais diversos, em função do tempo, estando este sob temperatura e atmosfera controlada.

Deste modo, a caracterização de um material pela técnica de DSC, decorre da análise das curvas geradas pelo equipamento, podendo neste caso as variações ser vistas tendo por referência uma linha base.

TABELA 6 - Descrição dos DSC de compensação de energia e de fluxo de calor

Compensação de Energia	Fluxo de Calor
No equipamento a amostra e a referência são colocadas em diferentes compartimentos, que apresentam fontes de aquecimento individualizadas, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas através de filamentos de platina idênticos, de modo a atuar como termômetros resistivos e aquecedores. O calor fornecido é mantido constante, o sistema ao invés de realizar a medição da diferença de temperatura entre a referência no decorrer da reação, aumenta a energia para a referência quando o processo é exotérmico, de modo a conservar a amostra e a referencia com a mesma temperatura.	Neste sistema os cadinhos são dispostos sobre uma base de metal altamente condutor, normalmente platina. A partir daí a amostra e a referencia são aquecidas através de um único sistema de fornecimento de energia. A partir do momento em que a amostra reage, é estabelecido um fluxo de energia entre os cadinhos através da base de platina, fornecendo os dados na forma de potencial elétrico, que corresponde ao aumento da temperatura de ambos, gerando assim uma curva de potencial VS tempo.
	

Fonte: adaptado de Wendhausen (2002) e Matos (2002)

As variações identificadas na curva de um ensaio de DSC devem ser vistas como eventos térmicos que ocorrem no material, quando este é submetido a um fluxo de calor.

Tais eventos representam transições de primeira ou segunda ordem, onde as de primeira ordem apresentam a variação da entalpia, gerando picos nos gráficos (FIG.26), podendo a entalpia ser endotérmica ou exotérmica, como ocorre nas reações de cristalização, de polimerização, de cura de resinas e oxidação. (CANEVAROLO Jr., 2004; MACHADO, 2005)

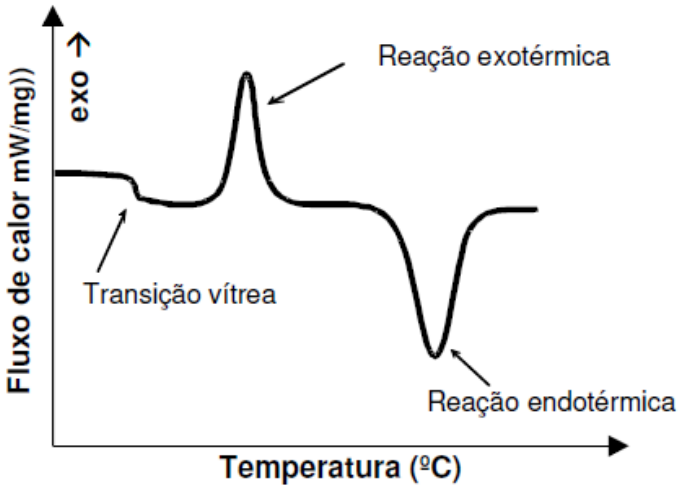


FIGURA 26 - Exemplo de curva de DSC com picos endotérmicos e exotérmicos

Fonte: adaptado de Tentadini e Matos (2002)

Para a condução do presente trabalho utilizou-se um equipamento DSC por fluxo de calor da Mettler Toledo modelo DSC 822e, com analisador DSC Seiko modelo S2EX Star6000. Neste caso, os testes de polimerização serão realizados empregando os seguintes parâmetros descritos na TAB.7.

TABELA 7 – Parâmetros empregados para ensaios no DSC

PARAMETRO	ESPECIFICAÇÃO
Atmosfera	Nitrogênio – N
Fluxo de Ar	50 ml / min
Faixa de Temperatura	75° C a 100° C
Método	Isotérmico
Cadinho	Alumínio - 50 mµ

Ao operar o DSC, foram obtidas linhas bases diárias através da realização de varreduras empregando cápsulas vazias, visando eliminar interferências.

3.2.1. Ensaio de Polimerização por Método Isotérmico – ASTM E 2070

Os ensaios de Polimerização no equipamento DSC foram realizados baseando-se na metodologia descrita na Norma ASTM E-2070, intitulada "***Standart Test Method For Kinetic Parameters By Dsc Using Isothermal Methods*".** Esta norma está relacionada à aplicação da técnica DSC para análise da cinética de reação a partir de métodos isotérmicos.

Importante destacar o artigo realizado pela T.A *Instruments* (2000) intitulado de "*A Review of DSC Kinetics Methods*" contém uma breve comparação dos diferentes métodos empregados para análise da cinética de reação de polimerização utilizando as técnicas de DSC.

Segundo a T.A *Instruments* (2000) atualmente é possível escolher entre três abordagens para realizar os estudos cinéticos de polimerização via DSC, sendo: o método de Borchardt e Daniels; o método da ASTM E-698 de Estabilidade Térmica, e por fim o método Isotérmico baseado na ASTM E-2070.

No caso dos dois primeiros, são métodos dinâmicos, em que a temperatura varia durante o ensaio, enquanto que a ASTM E-2070 consiste em uma metodologia isotérmica.

Quando da determinação do método a empregar, é necessário analisar e identificar se o material apresenta uma reação exotérmica auto-catalizada ou então uma cinética de ordem n.

> Uma amostra do material é mantida isotermicamente a uma elevada temperatura e a curva de exotermia é monitorada como uma função do tempo. Materiais obedecendo uma cinética de ordem n terá a taxa máxima de libertação de calor no momento = 0, [...], enquanto que uma Material auto-catalizado terá a sua libertação de calor máxima entre 30 a 40% da reação. (T.A Instruments, 2000, p. 4)

Segundo o *Review* da T.A *Instruments* (2000) caso os materiais apresentem uma cinética de ordem n, sua cinética de polimerização poderá ser modelada através da técnica de Borchardt e Daniels, podendo também ser empregada na avaliação não quantitativa de materiais auto-catalizados.

Para o caso de termofixos auto-catalizados, o melhor método vêm a ser o ASTM E-698, que possibilita uma avaliação precisa da energia de ativação, portanto é importante lembrar que o fator pré-exponencial poderá não ser válido, haja vista que o cálculo do Z assume comportamento de ordem n. Para casos como este,

torna-se necessário a realização de testes prévios para determinação da adequação ou não desta metodologia a resina analisada.

Na FIG. 27 é apresentado um esquema a ser empregado para determinação do método de ensaio para polimerização via DSC, onde são considerados fatores como reações auto-catalizadas; grau de precisão e tempo para ensaio.

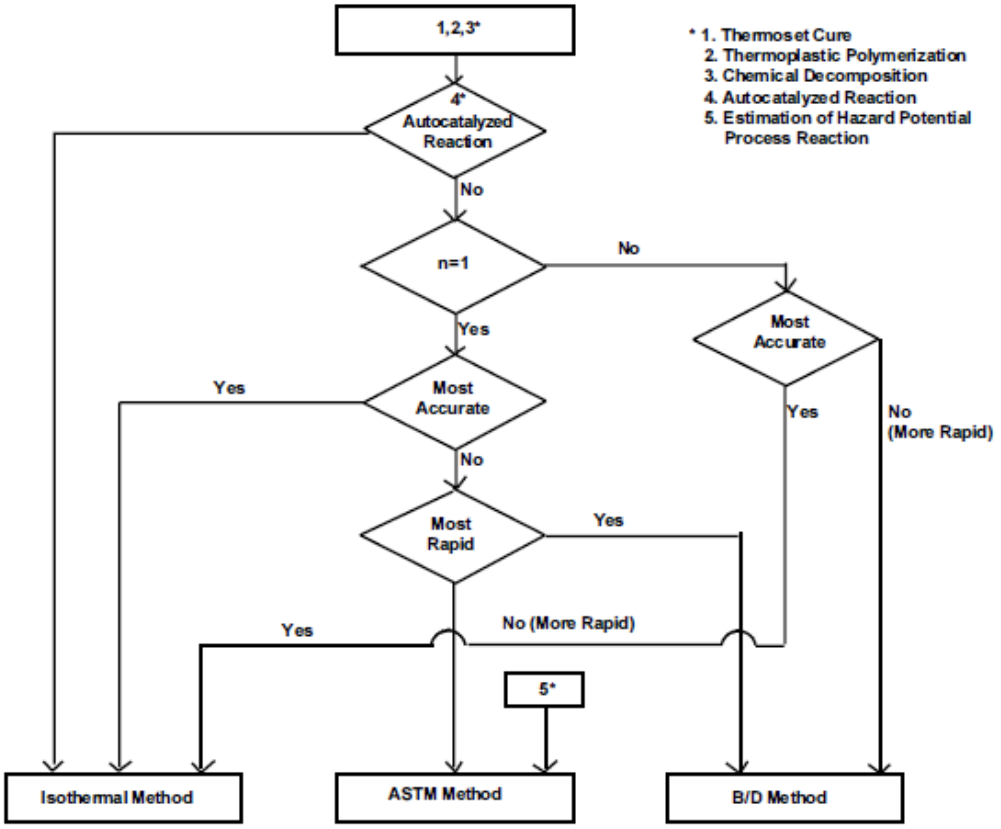


FIGURA 27 - Esquema para determinação do método para análise de polimerização

Fonte: Adaptado de T.A Instruments (2000)

A abordagem de Borchardt e Daniels, apesar de ser uma técnica extremamente rápida, que apresenta respostas ou resultados satisfatórios para reações de primeira ordem simples de ordem n, não responderá adequadamente em situações onde:

- Ocorra sobreposição de picos de reação;
- Ocorra a decomposição durante a reação, e
- No caso de reações auto-catalizadas, como ocorre no presente estudo.

Para estes casos, os métodos a adotar são baseados na ASTM E-698 quando possível, ou então da ESTM E-2070 em se tratando de sistemas mais complexos, pois “ambos métodos B / D e ASTM E-698 são dinâmicos, e assumem que a reação sob investigação segue o comportamento de Arrhenius e da cinética de ordem n. Para as reações que não aderem a estes pressupostos, devem ser modeladas com técnicas isotérmicas”. (T.A INSTRUMENTS, 2000)

O método isotérmico ASTM E-2070 oferece uma série de vantagens frente aos outros, como facilidade de interpretação de dados e maior aplicabilidade, podendo ser aplicada tanto em reações de ordem n, quanto em reações auto-catalisadas.

Trata-se da melhor escolha para o presente estudo, mesmo que requeira um maior intervalo de tempo para realização, dado ao fato do equipamento proposto se basear neste método. Seu uso possibilita a obtenção de parâmetros cinéticos mais confiáveis, “isto acontece porque o método isotérmico introduz menos variáveis experimentais em uma única medida para que a margem de ambigüidade na interpretação dos dados seja reduzida”. (T.A INSTRUMENTS, 2000)

No método ASTM E-2070 as amostras são submetidas a um programa de temperatura fixa, a atmosfera controlada quer seja nitrogênio, oxigênio, dentre outros gases. As amostras permanecem no DSC por tempo determinado, devendo este ser suficiente para abranger a toda reação.

> The determination of the order of a chemical reaction or transformation at specific temperatures or time conditions is beyond the scope of this test method. The activation energy results obtained by this method may be compared with those obtained from Test Method E 698 for nth order and autocatalytic reactions. Activation energy, pre-exponential factor and reaction order results by this method may be compared to those for Test Method E 2041for nth order reactions. (SITE ASTM[5], 2013)

Segundo a ASTM E-2070 (2008) este possibilita a determinação dos parâmetros cinéticos para a energia de ativação, para o fator pré-exponencial, e para o andamento da reação através da calorimetria, partindo-se de uma série de experimentos isotérmicos.

Sua aplicação é direcionada a reações de baixa ordem n, e também a reações de polimerização do tipo auto-catalizadas, termo-endureciveis, ou reações de transformações de cristalização em intervalos de temperatura entre 30 a 630°C.

[5] **Site ASTM –** disponível (http://www.astm.org/Standards/E2070.htm) acesso: 12/03/2013

O método ASTM 2070 é somente empregado no caso de reações exotérmicas, quando suas curvas térmicas não apresentam ombros, descontinuidades ou alteração de linha base. (ASTM 2070, 2008)

A seguir é possível visualizar o processo para determinação do grau de conversão através do método ASTM – 2070 (2008):

- ✓ **Etapa 1 -** Para cada experimento isotérmico, construir uma linha de base linear de um ponto sobre a linha de base antes da reação exotérmica a um ponto sobre a linha de base após a reação. (Fig.28)
- ✓ **Etapa 2 -** Integrar a área de pico total delimitada pelo pico auto-e a linha de base construída para se obter o calor de reação (em mJ), este valor é de ΔH.
- ✓ **Etapa 3 -** Identificar os tempos que correspondem a cerca de 10 e 90% da área do pico em obtido na etapa 2.
- ✓ **Etapa 4 -** Selecionar um intervalo de tempo que proporcione um mínimo de dez valores de tempo igualmente distribuídos entre os limites determinados na etapa 3.
- ✓ **Etapa 5 -** Para cada um dos intervalos de tempo da etapa 4, registrar a velocidade da reação (dH / dT) em MW, o calor da reação completa (ΔH_c) em mJ e o calor de reação restante (ΔH_r) em mJ.

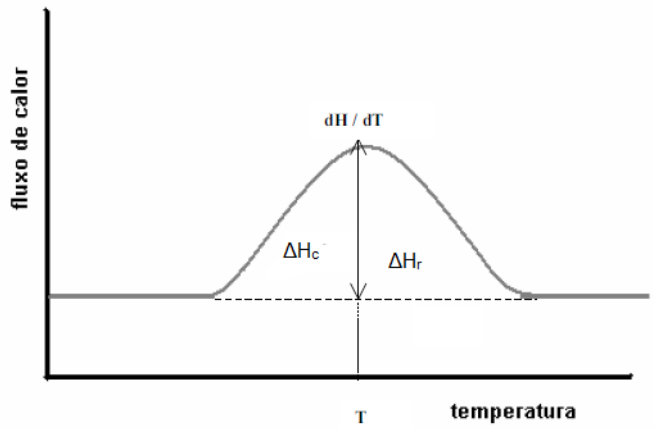


FIGURA 28 - Construção de linha base para determinação do calor de reação

Fonte: adaptado de ASTM E-2070

- ✓ **13.6 -** Para cada área fracionada obtida na etapa 5, determinar a fração convertida (α), a fração restante (1-α) e a taxa de fração de reação (Dα / dT), utilizando as equações 5, 6 e 7.

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\Delta \boldsymbol{Hc}}{\Delta \boldsymbol{H}} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

$$(\mathbf{1} - \propto) = \frac{\Delta \boldsymbol{Hr}}{\Delta \boldsymbol{H}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$\frac{\Delta \propto}{\Delta \boldsymbol{t}} = \frac{\left(\frac{\Delta \boldsymbol{H}}{\Delta \boldsymbol{t}}\right)}{\Delta \boldsymbol{H}} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

3.3. Estatística experimental na análise de processos

> In experimetation for process improvement and Discovery it is usually necessary to consider simultaneously the influence of a number of input variables, such as temperature, feed rate, concentration, and catalyst on a collection of output variables such as yeld, impurity, and cost. We call controllable input variables factors and output variables responses. […] the use of statistical experimental design makes it possible, while minimizing the influence of experimental error, to experiment with numbers of factors simultaneously and to get a clear picture of how they behave separately and together. Such understanding can lead to empirical solutions to problems, but it can do much more. (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005, p.7)

Em qualquer processo de melhoria, quer seja de um produto, de um processo produtivo, torna-se necessário em primeira instância analisar a influência simultânea das diversas variáveis ou fatores que norteiam este processo. Visando quantificar a influência de cada uma das variáveis sobre o objeto de estudo, de modo a realizar alterações melhorando as saídas do processo.

A estatística experimental permite pela realização de um conjunto de experimentos, minimizar e separar a influência do erro experimental, identificando qual o comportamento ou contribuição de cada variável para o objeto de estudo, possibilita, também, identificar as contribuições das interações destas variáveis.

Nesta linha, Button (2012) descreve o planejamento experimental como um conjunto de ensaios estabelecidos partindo-se de critérios científicos e estatísticos, realizado com propósito de se identificar e mensurar a influência de determinadas variáveis sobre o resultado do processo ou produto, possibilitando os seguintes objetivos:

- Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;

- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e,
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis;

Na concepção de Souza et al. (2002) a estatística experimental é área responsável pelo planejamento, execução, coleta de dados, análise e interpretação dos resultados obtidos através de experimentos. É uma ciência que proporciona apoio probabilístico, possibilitando a quem utiliza realizar inferências sobre o comportamento de diferentes fenômenos, partindo-se de uma margem de erro conhecida.

Os benefícios da utilização de técnicas de planejamento experimental são diversos, porém é possível separar os seguintes:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo interativo de acréscimo de novos ensaios;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos e quantitativos. (BUTTON, 2012)

Quando da realização de um experimento comparativo, Silva (2007) descreve que este provê duas estimativas de variabilidade, sendo:

- Uma estimativa da variabilidade resultante da diferença entre as respostas em unidades com diferentes tratamentos, compreendendo a variabilidade atribuível aos tratamentos, de modo a evitar erros provenientes da variabilidade devida a características estranhas; e
- Uma estimativa de variabilidade proveniente das diferenças entre as respostas de unidades com mesmo tratamento, que consiste exclusivamente de variabilidade atribuível a características estranhas.

Quando a primeira estimativa de variabilidade se revelar superior a segunda, de modo que esta diferença não possa ser atribuída apenas a própria variabilidade das características ou fatores estranhos a amostra, é possível então determinar a existência de diferenças reais entre os tratamentos.

> Para experimentos mais complexos o processo para derivação de inferências estatísticas é basicamente uma extensão ou derivação desse. Qualquer que seja a evidência fornecida pelo experimento, ou seja, em favor ou contrária à presença de diferenças de efeitos reais dos tratamentos, ela poderá ser incorreta. O método estatístico permite estabelecer o grau de incerteza, em termos de probabilidade, de qualquer das duas decisões que sejam tomadas em decorrência da evidência indicada pelo experimento, ou seja, de que os tratamentos diferem ou de que os tratamentos não diferem. (SILVA, 2007, p.153)

Button (2012) em referência a Montgomery (1991) apresenta um procedimento constituído de uma seqüência lógica de etapas a serem seguidas, para que se possa aumentar a eficiência do planejamento e da análise de experimentos:

I. **Etapa 1 – Reconhecimento e definição do problema –** trata-se de um dos fatores chave na realização de experimentos, estando sua eficiência diretamente relacionada à experiência do pesquisador;
II. **Etapa 2 - Escolha das variáveis –** busca-se identificar os fatores que geram influência no resultado de estudo, levantando também as faixas de valores a ser empregadas em cada fator, determinando assim como será realizado o controle destas variáveis no decorrer da pesquisa;
III. **Etapa 3 - Escolha adequada da variável de resposta –** neste momento para assegurar a objetividade do experimento na análise dos resultados, é importante escolher a variável de resposta, de modo que esta minimize o erro experimental, possibilitando realizar a análise estatística com um mínimo de réplicas;
IV. **Etapa 4 – Delineamento dos experimentos –** neste caso, é preciso determinar o tamanho da amostra, o número de réplicas, a seqüência de execução das amostras, a utilização de blocos ou aleatorização, dentre outros;
V. **Etapa 5 – Execução dos experimentos –** consiste em monitorar e controlar os experimentos no decorrer de sua realização. Trata-se de uma etapa de

extrema importância, pois dela depende a validação dos experimentos, requerendo do pesquisador um profundo conhecimento sobre a operação dos instrumentos, equipamentos e métodos;

VI. **Etapa 6 – Análise de Resultados –** através da utilização de técnicas estatísticas, busca-se realizar conclusões que possam ser consideradas objetivas, de modo a validar quantitativamente uma hipótese levantada com determinado grau de confiança e de erro esperado;

VII. **Etapa 7 - Elaboração das conclusões –** partindo-se da análise dos resultados obtidos elabora-se conclusões e considerações a respeito do objeto de estudo, gerando relatórios, e apresentações gráficas que facilitem a demonstração e compreensão dos resultados.

3.3.1. Análise de Variância - ANOVA

A análise de variância ou ANOVA como é conhecida, tem por objetivo identificar as fontes de influências de uma variável numérica dependente Y, considerada variável de resposta. A variação desta variável de resposta esta condicionada à alteração de uma ou mais variáveis independentes ou fatores manipuláveis, ou então tal variação decorre do erro aleatório existente (DOANE e SEWARD, 2008).

Para Souza et al. (2002, p. 19) a idéia por trás da análise ANOVA é " comparar a **variância devida aos tratamentos** com a **variação devida ao acaso,** ou resíduo" (Eq.8). Neste caso, os fatores analisados ou variáveis independentes podem ser tanto qualitativas, quanto quantitativas. Porém quanto ao resultado ou a variável dependente, esta deverá ser unicamente quantitativa.

$$\boldsymbol{X_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Onde:

X_{ij} – representa a variável dependente o objeto de estudo

μ - representa o efeito devido à média da população a que pertence

α_i – trata-se do efeito o i-ésimo tratamento

ε_{ij} – representa o erro residual, com distribuição normal de média zero e variância constante

Como apresentado na equação 8 a ANOVA realiza a comparação entre as médias, sendo cada possível fator ou combinação de fatores vista como um tratamento, e as observações amostrais dentro de cada tratamento vistas como provenientes de populações com médias possivelmente diferentes.

Deve-se então identificar a influência ou efeito que cada variável independente proporciona sobre a variável dependente ou resultado, identificando também os efeitos provenientes da interação destas variáveis independentes.

> O objetivo da análise de variância é analisar as diferenças entre as médias aritméticas dos grupos, a partir de uma análise na variação dos dados, entre os grupos. Na realidade, toma-se a variação total e subdivide-se-a em **variação entre os grupos** e a **variação dentro do grupo**, a qual considera-se como um **erro experimental,** mas se a variação ocorrer **entre os grupos** ela é atribuída ao efeito do tratamento recebido. (SOUZA et al., 2002, p. 19)

Segundo Souza et al. (2002) os modelos de análise de variância podem classificados em dois tipos específicos: modelos aleatórios e modelos fixos, porém em ambos a análise de variância leva a uma mesma montagem, e esta submetida aos mesmos procedimentos para resolução do problema. A seguir é possível ver uma descrição destes modelos:

- **Modelo Fixo -** são aqueles em que os k tratamentos representam a totalidade dos tratamentos que interessam, ou seja, as sub-populações determinadas pelos níveis do fator são aquelas de interesse do pesquisador;
- **Modelo Aleatório -** são aqueles em que os k tratamentos representam uma amostra aleatória de tratamentos para que a indução seja conduzida de acordo com uma condição real.

Quando da realização de uma ANOVA uma série de cálculos são necessários, nas obras de Souza et al. (2002); Box, Hunter e Hunter (2005) e Doane e Seward (2008) é possível visualizar as etapas para a realização dos cálculos, lembrando que a ANOVA poderá ser de classificação Simples "*One-way*" ou Dupla "two-way". Para a condução do presente estudo, adota-se uma análise ANOVA

One—Way, para validação das hipóteses levantadas.

3.3.2. Projeto fatorial – DOE 2^k

Os planejamentos fatoriais completos ou completamente cruzados permitem a realização de todas as combinações possíveis dos níveis de fatores existentes, respeitando o intervalo de interesse. Este tipo de planejamento possibilita realizar todas as combinações possíveis das variáveis, de modo a identificar a participação de determinado fator no resultado ou objeto de estudo, confirmando ou descartando a hipótese levantada.

Segundo Box, Hunter e Hunter (2005) um planejamento fatorial somente é possível se for selecionado um número fixo de "níveis" para cada uma das variáveis ou fatores relacionados ao estudo, sendo posteriormente realizadas experiências com todas as possíveis combinações.

Como a variável poderá ser qualitativa ou quantitativa, pode-se, por exemplo, adotar fatores como diferentes temperaturas, ou diferentes concentrações de um aditivo, no caso de fatores quantitativos. Para o caso dos qualitativos pode-se empregar diferentes aditivos, catalisadores, dentre outros.

Existem diferentes modelos de planejamentos fatoriais a ser empregados, como por exemplo, o planejamento fracionado quando o objetivo esta na redução no numero de fatores; e o planejamento balanceado, quando se possuem números iguais de observações para cada combinação de fatores. (DOANE e SEWARD, 2008).

Um caso particular de projeto fatorial é o planejamento fatorial com k fatores e dois níveis, conhecido por planejamento fatorial 2k; sendo neste caso os fatores e os níveis pré determinados.

Trata-se de um modelo de efeitos fixos[6], destinado a estágios iniciais de pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos, pois "como há somente dois níveis para análise de cada fator, assume-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis". (BUTTON, 2012, p.58)

---

[6] **Modelos com Efeitos Fixos –** neste caso os níveis de cada fator são pré-determinados, o que resulta que nossas inferências são validas apenas para os níveis dos fatores especificadas. (BUTTON, 2012, p.58)

> Quando há k fatores, cada um com dois níveis, temos um planejamento fatorial 2^k. Reduzir um fator para que ele tenha dois níveis é uma simplificação útil que diminui a quantidade de dados em um experimento com réplicas, porque a matriz de dados terá menos células. Mesmo um fator contínuo (por exemplo, Pressão) pode ser "dicotomizado" em grupos (Alta e Baixa) grosseiramente iguais dividindo o vetor de dados na mediana. O planejamento 2^k é especialmente útil quando o número de fatores é muito grande. (DOANE e SEWARD, 2008, p.476)

Segundo Box, Hunter e Hunter (2005), os projetos fatoriais tornam-se importantes dadas às vantagens que proporcionam, destacando:

- Eles exigem relativamente poucas corridas por fator estudado;
- A interpretação das observações produzidas pelos projetos, podem em grande parte depender do uso do bom senso, a aritmética elementar, e computação gráfica;
- Quando os fatores são quantitativos, embora incapazes de explorar uma ampla região no espaço de fator, muitas vezes determinam uma direção promissora para novas experiências;
- Os projetos podem ser adequadamente reforçados quando for necessária uma exploração mais minuciosa local, gerando um processo que chamamos de montagem seqüencial.

Como exemplo, apresenta-se a realização de um fatorial 2^3, ou seja, três variáveis de estudos com dois níveis cada, um nível alto (+) e um nível baixo (-), totalizando oito formulações a serem elaboradas, com os leveis codificados. Importante destacar que os experimentos devem realizados de forma aleatória, o que irá resultar em um design fatorial baseado em uma ordem padrão, onde as oito combinações de fatores podem ser representadas geometricamente pelos vértices de um cubo. (FIG.29)

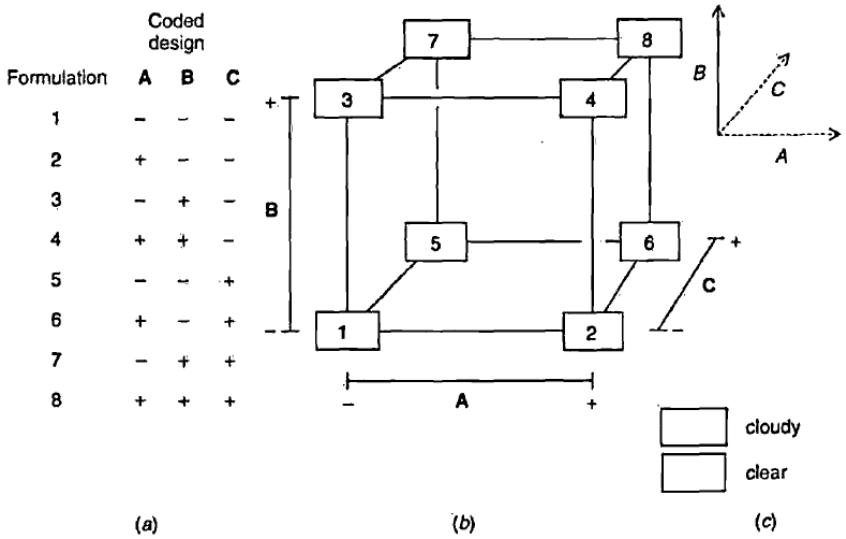


FIGURA 29 - A concepção fatorial 2^3: (a) codificado em ordem padrão, (b) utilizados para estudar os efeitos de três fatores sobre o objeto de estudo: (c) os fatores ativos e inertes.

Fonte: adaptado de Box, Hunter e Hunter (2005)

Imaginando o centro do cubo como sendo a origem de um sistema de coordenadas tridimensional, as oito combinações de fatores podem ser identificados por oito pontos cujas coordenadas são (-1, -1, -1), (1, -1 , -1) .... (+1, +1, +1). A realização destes experimentos visa identificar os efeitos resultantes de cada fator, ou variável sobre o objeto de estudo, assim como, os efeitos causados pela interação dos fatores.

TABELA 8 - Tabela com sinais de + e de - formando os contrastes para estimar os efeitos

Tratamentos	Sinais algébricos para calcular os efeitos no fatorial 2^3							
	I	A	B	AB	C	AC	BC	ABC
(1)	+	-	-	+	-	+	+	-
a	+	+	-	-	-	-	+	+
b	+	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	+	+	-	-	-	-
c	+	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	+	-	-	+	+	-	-
bc	+	-	+	-	+	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: Site UFSC7 (2013)

[7] **Site UFSC –** disponível em: (http://www.inf.ufsc.br%2F~ogliari%2Farquivos%2Ffatoriais2k.ppt&ei=OJtAUePWFZTa8wTI54HwAw&usg=AFQjCNHCeRmG9xDBBtl4P99VKQ0xczcAAQ) acesso: 13/03/2013

> A interação de dois fatores experimentais A e B, denotada por A:B, é a variação da resposta entre os níveis do fator A quando muda o nível do fator B, ou, equivalentemente, a variação da resposta entre os níveis do fator B quando muda o nível do fator A. A relação de dois fatores experimentais A e B na amostra é uma relação fatorial cruzada se níveis do fator A se repetem nas combinações com níveis diferentes do fator B de modo a permitir inferências referentes à interação A:B. Diz-se, então, que o fator A é cruzado com o fator B. (SILVA, 2007, p.349)

Na TAB. 8 é apresentada a distribuição padrão codificada para um planejamento fatorial 2^3 com sinais de + e de – formando assim os contrastes para estimativa dos efeitos. Já na TAB. 9 é possível visualizar os resultados de uma análise fatorial através de software especifico.

TABELA 9 - Quadro de resultados de análise fatorial 2^k

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	7	73,00000000	10,42857143	16,69[1]	0,0003
Error	8	5,00000000	0,62500000		
Corrected Total	15	78,00000000			

R-Square	C.V.	Root MSE	FILLHEIG Mean
0,935897	79,05694	0,79056942	1,00000000

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
CARBONO	1	36,00000000	36,00000000	57,60	0,0001*
PRESSAO	1	20,25000000	20,25000000	32,40	0,0005*
CARBONO*PRESSAO	1	2,25000000	2,25000000	3,60	0,0943
VELOCIDA	1	12,25000000	12,25000000	19,60	0,0022*
CARBONO*VELOCIDA	1	0,25000000	0,25000000	0,40	0,5447
PRESSAO*VELOCIDA	1	1,00000000	1,00000000	1,60	0,2415
CARBON*PRESSA*VELOCI	1	1,00000000	1,00000000	1,60	0,2415

Fonte: Site UFSC (2013)

Na TAB. 10 estão os principais cálculos empregados na realização de um projeto fatorial.

TABELA 10 – Cálculos utilizados em um projeto fatorial

Fator	Equação
Fator F°	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$ ou $F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$ ou $F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Soma dos quadrados total:	$SS_T = \left(\sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} \sum_{k=1}^{n} y_{ijk}^2 \right) - \frac{y_{...}^2}{4.n}$ $DOF = 4n - 1$
Soma de quadrados dos tratamentos	$SS_A = \frac{[ab + a - b - (1)]^2}{n.4}$ $DOF = 1$
Soma de quadrados de blocos	$SS_B = \frac{[ab + b - a - (1)]^2}{n.4}$ $DOF = 1$
Soma de quadrados das Interações	$SS_{AB} = \frac{[ab + (1) - a - b]^2}{n.4}$ $DOF = 1$
Soma de quadrados dos resíduos	$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB}$ $DOF = 4(n-1)$

Fonte: adaptado de Souza et al. (2002)

3.4. Plano de Amostras e Metodologia de Ensaios

Apresenta-se então o plano amostral empregado na validação das hipóteses propostas. Este possibilitará identificar a existência de similaridade entre resultados obtidos através de ensaios no equipamento proposto, frente a resultados obtidos no Equipamento Padrão.

Vale lembrar que para facilitar a comparação entre os equipamentos, o

calorímetro experimental será chamado de “Equipamento proposto”, enquanto que o DSC empregado para comparação será chamado de “Equipamento padrão”.

O estudo comparativo foi dividido em três etapas, sendo em cada uma confrontados resultados referentes às variáveis “Tempo de pico” e Entalpia de reação. Também será incluída a variável “tempo de aquecimento” como variável dependente, nos testes relativos à primeira etapa.

É importante ressaltar, que os valores obtidos e apresentados para o “tempo de pico” e “entalpia de reação” consistem nas médias dos valores encontrados pela repetição genuína das amostras, visando melhorar a precisão das medidas, como visto na FIG.30.

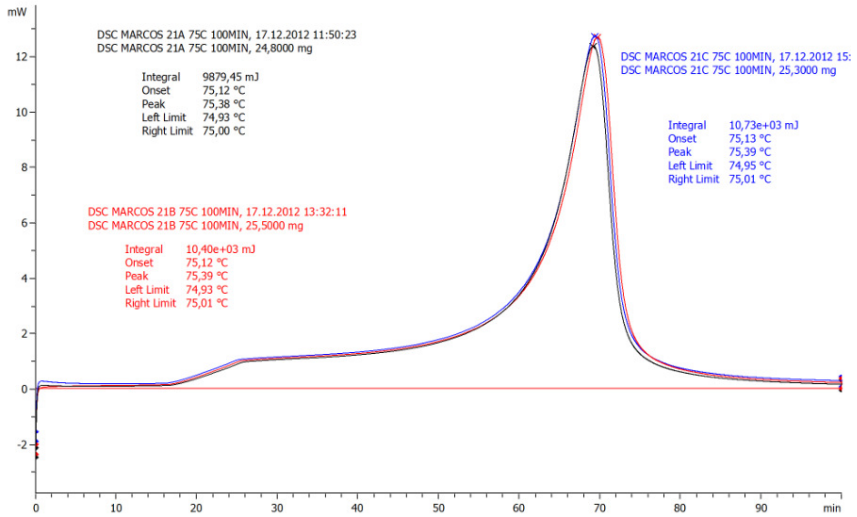


FIGURA 30 - Curvas obtidas na repetição da polimerização de um composto de MMA com Alumina Tri-hidratada - ATH a 85°C

O “Tempo de Pico” refere-se ao tempo em que a amostra leva para atingir a temperatura máxima no decorrer do ensaio, proveniente da exotermia da reação. A “Entalpia de Reação” está relacionada á energia total liberada pela amostra durante o ensaio de polimerização.

Neste caso, ao analisar a variável “Tempo de Pico”, busca-se identificar qual a capacidade de se utilizar o sistema para mensurar a produtividade da reação, haja vista que o tempo está intimamente ligado a produção da empresa.

Em se tratando da variável entalpia, busca-se analisar fatores relacionados às características ou propriedades finais dos produtos obtidos, haja vista sua relação com estas propriedades. Neste caso, para a variável entalpia

emprega-se a unidade caloria gerada por grama de monômero presente na amostra "cal/g"). Considera-se que a energia liberada no decorrer da reação, tem sua origem principalmente nos monômeros presentes no meio reacional.

Segue a descrição resumida das três etapas do ensaio:

- **Etapa 1 –** Realização de um plano amostral visando identificar a existência ou não de correlação entre a variável "Tempo de aquecimento da amostra" frente às variáveis de estudo "Tempo de Pico" e "Entalpia", tendo em vista que ambos os equipamentos apresentam "Tempos de Aquecimento" diferentes;
- **Etapa 2 –** Realização de um Teste Anova – One-Way com propósito de identificar se nas mesmas condições "tempo de ensaio, temperatura e composição" ambos os equipamentos apresentam resultados estatisticamente similares;
- **Etapa 3 –** Realização de um plano fatorial DOE^K, visando através da variação da composição das amostras, temperatura, e tempo de aquecimento, comparar se ambos os equipamentos (proposto e padrão) fornecerão informações similares para tomada de decisão, mesmo respeitando suas diferenças construtivas.

Todos os ensaios foram realizados partindo-se de uma formulação padrão, baseada em uma matriz de metacrilato de metila, com Poli-metacrilato de Metila. Na TAB. 11 é apresentada a formulação base, ou xarope de metacrilato de metila e PMMA obtido pelo processo de *Casting*[8].

TABELA 11 - Composição da formulação base "xarope de MMA"

Material	Composição
Metacrilato de metila – HQ40	100 partes
Poli metacrilato de metila – DHL	20 partes

[8] O Processo de *Casting* consiste em solubilizar o PMMA no Metacrilato de Metila sob aquecimento a uma temperatura de 50°C.

A matriz será isenta da presença de aditivos, de modo a evitar interferências no mecanismo de reação. Porém no decorrer das três etapas de testes outros materiais serão empregados visando alcançar os resultados esperados.

A escolha dos materiais empregados (TAB.12) neste estudo teve por principal motivador a experiência da equipe envolvida, relativa ao trabalho desenvolvido com a produção de adesivos acrílicos e de superfície sólida mineral – SSM[9]. Esta escolha também se justifica pelo fato desta combinação de materiais ser largamente empregada na produção de diversos tipos de compósitos, como Granito Sintético, massas plásticas, adesivos acrílicos, dentre outros.

TABELA 12 - Relação de reagentes e aditivos empregados nas amostras

Material	Fabricante
Metacrilato de metila Top 20	Rudnick
Poli-metacrilato de Metila - DHL	Resarbras
Perkadox – PF MT40 Tert-butil moperóximaleato	Akzo Nobel
Bissulfito de Sódio	Labsynth
Peróxido de Benzoila	Degussa
Alumina ATH – ONIX 2000	Alcoa – Almatis

3.4.1. Etapa 1 – Plano experimental para análise da influência dos diferentes tempos de aquecimento

Ambos os equipamentos (padrão e proposto) apresentam diferença significativa entre os respectivos tempos de aquecimento das amostras, ou seja, o tempo em que as amostras levam para atingir a temperatura de ensaio. Tal fato é justificado pelo emprego de componentes e tecnologias distintas em sua construção.

[9] Segundo a ASSM a superfície sólida é um composto de minerais naturais e polímeros acrílicos puros, desenvolvidos com objetivo de substituir a pedra natural, sendo usados em interiores comerciais, cozinhas, banheiros, restaurantes, laboratórios e hospitais. Disponível: (http://www.assm.com.br/oque.html), acesso: 11/06/2013

O equipamento padrão “DSC” foi construído empregando tecnologia de ponta, visando garantir a maior precisão possível. Já a construção do equipamento proposto está focada na obtenção de um equipamento de “baixo custo”, que possibilite obter resultados confiáveis, porém que não requeira uma precisão tão elevada.

TABELA 13 - Composição da formulação base para etapa 1

Material	Composição
Xarope de MMA	100 partes
Alumina ATH 333	45 partes
Peróxido de benzoila - BPO	1,1 parte
Temperatura de Ensaio	85° C
N° de Repetições	03

Para levantar e quantificar esta diferença preliminarmente foram executadas três repetições de um mesmo tratamento, em ambos os equipamentos, empregando a composição apresentada na TAB. 13. Teve-se por propósito identificar os tempos médios que cada equipamento levava para aquecer a amostra até a temperatura de ensaio.

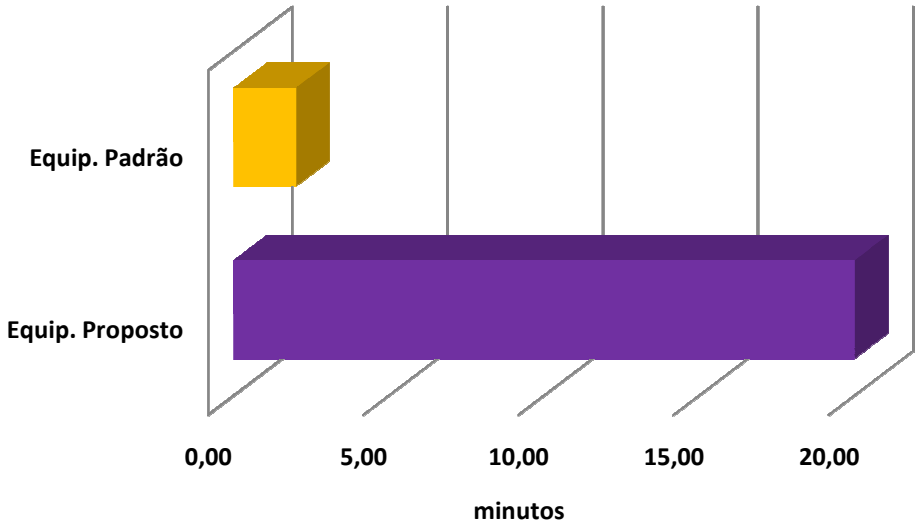


FIGURA 31 - Tempo médio em minutos para aquecimento das amostras a temperatura de ensaio

No caso dos ensaios realizados no equipamento padrão, as amostras apresentaram um tempo médio de aquecimento de 2 minutos, enquanto que no equipamento proposto, o tempo de aquecimento médio foi de 20 minutos, como visto na FIG.31.

Trata-se de um tempo 10 vezes maior no caso do equipamento proposto. Tal resultado poderia ser minimizado pela troca do sistema de aquecimento empregado, porém no decorrer de seu desenvolvimento optou-se por simular um comportamento similar ao apresentado pelos equipamentos utilizados na linha de produção das empresas. Haja vista, que nenhum destes equipamentos (moldes, reatores, tanques de mistura e estufas) consegue aquecer o produto em um intervalo de tempo tão curto.

Frente à grande diferença existente entre os tempos de aquecimento entre os equipamentos, um plano amostral foi empregado com propósito de identificar se este "Tempo de aquecimento" exerce influência significativa nas variáveis "Entalpia de Reação" e "Tempo de Pico" para testes de polimerização por iniciação térmica e por oxi-redução.

TABELA 14 - Composição da formulação base para etapa 1

Material	Composição Iniciação Térmica	Composição Oxi-redução
Xarope de MMA	100 partes	100 partes
Alumina ATH 333	45 partes	45 partes
Iniciador	1,1 parte	1,4 parte
Acelerador	----------	0,6 partes
Temperatura de Ensaio	85° C	85° C
N° de Repetições	03	03

Na TAB.14 é possível visualizar a composição das amostras empregadas nos testes em sistemas de polimerização por iniciação térmica, na qual o iniciador será o Peróxido de benzoila a 50%.

Encontra-se também na TAB. 14 a composição das amostras empregadas nos testes de polimerização via oxi-redução, sendo neste caso

empregado o peróxido de terc-butil maleato (Perkadox PF-MT40) como iniciador, e uma solução aquosa de bissulfito de sódio a 34%, como acelerador no sistema.

TABELA 15 – Condições empregadas nos testes para análise da influência do tempo de aquecimento sobre as variáveis Entalpia e Tempo de pico em sistemas de polimerização por iniciação térmica

Amostra	Temperatura do Ensaio °C	Tempo para Aquecimento (minutos)	Tempo após aquecimento para reação (minutos)	Repetições
A	85	5	60	03
B	85	12	60	03
C	85	21	60	03
D	85	30	60	03

No caso dos testes baseados na iniciação térmica, os tempos de aquecimento das amostras serão de 5, 12, 21 e 30 minutos respectivamente, estando às condições de ensaio descritas na TAB.15.

TABELA 16 - Condições empregadas nos testes para análise da influência do tempo de aquecimento sobre as variáveis Entalpia e Tempo de pico em sistemas de polimerização por oxi-redução

Amostra	Temperatura do Ensaio °C	Tempo médio para Aquecimento (minutos)	Tempo após aquecimento para reação (minutos)	Repetições
A	85	2,10	60	03
B	85	9,20	60	03
C	85	16,40	60	03

Em relação os testes baseados no sistema de oxi-redução, adotar-se-á os tempos de 2, 9 e 16 minutos como apresentado na TAB. 16. Lembra-se que em ambos os casos foram realizadas 03 repetições de cada tratamento, de modo a aumentar a confiabilidade dos resultados.

TABELA 17 - Ordem de realização dos testes de variação do tempo de aquecimento para os sistemas de iniciação térmica e oxi-redução

Ordem	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Amostras Iniciação Térmica	B1	A2	D2	B3	A1	D1	C1	B2	C3	A3	C2	D3
Amostras Oxi-redução	C1	B2	A1	B3	A2	C3	C2	A3	B1	----	----	----

Os ensaios em ambos os casos serão realizados de forma aleatória, visando assegurar a independência estatística, como apresentado na TAB. 17.

3.4.2. Etapa 2 - Plano experimental para análise comparativa sob condições identicas - ANOVA

Após verificar a existência ou não de influência do "Tempo de Aquecimento da Amostra", sobre as variáveis "Entalpia de Reação" e "Tempo de Pico". Buscar-se-á identificar por meio de uma análise de variância ANOVA *One – Way,* se o equipamento proposto é capaz de gerar resultados similares aos resultados obtidos empregando o equipamento padrão.

TABELA 18 - Composição da formulação para teste ANOVA nos ensaios de polimerização via iniciação térmica e de iniciação por oxi-redução

Material	**Composição Iniciação Térmica**	**Composição Oxi-redução**
Xarope de MMA	100 partes	100 partes
Alumina ATH 333	45 partes	45 partes
Iniciador	0,7 partes	1,4 partes
Acelerador	-----	0,6 partes
Temperatura de Ensaio	85° C	85° C
Tempo para Aquecimento	20 minutos	16 minutos
N° de Repetições	04	04

Nos testes em sistemas de polimerização por iniciação térmica o iniciador será o Peróxido de benzoila a 50%. Já nos testes de oxi-redução foi empregado o peróxido de terc-butil maleato (Perkadox PF-MT40) como iniciador, e uma solução aquosa de bissulfito de sódio a 34%, como acelerador no sistema.

Em ambos os equipamentos empregou-se um único tratamento, apresentado na TAB. 18, com 04 repetições, sendo mantidos os mesmos tempos de aquecimento em cada caso.

TABELA 19 - Ordem de realização das amostras para os testes ANOVA One-way para os sistemas de iniciação térmica e oxi-redução

Ordem	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Iniciação térmica	A3	B1	B4	A1	B2	A4	A2	B3
Oxi-redução	B2	A1	A3	B4	A2	B1	B3	A4

As amostras testadas no equipamento proposto pertencem ao Grupo A, e as amostras do equipamento padrão pertencem ao Grupo B conforme TAB.19.

3.4.3. Etapa 3 - Plano experimental para análise comparativa dos equipamentos sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2^K

Esta parte tem por objetivo analisar se o equipamento proposto será capaz de identificar e fornecer informações coerentes quanto às influências decorrentes da variação na composição das amostras, frente aos resultados apresentados pelo equipamento padrão. Neste caso, serão respeitadas as peculiaridades construtivas de cada equipamento.

Para tal propósito realizar-se-ão dois projetos fatoriais 2^3 com ponto central, onde serão adotadas três variáveis independentes: a concentração do iniciador; a concentração da carga de reforço, e a temperatura de ensaio, como representado na FIG. 32. Todos os tratamentos (variações) empregados partirão da receita base (Xarope de MMA) apresentada na TAB.11.

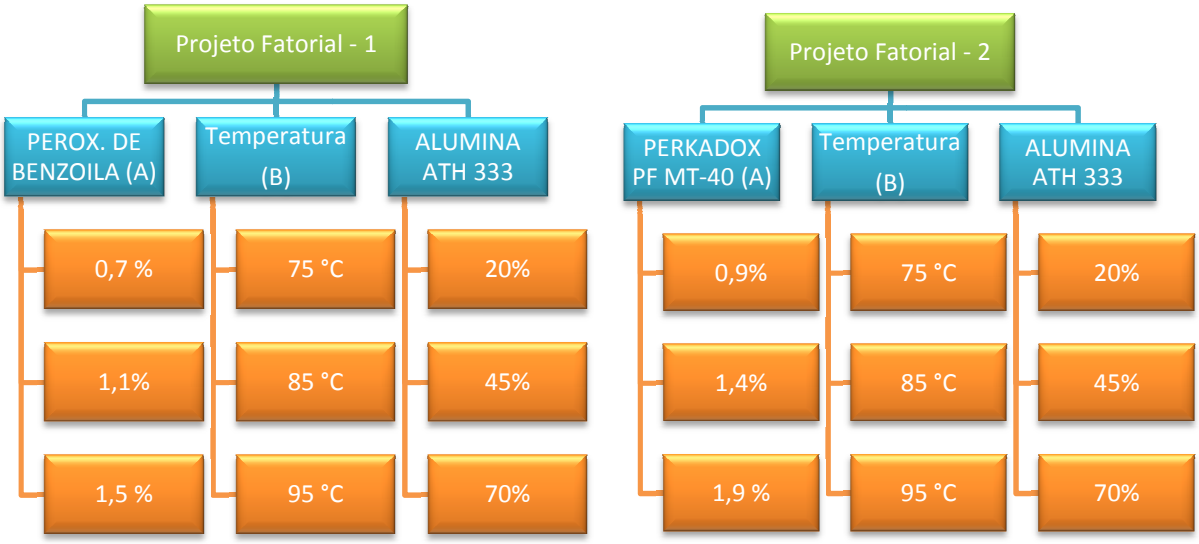


FIGURA 32 – Principais variáveis a serem analisadas nos projetos fatoriais da etapa 3 – Projeto 1: Fatorial empregando Peróxido de benzoila – 50%; Projeto 2: Fatorial empregando o Tert-butil peroxi-maleato

A escolha das variáveis independentes esta relacionada à ligação que possuem com as variáveis "Tempo de Pico" e "Entalpia de Reação", sendo primeiramente realizado um projeto 2^3 com Peróxido de Benzoila a 50% (BPO-50), denominado "Projeto 1".

Na segunda parte, realizou-se um fatorial 2^3, porém com o peróxido de terc-butil maleato (Perkadox PF-MT40) "Projeto 2". A escolha pelo uso do fatorial 2^3 com ponto central vem a ser interessante por mensurar o erro estatístico dos experimentos, com maior segurança.

3.4.3.1. Projeto fatorial para análise comparativa em sistemas de polimerização por iniciação térmica

No Projeto Fatorial 1 o processo de polimerização é unicamente térmico sendo empregado as variáveis independentes: Peróxido de benzoila a 50% (BPO-50); a Alumina tri-hidratada (ATH) e a Temperatura de ensaio. (FIG.32 e TAB.20)

TABELA 20 – Codificação das variáveis do projeto experimental para iniciação térmica

Variável	Cod.	(-)	0	(+)
Peróxido. de benzoila 50 (%)	A	0,7	1,1	1,5
Alumina ATH 333 (%)	B	20	45	70
Temperatura °C	C	75	85	95

Através da TAB. 21 é possível visualizar o plano experimental codificado para o projeto com BPO-50, que terá um total de 28 amostras, havendo quatro para o ponto central, e as demais para o fatorial com três repetições para cada tratamento.

TABELA 21 – Projeto Fatorial codificado para iniciação térmica

Amostra	Temperatura	Carga	BPO - 50	Quant. Amostras	
2.1	-	-	-	3 x	FATORIAL
2.2	+	-	-	3 x	
2.3	-	+	-	3 x	
2.4	+	+	-	3 x	
2.5	-	-	+	3 x	
2.6	+	-	+	3 x	
2.7	-	+	+	3 x	
2.8	+	+	+	3 x	
2.9	0	0	0	1 x	CENTRAL
2.10	0	0	0	1 x	
2.11	0	0	0	1 x	
2.12	0	0	0	1 x	
TOTAL				**28**	**AMOSTRAS**

As amostras foram testadas de forma aleatória ao longo de quatro dias, como descrito na TAB. 22. A aleatoriedade visa assegurar a independência estatística do experimento.

TABELA 22 - Ordem aleatória das amostras para Projeto fatorial com BPO-50

Ordem	1	2	3	4	5	6	7
Dia 01	24-C	29	26-C	25-A	21-C	28-C	21-B
Dia 02	25-B	26-B	22-B	23-C	23-B	210	21-A
Dia 03	23-A	26-A	24-A	24-B	212	27-C	211
Dia 04	27-B	27-A	22-A	28-B	28-A	25-C	22-C

3.4.3.2. Projeto fatorial para análise em sistemas de polimerização por oxi-redução

No projeto fatorial 2, será também realizado um fatorial 2^3, porém, com a substituição do Peróxido de Benzoila (BPO-50) pelo peróxido de terc-butil maleato (Perkadox PF MT- 40).

Trata-se de uma reação de polimerização auto-catalizada, por meio de um mecanismo de oxi-redução, empregando como redutor 0,6% de uma solução de bi-sulfito de sódio a 34%.

O bissulfito de sódio, quando em meio aquoso irá gerar o ácido sulforoso responsável por romper as ligações do Perkadox, por mecanismo de homólise induzida.

TABELA 23 – codificação das variáveis do projeto experimental c/ peróxido de terc-butil maleato

Variável	Cod.	(-)	0	(+)
Peróxido de terc-butil maleato – (%)	A	0,9	1,4	1,9
Alumina ATH 333 (%)	B	20	45	70
Temperatura	C	75	85	95

Na TAB. 23 e FIG. 32 são apresentados os pontos mínimos, máximos e centrais empregados no projeto fatorial com o Perkadox, tendo como variáveis a concentração do Perkadox, a concentração da Alumina e a Temperatura do ensaio.

TABELA 24 – Projeto Fatorial codificado para Amostras com peróxido de terc-butil maleato

Amostra Perkadox	Temperatura	Carga	Iniciador	Quant. Amostras	
2.13	-	-	-	3 x	FATORIAL
2.14	+	-	-	3 x	
2.15	-	+	-	3 x	
2.16	+	+	-	3 x	
2.17	-	-	+	3 x	
2.18	+	-	+	3 x	
2.19	-	+	+	3 x	
2.20	+	+	+	3 x	
2.21	0	0	0	1 x	CENTRAL
2.22	0	0	0	1 x	
2.23	0	0	0	1 x	
2.24	0	0	0	1 x	

O projeto 2 possui um total de 28 amostras (TAB. 24) realizadas no decorrer de 04 dias, de forma aleatória visando assegurar a independência estatística do experimento, como descrito na TAB. 25.

TABELA 25 - Ordem aleatória das amostras para projeto fatorial com peróxido de terc-butil maleato

Ordem	1	2	3	4	5	6	7
Dia 01	24-C	24-B	27-A	210	28-C	22-B	211
Dia 02	23-A	28-A	25-C	22-A	21-C	212	23-B
Dia 03	22-C	29	25-A	28-B	27-B	21-B	25-B
Dia 04	26-C	26-B	23-C	26-A	27-C	24-A	21-A

4. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO POR INICIAÇÃO TÉRMICA

4.1. Influência dos diferentes tempos de aquecimento na entalpia e no tempo de pico para testes de polimerização por iniciação térmica

A primeira parte consiste na realização de três testes "teste de correlação – teste ANOVA e projeto fatorial" em um conjunto de amostras polimerizadas baseando-se em um sistema de polimerização iniciado termicamente pela homólise do peróxido de benzoila – BPO. (FIG.33)

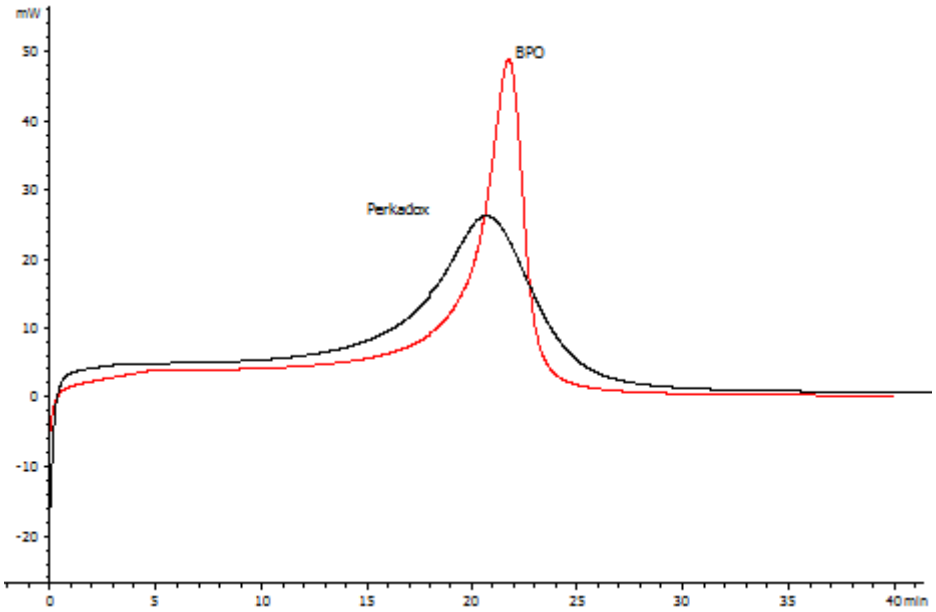


FIGURA 33 - Curvas de polimerização de amostra polimerizada com peróxido de benzoila a 85°C (iniciação térmica) e curva da amostra polimerizada com peróxido de terc-butil maleato a 85°C (iniciação por oxi-redução)

Neste sistema, segundo Pryor (1970) a temperatura tem por finalidade fornecer a energia necessária, para que possa haver a cisão homolítica uni-molecular das moléculas do iniciador. Neste caso o iniciador empregado é peróxido de benzoila, um peróxido diacilico largamente utilizado, qual apresenta uma velocidade de desaparecimento de primeira ordem.

Este tipo de iniciador tende a sofrer dois diferentes mecanismos de decomposição, quando da sua iniciação térmica, primeiramente a cisão uni-molecular de sua ligação peroxidica, e também um processo de decomposição bi-molecular denominado decomposição induzida no qual radicais tendem a atacar o peróxido provocando sua decomposição.

4.1.1. Influência do intervalo de aquecimento sob a entalpia de reação para testes de polimerização por iniciação térmica

A velocidade da reação de polimerização esta diretamente ligada a fatores como temperatura do meio, fluxo de calor no sistema, concentração de iniciador e monômero, assim como com as respectivas constantes de cada etapa do mecanismo cinético.

Assim, tanto a temperatura, quanto o fluxo de calor decorrido durante a troca térmica do meio, terão uma forte influência sobre as respectivas constantes de iniciação, propagação, terminação e transferência. É possível expressar a velocidade de polimerização através da seguinte expressão:

$$R_p = \left[\frac{k_p \,.k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}}\right].(2.\mathcal{F}.[I])^{1/2}.[M] \qquad \text{(Eq.9)}$$

Pela expressão apresentada por Rempp e Merril (1991) identifica-se que a velocidade de polimerização é determinada pela relação entre as etapas de propagação e iniciação frente à terminação das cadeias. Assim aumentando-se a temperatura no meio, ou seja, o fluxo de calor, a tendência é aumentar a velocidade da reação (R_p).

A utilização de diferentes taxas de aquecimento levará a amostra a diferentes caminhos na reação, possibilitando variar as taxas de polimerização. Na análise em questão adotaram-se os intervalos de 5, 12, 21 e 30 minutos para aquecer as amostras a temperatura de 85°C, como descrito na TAB. 26.

Pelos valores presentes é possível identificar dois prováveis resultados quanto às variáveis “entalpia de reação” e “tempo de pico”.

TABELA 26 – Entalpias obtidas na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C conforme variação no tempo de aquecimento da amostra

AMOSTRA	ENTALPIA MÉDIA - DSC (cal/g)	TEMPO DE AQUECIMENTO MÉDIO (min)
A	123,45	5,3
B	124,62	12,33
C	125,80	21,28
D	122,53	30,05

Em relação à entalpia de reação, pode-se constatar através da realização de uma análise de regressão que esta variável não está diretamente relacionada ao tempo de aquecimento da amostra. Tal resultado se aplica em casos de polimerizações térmicas com BPO (TAB. 27), dado o elevado *P-valor* (0,827) obtido. Para a realização desta análise foi empregado o software Minitab-15.

TABELA 27 – Análise de regressão "Entalpia vs Tempo de aquecimento da amostra" na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C

```
The regression equation is
ENTALPIA DSC = 124 - 0,0229 Tempo Aquec

Predictor        Coef   SE Coef      T      P
Constant      124,494     1,805  68,98  0,000
Tempo Aquec  -0,02287   0,09228  -0,25  0,827

S = 1,71284   R-Sq = 3,0%   R-Sq(adj) = 0,0%

Analysis of Variance

Source          DF      SS      MS      F      P
Regression       1   0,180   0,180   0,06  0,827
Residual Error   2   5,868   2,934
Total            3   6,048
```

A redução no tempo de aquecimento tende a aumentar as constantes de cada etapa (k_d e k_e), com subseqüente aumento na taxa de polimerização R_p. A taxa de terminação k_t também sofrerá um aumento, com significativa queda no momento em que a reação atingir o ponto de gel (concentração critica).

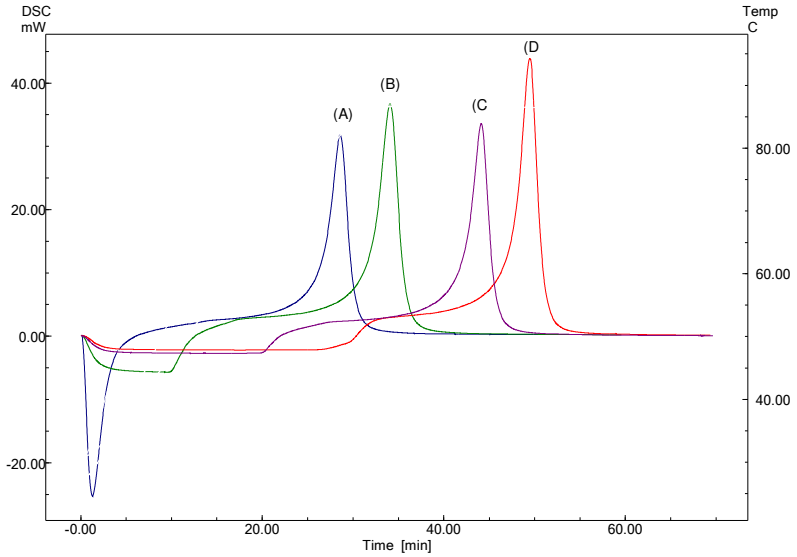


FIGURA 34 - Curvas de DSC da reação de polimerização por iniciação térmica de amostras de compostos de MMA-ATH com BPO a 85°C do teste de correlação (etapa-1)

Assim ao reduzir o tempo de aquecimento à reação irá se deslocar para a direita da curva, como se vê na FIG. 33, dado ao fato de se gerar um maior número de radicais já no inicio da reação, possibilitando aumentar a taxa de conversão média, influenciando diretamente no efeito de auto-aceleração.

Neste caso a concentração crítica de monômeros para atingir o ponto de gel irá aumentar, reduzindo o pico de energia no ponto máximo. Apesar do aumento obtido na taxa de conversão dos tempos iniciais, esta não influencia significativamente o grau de conversão final obtido.

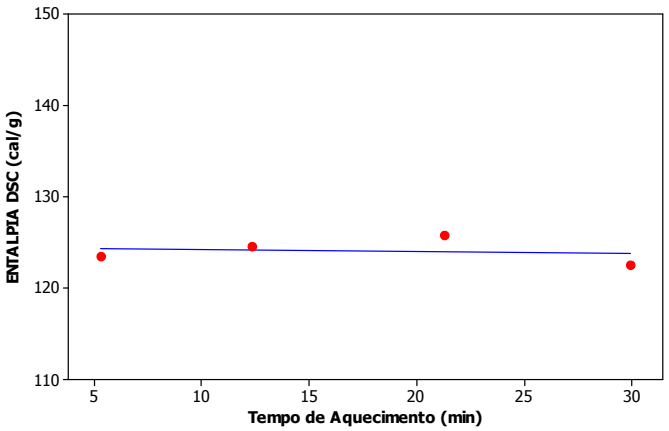


FIGURA 35 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e a entalpia de reação para polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com BPO a 85°C

Deste modo não ocorrerá alteração representativa no grau de conversão obtido (FIG.34), não sendo possível visualizar uma correlação significativa nos intervalos de tempo de 5 a 20 minutos.

Mesmo sendo vista uma tendência positiva entre os intervalos de 05 a 21 minutos, esta não pode ser considerada como significativa para a elevação da entalpia. Haja vista que o aumento proporcionado à entalpia foi somente de 2,02%, valor este menor do que o erro atribuído ao ensaio.

4.1.2. Inlfluência do intervalo de aquecimento e tempo de pico para testes de polimerização por iniciação térmica

Como se pode ver a temperatura tem impacto direto sobre a velocidade de reação, e esta encontra-se intimamente ligada ao tempo necessário para que os monômeros sejam consumidos.

Com a redução no intervalo de aquecimento, aumenta-se a temperatura média do meio, obtendo maiores taxas de polimerização já nos tempos iniciais, levando assim a ocorrer à reação em um menor intervalo de tempo.

TABELA 28 – Tempos decorridos para os picos obtidos conforme variação no tempo de aquecimento da amostra – na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C

AMOSTRA	TEMPO PICO MÉDIO (min)	TEMPO DE AQUECIMENTO MÉDIO (min)
A	29,15	5,30
B	33,81	12,33
C	44,13	21,28
D	48,83	30,05

Tal fato pode ser identificado através da análise dos resultados obtidos contidos na TAB. 28. Neste caso, ao reduzir o tempo de aquecimento de 30 minutos para 5,3 minutos, os tempos de pico apresentaram uma redução 40,3% no tempo de pico, e conseqüentemente no tempo de reação.

Existe uma forte ligação entre a temperatura e as constantes de velocidade individuais que obedecem a uma relação de tipo Arrhenius (Eq. 10), onde k_p é a constante de polimerização, A_p é o fator de entropia e E_p é a energia de ativação da reação. (REMPP e MERRILL, 1991)

$$k_p = A_p . e^{-E_p/RT} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Deste modo, a velocidade total da reação R_p (Eq.11) de polimerização está diretamente relacionada à temperatura do meio, e conseqüentemente a influência que esta exerce sobre as diferentes constantes de velocidade presentes (k_p, K_d, k_t). (REMPP e MERRILL, 1991)

$$R_p = k_p . \left(\frac{2.k_d.\mathcal{F}}{k_t}\right)^{1/2} . [I]^{1/2} . [M] \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Haja vista que a temperatura será responsável pelo fornecimento da energia necessária a condução da reação, atuando sobre as quatro respectivas energias de ativação existentes, E_r – Energia de Ativação da reação; E_p – Energia de ativação da propagação; E_t – Energia de ativação da terminação; E_d – energia para decomposição homolítica do iniciador. (REMPP e MERRILL, 1991)

$$E_r = E_p + \frac{E_d - E_t}{2} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

Segundo Rempp e Merrill (1991) os valores de E_p são da ordem de 5 a 10 kcal/mol, enquanto que as energias necessárias para a decomposição do iniciador são de aproximadamente 30 a 40 kcal/mol. Já no caso da energia de terminação E_t gira em torno de 2 a 5 kcal/mol. Através da Eq. 12 é possível concluir que a Energia requerida pela reação E_R é de aproximadamente 20 kcal/mol.

Tal justificativa vem a ser reforçada através da realização de um teste de correlação, qual é apresentado na TAB. 29. Esta demonstra a existência de uma forte relação entre o tempo de pico e o tempo necessário para condução da reação.

TABELA 29 – Análise de regressão: Tempo de Pico vs Tempo de aquecimento – na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C

```
The regression equation is
TEMPO PICO DSC = 24,6 + 0,838 Tempo Aquec

Predictor        Coef   SE Coef      T      P
Constant       24,552     1,649  14,89  0,004
Tempo Aquec   0,83810   0,08431   9,94  0,010

S = 1,56493   R-Sq = 98,0%   R-Sq(adj) = 97,0%

Analysis of Variance

Source          DF      SS      MS      F      P
Regression       1  242,00  242,00  98,82  0,010
Residual Error   2    4,90    2,45
Total            3  246,90
```

Assim, ao elevar a temperatura média da reação, é possível obter um aumento na velocidade da polimerização, resultando em uma correlação negativa, como visto na FIG.35.

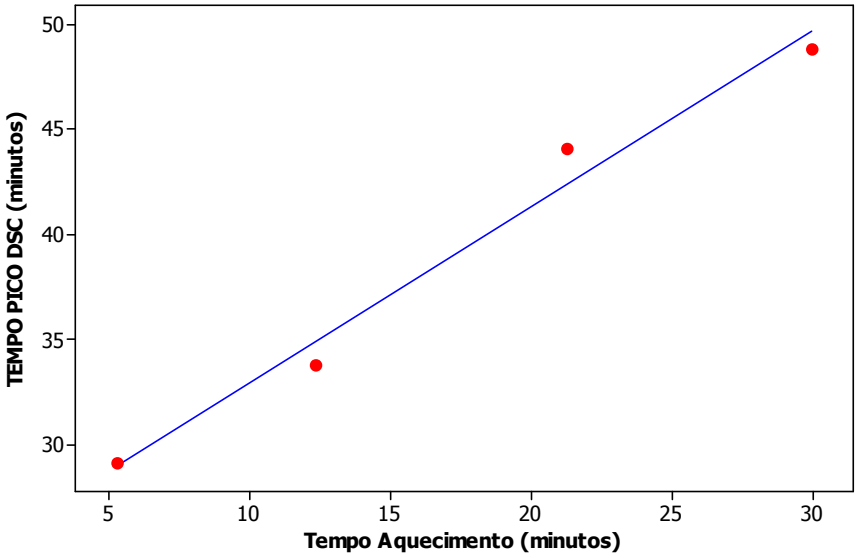


FIGURA 36 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e o tempo de pico da reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C.

Ao reduzir o intervalo de aquecimento, aumenta-se o fluxo de calor e portanto aumenta-se a velocidade, haja vista que a energia requerida E_R será obtida em menor tempo. A obtenção de maior taxa de polimerização já nos tempos iniciais,

repercute sobre o tempo necessário para que se possam converter os monômeros presentes. (FIG.36)

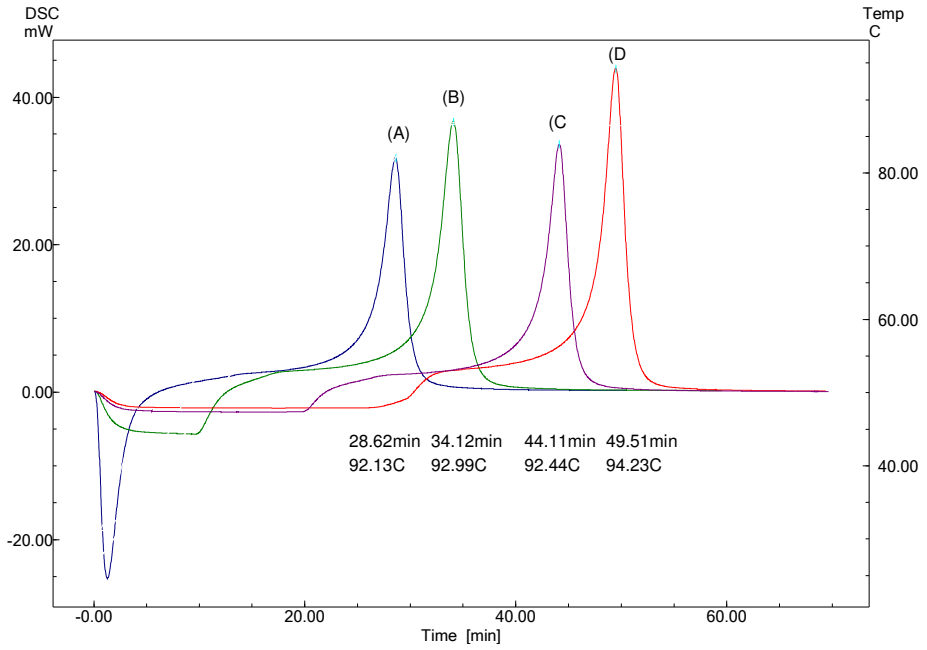


FIGURA 37 - Curvas de DSC da reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla para o teste de correlação (etapa-1) das variáveis "Intervalo para aquecimento da amostra e tempo de pico"

4.2. Análise ANOVA dos resultados obtidos via polimerização por iniciação térmica

4.2.1. Análise ANOVA das entalpias de reação para testes de polimerização por iniciação térmica

Na etapa anterior pode-se identificar a existência de correlação negativa entre a variável "Tempo de Pico" e o "Tempo de aquecimento da amostra", assim como inexistência de correlação entre a "Entalpia de reação" e o "Tempo de aquecimento".

Na etapa 2 busca-se averiguar se ambos os equipamentos (Proposto e Padrão) fornecem valores estatisticamente idênticos, quando da realização de ensaios sobre as mesmas condições, estando a composição e os parâmetros dos ensaios descritos na TAB. 30.

TABELA 30 - Entalpias de reação obtidas pela reação de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C das amostras do teste ANOVA

AMOSTRA	ENTALPIA Padrão (cal/g)	ENTALPIA Proposto (cal/g)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Padrão (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Proposto (min)
01	124,00	128,00	21,20	20,50
02	123,65	124,64	21,28	21,60
03	127,96	131,11	21,00	20,85
04	126,90	126,40	21,70	21,30
Média (min.)	**125,62**	**127,53**	**21,29**	**21,06**
CVP (%)	**1,70**	**2,16**		

As amostras provenientes do equipamento padrão apresentaram uma entalpia média de 125,62 cal/g, enquanto que no equipamento proposto obteve-se uma média de 127,57 cal/g. Trata-se de uma variação de 1,55% entre os resultados, a qual pode ser vista através da FIG.37 e TAB. 30.

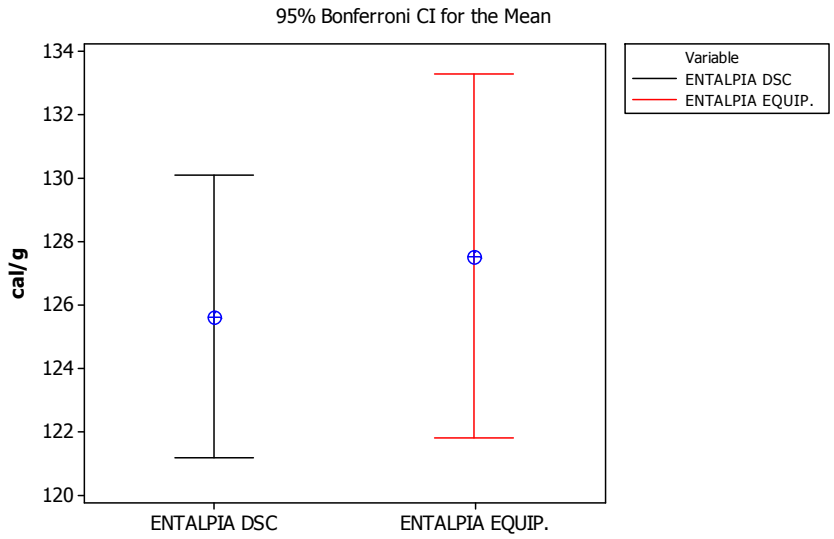


FIGURA 38 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC) do teste ANOVA

Percebe-se então que os ensaios realizados no equipamento padrão apresentaram uma variação de 1,70%. Ao projetar uma curva normal dos resultados

obtidos nos dois equipamentos, identifica-se no caso do equipamento padrão a formação de uma curva com curtose mais alongada do tipo Leptocúrtica. (FIG.38)

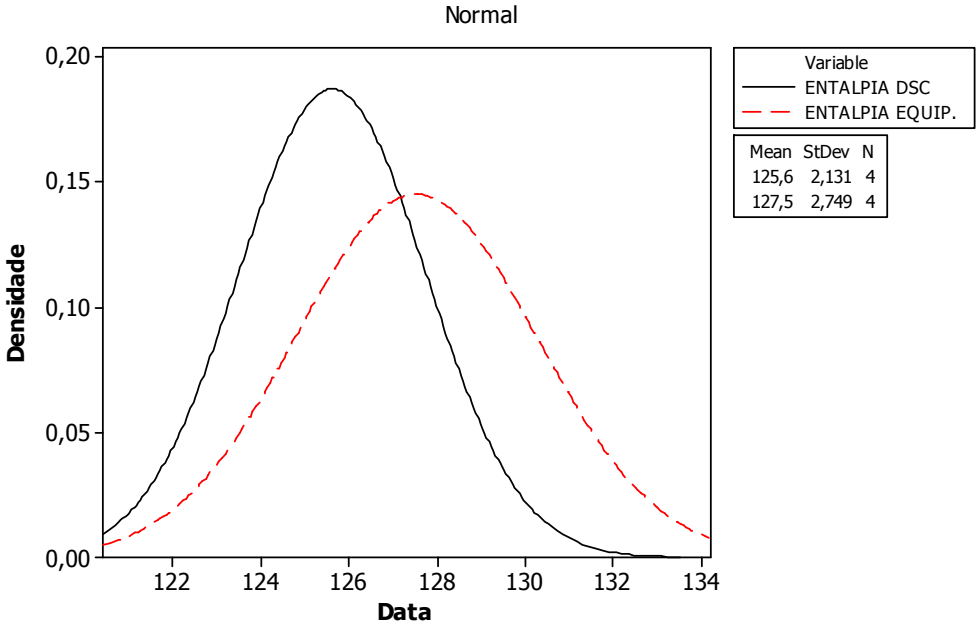


FIGURA 39 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoíla a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.) do teste ANOVA

A entalpia total da reação poderá apresentar uma pequena variação nos valores, resultante de diferenças entre os sensores empregados, tamanho da amostra, tipo de resistência, fluxo de calor, e do próprio software empregado. Porém mesmo empregando diferentes equipamentos, ambos foram capazes de chegar a resultados aproximados.

Quanto à curva referente aos resultados dos ensaios realizados no equipamento proposto, esta apresentou uma curtose normal do tipo mesocúrtica, com uma variação de 2,16%, demonstrando haver uma maior variação nos ensaios do equipamento proposto.

Ao empregar a mesma condição de ensaio em ambos os equipamentos, é possível evidenciar a existência de similaridade em seus resultados. Ao realizar um ANOVA One-way (TAB.31), pode-se constatar que estatisticamente, não existe diferença significativa entre os ensaios de polimerização realizados em ambos os equipamentos.

TABELA 31 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85°C realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão

```
Source  DF      SS    MS     F      P
Factor   1    7,30  7,30  1,21  0,314
Error    6   36,29  6,05
Total    7   43,58

S = 2,459   R-Sq = 16,74%   R-Sq(adj) = 2,87%

                                    Individual 95% CIs For Mean Based on
                                    Pooled StDev
Level            N   Mean   StDev  -------+---------+---------+---------+-
ENTALPIA DSC     4  125,63   2,13  (--------------*--------------)
ENTALPIA EQUIP.  4  127,54   2,75            (--------------*--------------)
                                    -------+---------+---------+---------+--
                                       124,0     126,0     128,0     130,0

Pooled StDev = 2,46

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 95,00%

ENTALPIA DSC subtracted from:

                 Lower  Center  Upper
ENTALPIA EQUIP. -2,345   1,910  6,165

                ----+---------+---------+---------+-----
ENTALPIA EQUIP.        (-------------*--------------)
                ----+---------+---------+---------+-----
                 -3,0       0,0       3,0       6,0
```

O elevado *P-valor* (0,314) apresentado na TAB. 31 demonstra que a variabilidade existente entre os ensaios está mais relacionada ao erro experimental, do que aos diferentes equipamentos empregados. Não somente o ANOVA confirma tal resultado, como também o teste de Tukey também presente.

4.2.2. Análise ANOVA dos tempos de pico para testes de polimerização por iniciação térmica

Nesta parte são apresentados os resultados referentes à Análise de Variância dos Tempos de Picos obtidos nos testes realizados em ambos os equipamentos, sendo estes descritos na TAB. 32.

Em relação aos ensaios realizados no equipamento proposto, obteve-se um tempo médio de pico de 35,53 minutos, enquanto que no equipamento padrão, o tempo de pico médio foi de 45,49 minutos.

TABELA 32 – Tempos de pico obtidos na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85°C das amostras do teste ANOVA

AMOSTRA	TEMPO PICO Padrão (min)	TEMPO DE PICO Proposto (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Padrão (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Proposto (min)
01	46,93	34,80	21,20	20,50
02	44,13	35,50	21,28	21,60
03	44,14	35,10	21,00	20,85
04	46,76	36,70	21,70	21,30
Média (min.)	**45,49**	**35,53**	**21,30**	**21,06**
CVP (%)	**3,44**	**2,35**		

Trata-se de uma redução de 21,89% no tempo médio do equipamento proposto, demonstrando uma significativa diferença entre ambos. Não somente os tempos foram menores no equipamento padrão, como também a sua variabilidade apresentou um percentual de 2,35%.

Esta diferença pode ser constatada estatisticamente pela realização do ANOVA sobe o tempo de pico, empregando um grau de confiança de 95%, e também pela realização do teste de Tukey, ambos contidos na TAB.31.

Tal resultado pode ser atribuído a diversos fatores, haja vista que a eficiência de um ensaio calorimétrico está condicionada a influência de diversas variáveis, podendo estas serem classificadas em dois grupos (TAB.32), segundo descreve Canevarolo Jr. (2004).

TABELA 33 – Análise ANOVA One-way entre os tempos de pico obtidos pela polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão

```
Source  DF      SS      MS       F      P
Factor   1  198,60  198,60  126,15  0,000
Error    6    9,45    1,57
Total    7  208,05

S = 1,255   R-Sq = 95,46%   R-Sq(adj) = 94,70%

Level                  N    Mean  StDev
TEMPO PICO DSC         4  45,490  1,566
TEMPO DE PICO EQUIP.   4  35,525  0,834

                       Individual 95% CIs For Mean Based on
                       Pooled StDev
Level                  ---+---------+---------+---------+------
TEMPO PICO DSC                                   (---*---)
TEMPO DE PICO EQUIP.   (----*---)
                       ---+---------+---------+---------+------
                       35,0      38,5      42,0      45,5

Pooled StDev = 1,255

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 95,00%

TEMPO PICO DSC subtracted from:

                         Lower   Center   Upper
TEMPO DE PICO EQUIP.   -12,136  -9,965  -7,794

                          +---------+---------+---------+---------
TEMPO DE PICO EQUIP.      (----*-----)
                          +---------+---------+---------+---------
                       -12,0      -8,0      -4,0       0,0
```

Torna-se importante considerar as diferenças construtivas apresentadas pelo equipamento proposto frente ao equipamento padrão, estas justificadas pelo objetivo que permeia a construção de cada equipamento. Dentre as principais destacam-se a quantidade de amostra utilizada, a forma e dimensão do forno, o material do porta-amostra e a localização do termopar na amostra.

Em relação à quantidade de amostra utilizada nos equipamentos, no equipamento padrão emprega-se amostras com massa aproximada de 50 mg, enquanto no equipamento proposto as amostras são de aproximadamente 2,5 g, um valor 50 vezes maior. Neste caso, quantidades maiores de amostra levam a uma geração maior de calor no decorrer da reação, acelerando-a, caso não haja refrigeração suficiente.

TABELA 34 - Fatores que afetam as curvas de um ensaio de DSC

Fatores instrumentais	Características da amostra
Tipo de amostra	Tamanho da partícula
Forma e dimensão do forno	Condutividade térmica
Material do porta-amostra	Capacidade calorífica
Geometria do porta-amostra	Densidade de empacotamento
Características da junção do termopar	Contração da amostra
Velocidade de aquecimento	Quantidade de amostra
Velocidade do instrumento de medida	Presença de diluente
Localização do termopar na amostra	Grau de cristalinidade

Quanto à forma e dimensão do forno, o empregado no equipamento proposto apresenta maior dimensão, influenciando na homogeneização da temperatura em seu interior, requerendo para isto um maior fluxo de ar.

Quanto à posição do termopar perante a amostra, no equipamento padrão, este se situa fora da amostra, em contato direto com o porta-amostra. No equipamento proposto, o termopar encontra-se inserido diretamente na amostra, minimizando os erros provenientes da diferença de temperatura entre a amostra e o porta amostra.

Outra importante característica capaz de gerar grande influência sobre os tempos de pico obtidos entre os equipamentos vem a ser dos materiais empregados na fabricação do porta-amostra. Sua composição esta relacionada à capacidade de troca térmica que a amostra terá com o sistema.

O porta-amostra empregado no equipamento padrão é constituído de alumínio, e apresenta uma condutividade térmica de 237 W/(m*k), enquanto que o empregado no equipamento proposto é composto de vidro, e apresenta uma condutividade de aproximadamente 0,86 W/(m*k).

Esta diferença de composição fará com que a amostra situada no equipamento padrão apresente um fluxo de transferência de calor 275 vezes maior do que no equipamento proposto, resultando em menor acúmulo de calor no sistema, minimizando o efeito de auto-aceleração.

$$\begin{bmatrix} Acúmulo\ de\ calor \\ no\ sistema \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} Entrada\ de\ calor \\ no\ sistema \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Saida\ de\ Calor \\ no\ sistema \end{pmatrix} \quad \text{(Eq. 13)}$$

A menor condutividade obtida no equipamento proposto fará com que a amostra acumule maior quantidade de calor durante a reação, já que o acúmulo de calor é resultante da relação entre as entradas e saídas do sistema, como mostra Eq.13 apresentada por Hirota (2009).

Esta menor condutibilidade, associada às outras peculiaridades do equipamento, como posição do sensor e dimensão da amostra, faz com que os testes do equipamento proposto tenham maior geração e acúmulo de calor impactando diretamente nas constantes e velocidade de polimerização. Isto resulta em uma maior taxa de polimerização média, e na redução do tempo necessário para ocorrer à polimerização, como se vê na FIG.39.

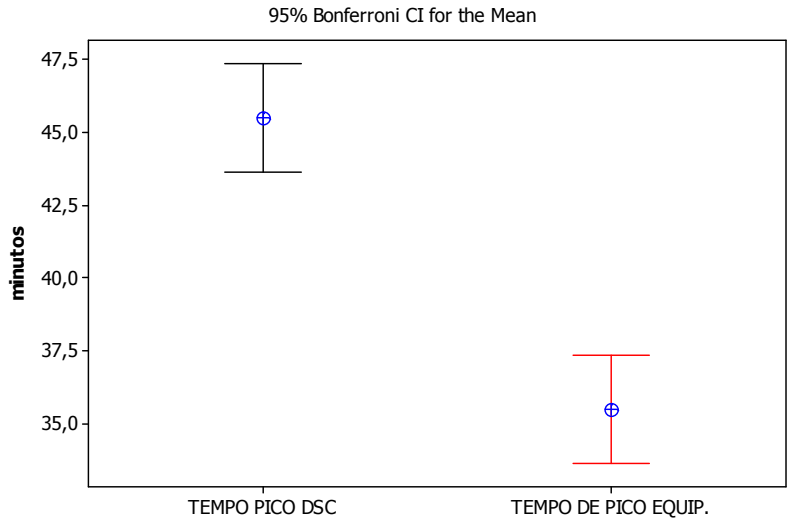


FIGURA 40 - Variação dos tempos de pico dos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoíla a 85℃, realizados no equipamento proposto (Equip.) e equipamento padrão (DSC)

As amostras testadas no equipamento padrão estão sujeitas a uma menor influência do efeito de auto-aceleração. A maior condutibilidade térmica obtida neste caso, fez com que as amostras apresentassem uma redução no pico, e também maior variabilidade em seus resultados. (FIG.40)

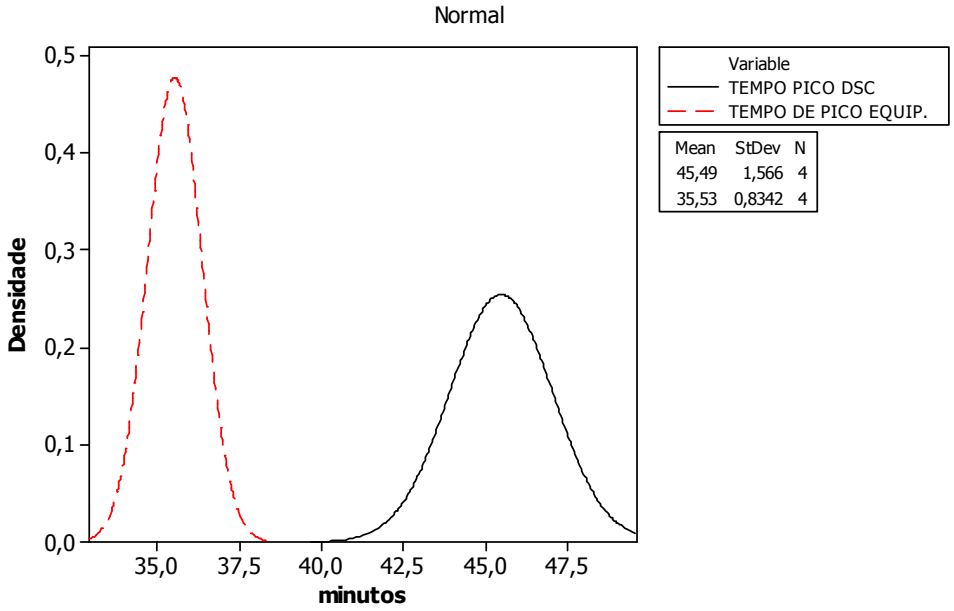


FIGURA 41 – Curvas de distribuição dos tempos de pico obtidos na polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA-ATH com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (Equip.)

4.3. Análise comparativa dos resultados dos testes de polimerização por iniciação térmica sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2^K

Nos testes anteriores pode-se perceber que as diferenças construtivas existentes entre os equipamentos, exercem grande influência sobre os resultados dos testes. Sendo assim possível obter resultados divergentes em experimentos realizados sob as mesmas condições.

Uma importante diferença a ser levantada nesta etapa, é o sistema de sensores e capitação empregados. No equipamento padrão as informações sobre a reação são coletadas por meio do fluxo de energia gerado entre o porta-amostra com a substância e o porta-amostra padrão. Este fluxo se dá sob a forma de potencial elétrico, e corresponde ao aumento da temperatura dos corpos de provas.

Quanto ao equipamento proposto, a energia da reação é calculada partindo-se da equação fundamental da calorimetria (Eq. 14), onde a quantidade de calor gerada (Q) é proveniente da alteração de temperatura sofrida pelo corpo, da massa do corpo (m), e de seu calor especifico (c).

$$Q = c \,.\, m \,.\, \Delta\theta \qquad \text{(Eq.14)}$$

Onde:

Q = quantidade de calor sensível (cal ou J).

c = calor específico da substância que constitui o corpo (cal/g°C ou J/kg°C).

m = massa do corpo (g ou kg).

Δθ = variação de temperatura (°C).

Assim a existência de diferença nos fluxos de calor, na condutibilidade térmica da amostra, e no sistema de homogeneização de temperatura terá efeito sobre a cinética de reação, levando-a a resultados que podem diferir. Importante lembrar que na realização dos projetos fatoriais foram respeitados os respectivos intervalos de aquecimento de cada equipamento.

Assim as amostras testadas no equipamento padrão terão um tempo de aquecimento de 2 minutos, enquanto que no equipamento proposto, este tempo será de 20 minutos. Esta diferença é importante, pois quando aliada às demais peculiaridades existentes em cada equipamento, possibilitam identificar através de projetos fatoriais, as possíveis influências sobre os resultados obtidos.

A polimerização radicalar por meio da homólise térmica do peróxido de benzoila - BPO é um processo onde a taxa de polimerização sofre uma grande influência da temperatura empregada. Esta incidirá sobre a capacidade de geração de radicais no sistema, e também sobre as constantes de polimerização e terminação existentes, tornando-o um sistema sujeito a grande incidência do efeito de auto-aceleração.

4.3.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica

Nas TAB. 19 e 20 estão descritas a composição das amostras, e a matriz codificada empregada na realização deste projeto fatorial. Já na TAB. 35 é possível visualizar as entalpias médias obtidas pelas amostras testadas no equipamento padrão e no equipamento proposto.

TABELA 35 – Entalpias obtidas nos testes realizados no equipamento padrão e proposto para análise DOE^k da polimerização por iniciação térmica do composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C

	AMOSTRA	ENTALPIA EQUIP. PADRÃO (cal/g)	ENTALPIA EQUIP. PROPOSTO (cal/g)
FATORIAL	**21**	133,88	137,64
	22	144,83	125,39
	23	126,41	136,76
	24	136,80	129,84
	25	140,48	154,78
	26	146,14	141,56
	27	136,20	148,49
	28	138,04	134,97
PONTO CENTRAL	**29**	140,02	139,18
	210	139,62	135,08
	211	139,85	142,28
	212	138,02	137,56
	Média	**139,38**	**138,53**
	Desvio	**0,920**	**3,018**
	CVP	**0,66%**	**2,18%**

Neste caso se identifica que, mesmo respeitando os diferentes tempos de aquecimento, as médias obtidas nos pontos centrais dos dois equipamentos estão muito próximas, comportamento este condizente com as observações levantadas na etapa 1 “Teste de correlação”.

Mais uma vez os ensaios realizados no equipamento proposto apresentaram maior variabilidade, como se vê no CVP dos respectivos pontos centrais, apesar das médias estarem próximas.

4.3.1.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão

No projeto fatorial (TAB.36) relativo à entalpia de reação das amostras testadas no equipamento padrão, é possível identificar a existência de influências

principais, não havendo, porém influências provenientes de interações entre as variáveis.

TABELA 36 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia da polimerização por iniciação térmica de composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento padrão

Estimated Effects and Coefficients for ENTALPIA - BPO (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		137,589	0,4829	284,94	0,000
TEMPERATURA	8,104	4,052	0,4829	8,39	0,000
ATH	-7,701	-3,851	0,4829	-7,97	0,000
INICIADOR	5,404	2,702	0,4829	5,60	0,000
TEMPERATURA*ATH	-0,731	-0,366	0,4829	-0,76	0,465
TEMPERATURA*INICIADOR	-1,506	-0,753	0,4829	-1,56	0,147
ATH*INICIADOR	-1,141	-0,571	0,4829	-1,18	0,262
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-1,516	-0,758	0,4829	-1,57	0,145
Ct Pt		1,788	1,0797	1,66	0,126

S = 1,93147 PRESS = 171,434
R-Sq = 94,08% R-Sq(pred) = 75,28% R-Sq(adj) = 89,78%

Analysis of Variance for ENTALPIA - BPO (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	616,722	616,722	205,574	55,10	0,000
2-Way Interactions	3	16,424	16,424	5,475	1,47	0,277
3-Way Interactions	1	9,196	9,196	9,196	2,47	0,145
Curvature	1	10,232	10,232	10,232	2,74	0,126
Residual Error	11	41,037	41,037	3,731		
Pure Error	11	41,037	41,037	3,731		
Total	19	693,610				

As três variáveis analisadas “Concentração do iniciador”, “Temperatura do Ensaio” e “Concentração da ATH” apresentaram influência significativa sobre o grau de conversão das amostras, e respectivamente sobre a entalpia total obtida.

Em primeiro lugar estão os efeitos ocasionados pela alteração da temperatura de ensaio, dado ao fato de estarem relacionadas às constantes de velocidade que regem a reação. Sua alteração tende a modificar toda a cinética de polimerização, conduzindo-a por diferentes caminhos, de modo a obter diferentes produtos.

Trata-se de uma contribuição positiva (FIG.42) onde o aumento da temperatura tende a aumentar a entalpia final obtida, como ocorrido com as amostras 21 (133,88 cal/g) e 22 (144,83 cal/g), um aumento de 8,24%.

A segunda influência é proveniente da concentração da Alumina – ATH empregada. Sua incorporação no composto tende a alterar as propriedades térmicas do material, modificando o fluxo de calor no decorrer da reação.

Sua presença também interfere na mobilidade dos radicais, monômeros e cadeias presentes, fazendo com que a reação atinja o estado de gel e vítreo com um grau de conversão menor, haja vista que o grau de conversão na reação está condicionado à possível mobilidade dos radicais, monômeros e cadeias em crescimento.

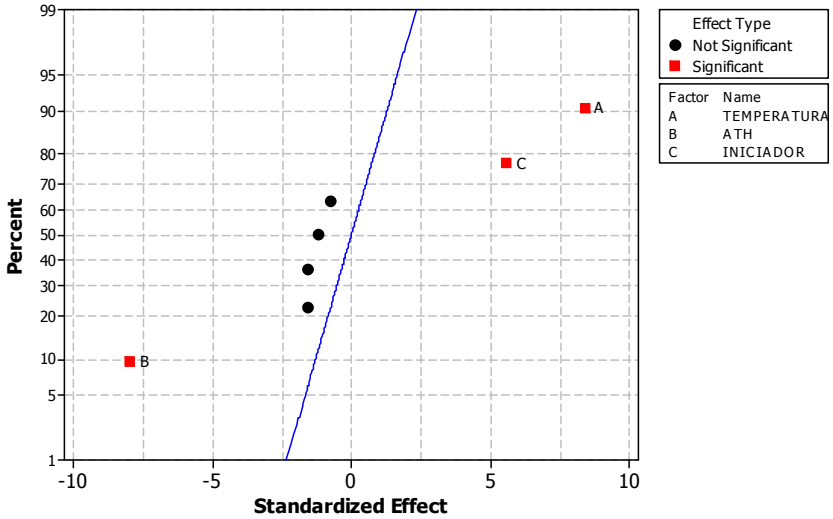


FIGURA 42 - Distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial da polimerização por iniciação térmica de composto de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no Equipamento padrão

Com a menor mobilidade, a reação passará a ser controlada somente pelo efeito difusional, resultando na redução da conversão final. Tal situação poderá ser vista através das amostras 21 e 23 na qual a inserção da ATH em maior concentração, acabou por reduzir a entalpia gerada por grama de monômero presente na amostra.

Segundo Giudici (2009) a entalpia acumulada na reação esta diretamente relacionada à taxa ou percentual de conversão dos monômeros. Neste caso, a amostra 21, que contem 69% de sua composição de monômeros apresentou uma entalpia total de 144,83 calorias por grama de monômero.

Já a amostra 23 apresentou uma entalpia total de 126,41 calorias por grama de monômero, esta possui uma maior quantidade de carga ATH, havendo

somente 49% de monômeros em sua composição. Assim ao relacionar a entalpia com a concentração de monômeros presentes na amostra.

Pode-se identificar que o aumento na concentração da ATH resultou em uma redução de 12,77% na entalpia e respectivamente no grau de conversão, contribuindo para aumentar o teor de monômero residual. (TAB.36)

A contribuição negativa (FIG.42) por parte da alumina ($Al_2O_3.3H_2O$), também pode estar relacionada à sua capacidade de absorver radicais, monômeros e cadeias presentes no meio reacional. A alumina também conhecida por gipsita apresenta uma estrutura similar a das micas, sendo formada de camadas sobrepostas de octaedros de hidróxido de alumínio unidas (SOUZA, 1992).

Segundo Souza (1992) a gipsita em sua estrutura não apresenta carga suficiente, sendo incapaz de manter suas camadas octaédricas juntas. No seu caso a união obtida é resultante de forças residuais existentes, tornando-a um material macio, de fácil clivagem, e que apresenta como característica uma capacidade de absorção de materiais orgânicos, qual pode ser ampliada através de um processo de ativação térmica.

A terceira influência é resultante do iniciador, havendo neste caso uma relação positiva (FIG.42). Baseando-se na equação 11, Rempp e Merrill (1991) relatam que ao dobrar a quantidade de monômero presente no meio, dobra-se a taxa de polimerização (R_p), porém, dobrando-se a quantidade de iniciador a taxa de polimerização tende a apresentar um aumento aproximado de 40% a depender de sua eficiência.

4.3.1.2. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento proposto

Em contrapartida o projeto fatorial referente aos testes realizados no equipamento proposto, apresenta resultados diferentes dos obtidos no equipamento padrão. Como se vê na TAB. 37 somente duas influências são estatisticamente significativas para a entalpia de reação no equipamento proposto, a temperatura empregada no ensaio e a concentração de iniciador.

Os diferentes tempos de aquecimento apresentados pelos equipamentos faz com que o equipamento proposto apresente uma menor temperatura média

durante o ensaio, resultando na menor geração de radicais frente ao equipamento padrão.

Ao aumentar a temperatura do ensaio em 10°C, este aumento terá um efeito relativamente menor na reação, comparado à elevação da concentração do iniciador.

A concentração do iniciador no equipamento proposto tende a ocupar o primeiro lugar frente às influências identificadas, obedecendo esta uma relação direta, onde o aumento no iniciador tenderá a aumentar a taxa de conversão obtida, levando a reação a uma maior entalpia final, como se vê nos resultados das amostras 22 (125,39 cal/g) para a 26 (141,56 cal/g) um crescimento de 12,89%. (TAB.37 e FIG.43)

TABELA 37 – Análise fatorial DOE^k da entalpia obtida nos testes de polimerização por iniciação térmica de compostos de MMA com peróxido de benzoila a 85°C no equipamento proposto

Estimated Effects and Coefficients for ENTALPIA - BPO-EQUIP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		138,621	1,080	128,34	0,000
TEMPERATURA	-11,362	-5,681	1,080	-5,26	0,013
ATH	-2,212	-1,106	1,080	-1,02	0,381
INICIADOR	12,428	6,214	1,080	5,75	0,010
TEMPERATURA*ATH	1,142	0,571	1,080	0,53	0,634
TEMPERATURA*INICIADOR	-1,778	-0,889	1,080	-0,82	0,471
ATH*INICIADOR	-3,998	-1,999	1,080	-1,85	0,161
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-1,523	-0,761	1,080	-0,70	0,532
Ct Pt		-0,131	1,871	-0,07	0,948

S = 3,05507 PRESS = *
R-Sq = 95,70% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = 84,22%

Analysis of Variance for ENTALPIA - BPO-EQUIP (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	576,889	576,889	192,296	20,60	0,017
2-Way Interactions	3	40,890	40,890	13,630	1,46	0,382
3-Way Interactions	1	4,636	4,636	4,636	0,50	0,532
Curvature	1	0,046	0,046	0,046	0,00	0,948
Residual Error	3	28,000	28,000	9,333		
Pure Error	3	28,000	28,000	9,333		
Total	11	650,461				

A variável temperatura ocupou o segundo lugar, apresentando uma relação inversa no caso do equipamento proposto, assim um aumento na temperatura contribui para uma queda na entalpia (FIG.43).

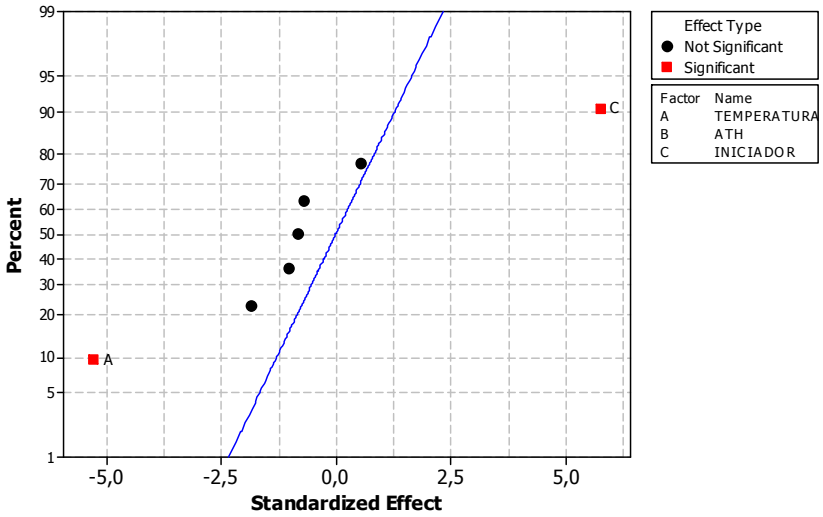


FIGURA 43 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila no Equipamento Proposto na iniciação térmica

Tal comportamento pode estar relacionado à capacidade de troca térmica da amostra com o sistema, as diferenças nos sistemas de aquecimento e a maior capacidade de retenção de calor do porta-amostra do equipamento proposto.

Ao reterem maior quantidade de calor as amostras do equipamento proposto irão contribuir para o efeito de aceleração da reação, fazendo com que o estado de gel seja alcançado em um menor intervalo de tempo. Assim a reação tenderá a ser prejudicada ao atingir o efeito gel, ou interrompida pelo efeito vítreo, deixando uma parcela de monômeros sem reagir.

4.3.1.3. Comparação dos projetos fatoriais das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão e proposto

Ao comparar os resultados obtidos nos projetos fatoriais realizados com BPO no equipamento proposto e padrão (TAB.38), é possível identificar que o equipamento proposto apresenta 66,67 % de similaridade nos resultados referentes à identificação da existência de possíveis influências sobre a variável entalpia de reação.

Quanto à identificação do tipo de influência gerada pelas variáveis independentes sobre a variável entalpia analisada, o equipamento padrão

apresentou uma compatibilidade de 66,67 % nos resultados.

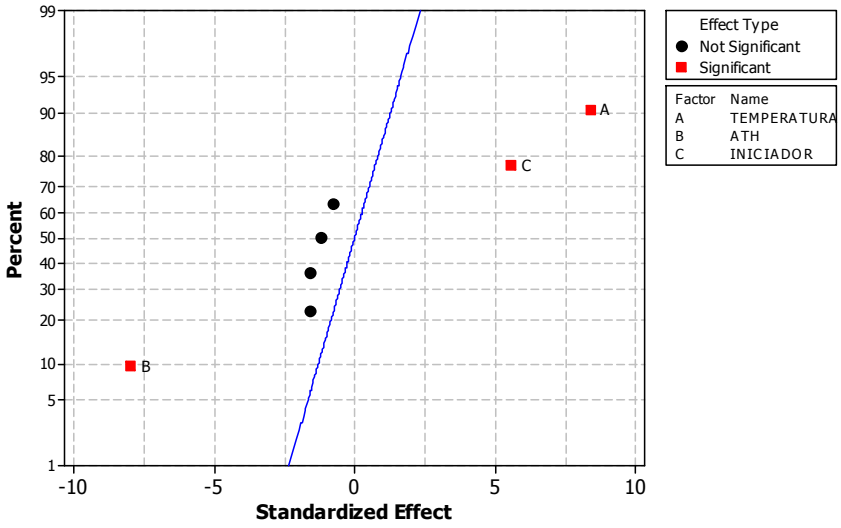
TABELA 38 – Comparação entre os projetos fatoriais da entalpia realizados nas amostras testadas no equipamento padrão e equipamento proposto para sistemas de iniciação térmica

VARIÁVEL	T - Padrão	T – Proposto	Resultado	P - Padrão	P – Proposto	Resultado
	Entalpia	Entalpia		Entalpia	Entalpia	
Temperatura	8,39	-5,26	**OPOSTO**	0,000	0,013	**SIMILAR**
ATH	-7,97	-1,02	**SIMILAR**	0,000	0,381	**OPOSTO**
BPO- 50	5,60	5,75	**SIMILAR**	0,000	0,010	**SIMILAR**
Temperatura x ATH	-0,76	0,53	**OPOSTO**	0,465	0,634	**SIMILAR**
Temperatura x BPO	-1,56	-0,82	**SIMILAR**	0,147	0,471	**SIMILAR**
ATH x BPO	-1,18	-1,85	**SIMILAR**	0,262	0,161	**SIMILAR**
Temperatura x ATH x BPO	-1,57	-0,70	**SIMILAR**	0,145	0,532	**SIMILAR**
% de RESPOSTAS SIMILARES ($T_{\%}$)			**66,67 %**			**66,67 %**

As convergências de resultados encontradas entre ambos os equipamentos podem ser provenientes das diferenças construtivas e tecnologias adotadas em ambos os equipamentos.

Neste caso, em relação ao equipamento padrão, a variável temperatura teve maior contribuição positiva nos resultados, enquanto que apesar de presente no equipamento proposto, sua magnitude foi menor e em sentido contrário, demonstrando assim o impacto proveniente da diferença construtiva “tempo de aquecimento da amostra”, e também da capacidade térmica do porta-amostra. (FIG.44)

Equipamento Padrão



Equipamento Proposto

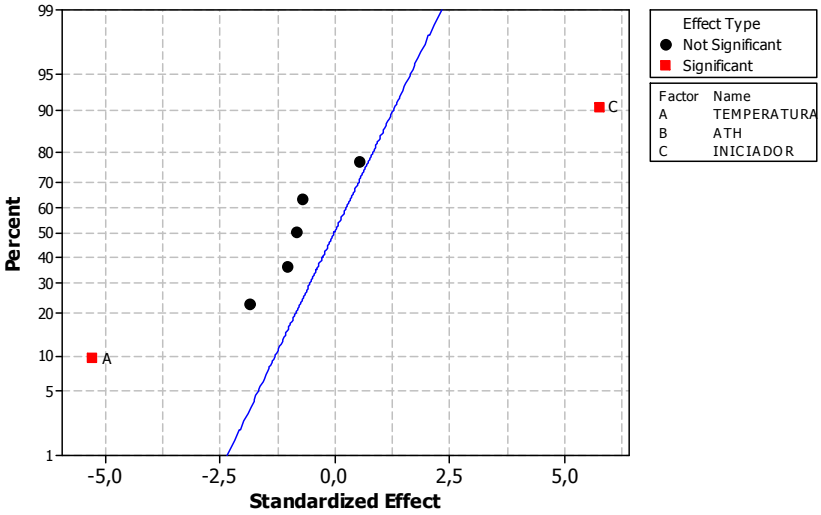


FIGURA 44 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila a 85°C nos Equipamentos Padrão e Proposto em sistemas de iniciação térmica

Em segundo lugar, a concentração da ATH "carga" teve uma contribuição negativa para a entalpia, demonstrando sua interferência sobre a mobilidade das moléculas no decorrer da reação, assim como sua capacidade de absorção de radicais no meio (FIG.44).

Em se tratando do equipamento proposto, tal influência não se fez presente, podendo tal comportamento estar relacionado à capacidade de troca térmica do porta-amostra, fazendo com que a mesma sofra maior influência do efeito de auto-aceleração.

Por fim, a variável concentração do iniciador, em ambos os equipamentos se fez presente de forma positiva, em intensidades similares no equipamento padrão

e proposto, de modo a evidenciar sua não dependência por parte das diferenças construtivas.

$$E.G = [(T_{\%}\ x\ P_{\%})\ x\ 100] \qquad \text{(Eq.15)}$$

É possível calcular a eficiência global do equipamento proposto através da Eq. 15, sendo E.G a eficiência global do sistema, $T_{\%}$ a porcentagem de similaridade na identificação do sentido do efeito, e $P_{\%}$ a porcentagem de similaridade na identificação da existência de efeitos.

Neste caso a eficiência global do sistema quanto a entalpia de reações por iniciação térmica, obteve-se através da Eq. 15 [(0,666 x 0,666)X100] um valor de 44,35 %, quanto a sua capacidade de identificar os efeitos existentes.

4.3.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica

Na TAB. 39 é possível visualizar os respectivos resultados referentes à influência das variáveis “Iniciador, ATH e Temperatura”, sobre o Tempo de pico da reação. Como esperado, identifica-se uma forte influência proveniente da temperatura de reação sobre o tempo de pico, em ambos os equipamentos, como ocorre nas amostras 21 e 22.

O fato dos equipamentos apresentarem diferentes tempos de aquecimento da amostra, gera uma influência direta sobre os tempos de pico, com visto na Etapa 1. No caso do equipamento proposto, espera-se que sua curva seja deslocada para a direita apresentando maiores tempos de pico em reações de curta duração, como ocorre nas amostras 22, 24, 26 e 28. (TAB.39)

TABELA 39 – Tempos de pico obtidos na polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE^k em sistemas de iniciação térmica

	AMOSTRA	TEMPO PICO EQUIP. PADRÃO (min)	TEMPO PICO EQUIP. PROPOSTO (min)
FATORIAL	**21**	69,40	65,80
	22	16,07	28,50
	23	74,93	54,60
	24	18,93	26,50
	25	49,85	46,90
	26	13,47	23,70
	27	53,51	46,40
	28	13,15	26,10
PONTO CENTRAL	**29**	20,12	34,80
	210	21,48	35,50
	211	21,77	35,10
	212	20,92	35,20
	Média	**21,07**	**35,15**
	Desvio	**0,726**	**0,289**
	CVP	**3,45%**	**0,82%**

Para as amostras que apresentam duração mediana a longa, a tendência é que os tempos de pico obtidos no equipamento proposto sejam menores, devido este sofrer maior influência do efeito de auto-aceleração. Assim as amostras 21, 23, 25 e 27 possuem tempos de pico inferiores aos tempos obtidos no equipamento padrão, mesmo tendo este um intervalo de aquecimento 10 vezes menor.

4.3.2.1. Projeto Fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão

No projeto fatorial para o tempo de pico no equipamento padrão, é possível identificar tanto a existência de efeitos principais quanto de interações de segunda ordem. De modo, que todas as variáveis independentes analisadas são passíveis de gerar grande influência sobre o tempo de pico da reação, como apresentado na TAB.40.

TABELA 40 – Análise fatorial DOE^k para Tempo de pico com BPO nas amostras polimerizadas no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica

Estimated Effects and Coefficients for TEMPO DE PICO - BPO (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		38,37	0,2109	181,91	0,000
TEMPERATURA	-45,99	-23,00	0,2109	-109,04	0,000
ATH	2,61	1,30	0,2109	6,18	0,000
INICIADOR	-12,86	-6,43	0,2109	-30,48	0,000
TEMPERATURA*ATH	-1,37	-0,68	0,2109	-3,24	0,008
TEMPERATURA*INICIADOR	8,87	4,43	0,2109	21,03	0,000
ATH*INICIADOR	-1,68	-0,84	0,2109	-3,99	0,002
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-0,01	-0,00	0,2109	-0,01	0,988
Ct Pt		-17,04	0,4716	-36,13	0,000

S = 0,843626 PRESS = 1351,48
R-Sq = 99,92% R-Sq(pred) = 87,03% R-Sq(adj) = 99,87%

Analysis of Variance for TEMPO DE PICO - BPO (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	9150,0	9150,00	3050,00	4285,49	0,000
2-Way Interactions	3	333,4	333,42	111,14	156,16	0,000
3-Way Interactions	1	0,0	0,00	0,00	0,00	0,988
Curvature	1	929,2	929,23	929,23	1305,63	0,000
Residual Error	11	7,8	7,83	0,71		
Pure Error	11	7,8	7,83	0,71		
Total	19	10420,5				

Em relação à magnitude de tal influência, nota-se que a variável temperatura apresenta a maior contribuição para a modificação do tempo de pico. Por alterar as constantes de velocidade da reação, ela modifica todo o processo fazendo com que a mesma ocorra em menor intervalo.

Em segundo lugar (FIG.45) está a concentração do iniciador responsável pela geração de radicais presentes no meio reacional. Este apresenta uma baixa eficiência, de modo que ao aumentar a quantidade empregada, obtêm-se um aumento em menor proporção na concentração de radicais formados.

Posteriormente está a interação entre as variáveis “temperatura e concentração do iniciador” como uma das principais influências perante o tempo de pico. Outras influências também estão presentes, como a concentração da ATH e suas interações, porém em menor magnitude.

No caso das variáveis “temperatura do ensaio e concentração do iniciador”, sua relação é contrária ao tempo de pico da reação, assim ao aumentá-

las, contribui-se para a redução no tempo de pico. Sua elevação resulta na aceleração da reação, quer seja pela alteração nas constantes de velocidade, ou então pelo aumento na taxa de polimerização decorrido do maior número de radicais presentes.

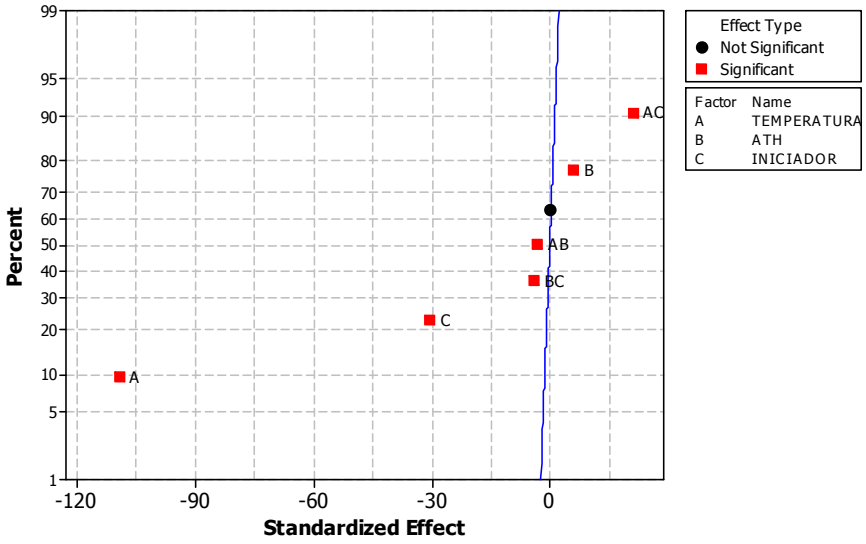


FIGURA 45 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de benzoila no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica

Quanto à interação entre a temperatura e a concentração do iniciador, identifica-se uma relação direta com o tempo de pico, de modo que um aumento em ambas contribui para aumentar tempo de pico obtido. Tal comportamento também é visto em relação à variável concentração da ATH como apresentado no gráfico da FIG.44.

Em relação às contribuições provenientes da interação entre a ATH e as variáveis “Temperatura e Iniciador”, é possível que estas sejam resultantes principalmente dos grandes efeitos proporcionados pela temperatura e pelo iniciador.

4.3.2.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento proposto

Já na TAB. 41 é apresentado o projeto fatorial para o tempo de pico dos ensaios realizados no equipamento proposto, estando presentes neste caso, tanto

influências principais, quanto influências secundárias provenientes de interações entre as variáveis.

Neste equipamento também é possível identificar a existência de interações de terceira ordem (três variáveis), em dimensão maior do que a apresentada pela contribuição da ATH individualmente. Tais resultados vão de encontro aos obtidos no equipamento padrão, onde as variáveis "Temperatura e Iniciador" lideram o potencial de contribuição para o tempo de pico. (TAB.41)

TABELA 41 – Análise fatorial DOE^k para os Tempos de Pico obtidos na polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila no equipamento proposto em sistemas de iniciação térmica

Estimated Effects and Coefficients for PICO-BPO-EQUIP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		39,84	0,2111	188,67	0,000
TEMPERATURA	-27,15	-13,57	0,2111	-64,29	0,000
ATH	-2,75	-1,37	0,2111	-6,51	0,007
INICIADOR	-8,18	-4,09	0,2111	-19,36	0,000
TEMPERATURA*ATH	3,12	1,56	0,2111	7,40	0,005
TEMPERATURA*INICIADOR	5,40	2,70	0,2111	12,79	0,001
ATH*INICIADOR	3,70	1,85	0,2111	8,76	0,003
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-1,63	-0,81	0,2111	-3,85	0,031
Ct Pt		-4,49	0,3657	-12,27	0,001

S = 0,597216 PRESS = *
R-Sq = 99,94% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = 99,78%

Analysis of Variance for PICO-BPO-EQUIP (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	1623,03	1623,03	541,010	1516,85	0,000
2-Way Interactions	3	105,23	105,23	35,077	98,35	0,002
3-Way Interactions	1	5,28	5,28	5,281	14,81	0,031
Curvature	1	53,70	53,70	53,700	150,56	0,001
Residual Error	3	1,07	1,07	0,357		
Pure Error	3	1,07	1,07	0,357		
Total	11	1788,31				

A interação entre a temperatura e o iniciador ocupa o terceiro lugar em relação aos efeitos. Analisando-se os gráficos presentes nas FIG. 45 e 46 nota-se uma similaridade para ambos os equipamentos, salvo a interação entre as três variáveis, que não se faz presente no equipamento padrão.

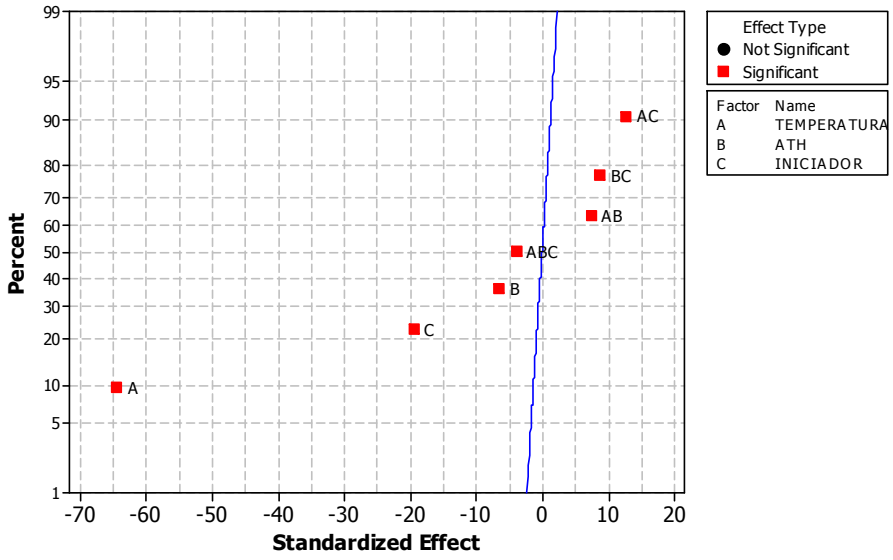


FIGURA 46 - Distribuição dos efeitos sobre tempo de pico no projeto fatorial da polimerização de compostos de MMA com peróxido de benzoila no Equipamento Proposto em sistemas de iniciação térmica

Em ambos os equipamentos os principais efeitos ocasionados pelas variáveis Temperatura e Iniciador seguem uma relação inversa com o tempo de pico. Da mesma forma a interação entre a temperatura x Iniciador apresenta uma relação direta com a variável de estudo.

4.3.2.3. Comparação dos projetos fatoriais dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por iniciação térmica no equipamento padrão e proposto

Mesmo com as diferenças construtivas existentes entre os equipamentos, o equipamento proposto apresenta uma similaridade de 100 % na identificação do tipo de influência proporcionado pelas variáveis de estudo sobre o tempo de pico., conforme TAB.42.

Este também apresenta uma compatibilidade de 50,00 % na identificação da existência de influências sobre a variável “tempo de pico” analisada. Deste modo, os diferentes resultados obtidos estão relacionados às diferenças existentes entre os equipamentos, já analisadas anteriormente.

TABELA 42 - Resultados Estatísticos do DSC x Equipamento sobre o Tempo de Pico

VARIÁVEL	T - Padrão	T – Proposto	Resultado	P - Padrão	P – Proposto	Resultado
	Pico	Pico		Pico	Pico	
Temperatura	-109,04	-64,29	**Similar**	0,000	0,000	**Similar**
ATH	6,18	-6,51	**Oposto**	0,000	0,007	**Similar**
BPO- 50	-30,48	-19,36	**Similar**	0,000	0,000	**Similar**
Temperatura x ATH	-3,24	7,40	**Oposto**	0,008	0,005	**Similar**
Temperatura x BPO	21,03	12,79	**Similar**	0,000	0,001	**Similar**
ATH x BPO	-3,99	8,76	**Oposto**	0,002	0,003	**Similar**
Temperatura x ATH x BPO	-0,01	-3,85	**Similar**	0,988	0,031	**Oposto**
% de RESPOSTAS SIMILARES			**50,00 %**			**100 %**

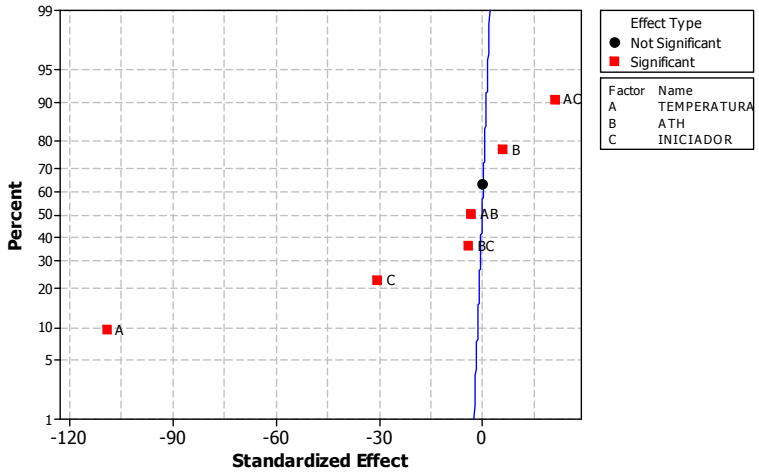
Ao calcular a eficiência global do sistema proposto (Eq.15) pode-se obter um percentual de 50,00% de capacidade deste equipamento em identificar e determinar os efeitos sobre o tempo de pico para um mecanismo de reação por iniciação térmica.

Neste caso, é importante identificar que ambos os equipamentos proporcionaram resultados similares no que se referem às principais ou maiores influências. (FIG.47)

Em primeiro lugar tem-se a temperatura de ensaio com maior contribuição em ambos os casos, sobre o tempo de pico da amostra e conseqüentemente sobre o tempo de reação. Em relação ao equipamento proposto, esta teve sua participação reduzida, devido a capacidade da amostra de acumular calor, característica resultante da diferença dos porta-amostras.

A segunda maior contribuição se refere à concentração do iniciador, que em ambos os casos apresentou uma correlação negativa com o tempo de pico. Porém mais uma vez é possível identificar que tal influência teve uma redução de magnitude para o caso do equipamento proposto, estando mais uma vez este resultado intimamente ligado a capacidade de troca térmica do porta-amostra.

Equipamento Padrão



Equipamento Proposto

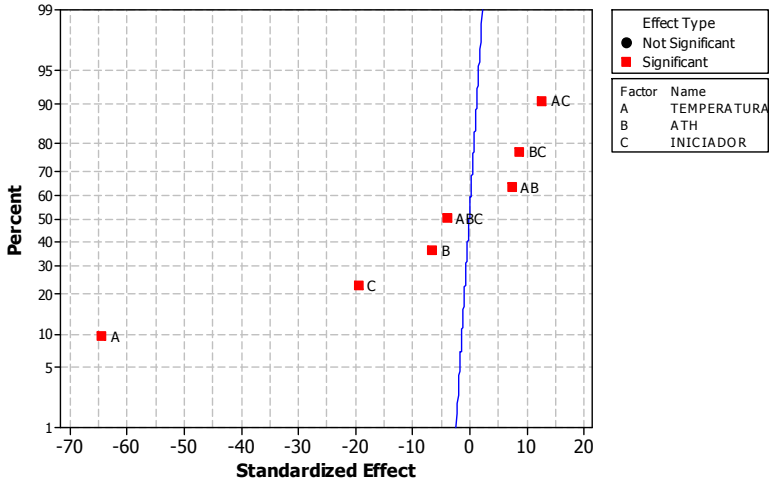


FIGURA 47 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempo de Pico no projeto fatorial com peróxido de benzoila nos Equipamentos Padrão e Proposto em sistemas de iniciação térmica

Por fim, a terceira maior contribuição está relacionada á interação entre a temperatura de ensaio e a concentração do iniciador, qual possui em ambos os casos uma correlação positiva com a variável tempo de pico, porém novamente em menor magnitude para o caso do equipamento proposto.

5. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO POR OXI-REDUÇÃO

5.1. Influência dos diferentes tempos de aquecimento na entalpia e no tempo de pico para testes de polimerização por oxi-redução

A segunda parte dos testes tem por propósito identificar a capacidade do equipamento proposto em analisar a polimerização de compósitos, através da reação baseada em um sistema de oxi-redução (FIG.48). Neste caso, utiliza-se o peróxido de terc-butil maleato (Perkadox) juntamente com uma solução e bissulfito de sódio a 34%, como descrito anteriormente.

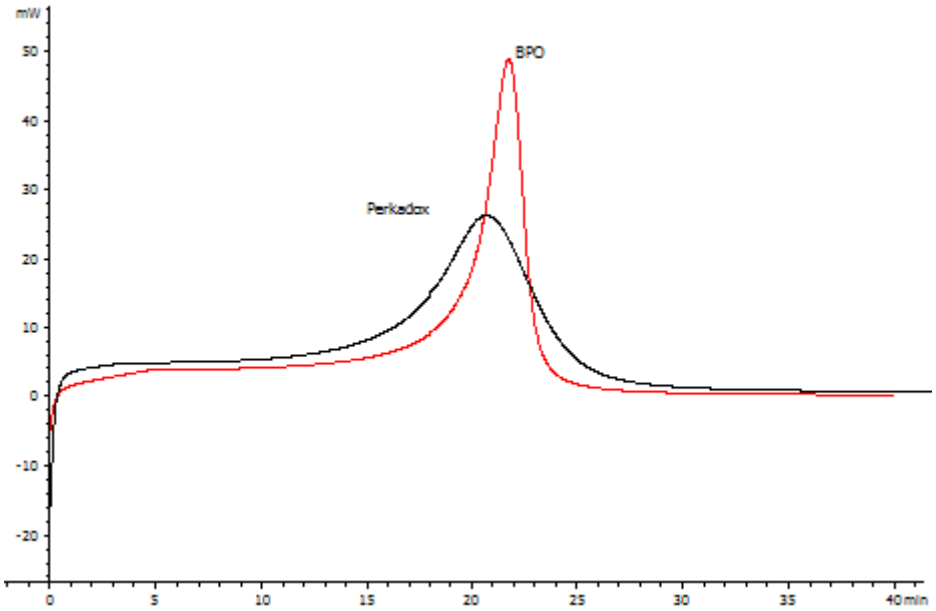


FIGURA 48 - Curvas de polimerização de amostra polimerizada com peróxido de benzoila a 85°C (iniciação térmica) e curva da amostra polimerizada com peróxido de terc-butil maleato a 85°C (iniciação por oxi-redução)

De acordo com Pryor (1970) a produção de radicais através de reações de oxi-redução proporciona algumas vantagens quando da utilização de iniciadores. Neste sistema a produção de radicais é resultante da reação entre os membros do par redox, de modo que a velocidade de produção do radical (R_i) vem a ser controlada através da variação da concentração do redutor e do oxidante.

Este tipo de reação supera a limitação da dependência que o iniciador tem para com a temperatura, quando da velocidade de formação de seus radicais,

permitindo-se obter altas taxa de radicais a temperaturas extremamente baixas, obtendo-se assim elevadas velocidades de reação. (PRYOR, 1970)

> Um processo muito eficiente de gerar radicais livres, sob condições experimentais brandas, envolve reações de transferências de um elétron. [...] A maior vantagem da iniciação redox é que a produção de radicais ocorre em velocidades razoáveis, em uma ampla faixa de temperatura, dependendo do sistema redox usado, incluindo iniciação em temperaturas em torno de zero graus. (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006, p.24)

Dado ao fato de se produzir maiores taxas de radicais já no inicio da reação, o sistema de oxi-redução possibilita obter uma maior taxa de polimerização média R_p, deslocando assim o consumo de monômeros para os tempos iniciais da reação. Tal fato faz com que esta reação venha a apresentar uma menor incidência do efeito de auto-aceleração, qual pode ser vista pela redução no pico de entalpia desta reação frente a uma reação por iniciação térmica. (FIG.48)

5.1.1. Influência do intervalo de aquecimento sob a entalpia de reação para testes de polimerização por oxi-redução

Na primeira parte, almeja-se identificar se a diferença existente entre os tempos de aquecimento das amostras irá exercer influência significativa sobre as variáveis de estudo “tempo de pico” e “entalpia de reação” para o caso de sistema de polimerização por oxi-redução.

No caso anterior, pode-se identificar que a diferenças entre os tempos de aquecimento somente irá atuar sobre o tempo de aquecimento no caso do sistema de polimerização por iniciação térmica.

Na TAB. 43 é possível visualizar os respectivos tempos médios de aquecimento, assim como as entalpias obtidas nos ensaios realizados. Inicialmente já se torna possível identificar através de uma análise qualitativa dos resultados, a não existência de possível influência, haja vista que tais resultados encontram-se muito próximos, com um desvio padrão de aproximadamente 0,876.

TABELA 43 – Entalpias obtidas na polimerização via oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C conforme variação no tempo de aquecimento da amostra

AMOSTRA	ENTALPIA MÉDIA - DSC (cal/g)	TEMPO DE AQUECIMENTO MÉDIO (min)
A	135,23	2,10
B	136,42	9,20
C	134,71	16,40

Ao realizar uma análise de regressão dos resultados obtidos, é possível identificar, dado o *P-valor* obtido, TAB.44, que os diferentes tempos de aquecimentos encontrados entre ambos os equipamentos, não exerce significativa influência sobre a variável de estudo "entalpia".

Apesar da redução do intervalo de aquecimento resultar em uma maior temperatura média de ensaio, neste tipo de polimerização, a relação entre o iniciador e o acelerador tende a exercer maior influência sobre a taxa de iniciação da reação R_i e conseqüentemente sobre a taxa de polimerização média obtida R_p.

TABELA 44 – Análise de regressão "Entalpia vs Tempo de aquecimento da amostra" na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

```
The regression equation is
Entalpia = 136 - 0,037 Tempo de Aquecimento

Predictor                 Coef  SE Coef       T      P
Constant               135,793    1,277  106,30  0,006
Tempo de Aquecimento  -0,0368   0,1169   -0,32  0,806

S = 1,18243   R-Sq = 9,0%   R-Sq(adj) = 0,0%

Analysis of Variance

Source          DF     SS     MS     F      P
Regression       1  0,139  0,139  0,10  0,806
Residual Error   1  1,398  1,398
Total            2  1,537
```

Deste modo, não existe correlação direta entre os tempos de aquecimento da amostra, e o grau de conversão obtido (FIG.49). Importante salientar que apesar do resultado aqui obtido, este talvez não possa ser aplicado no

caso do projeto fatorial, onde serão analisadas diversas variáveis simultaneamente, sendo necessário para este caso considerar os potenciais efeitos de interação.

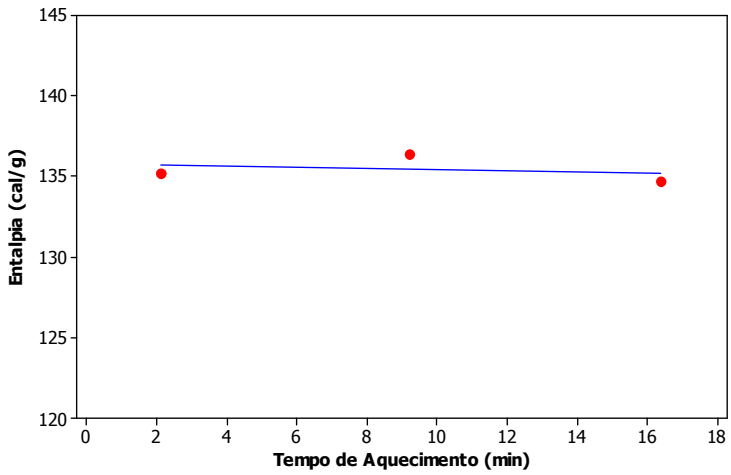


FIGURA 49 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e a entalpia de reação para polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

5.1.2. Influência entre intervalo de aquecimento e tempo de pico para testes de polimerização por oxi-redução

Como visto, em ambos os sistemas de polimerização "iniciação térmica" e "oxi-redução", a variável tempo de aquecimento da amostra não tende a alterar o grau de conversão obtido, quando considerado isoladamente.

TABELA 45 – Tempos decorrido para os picos obtidos conforme variação no tempo de aquecimento da amostra – na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

AMOSTRA	TEMPO PICO MÉDIO (min)	TEMPO DE AQUECIMENTO MÉDIO (min)
A	21,95	2,10
B	33,56	9,20
C	40,55	16,40

Porém através da TAB. 45 percebe-se que ao se reduzir o tempo de aquecimento de 16 minutos para 2 minutos, tem-se uma redução de 46%, ou seja,

para cada minuto que se reduz no tempo de aquecimento da amostra, tem-se uma redução de 12% no tempo médio de pico.

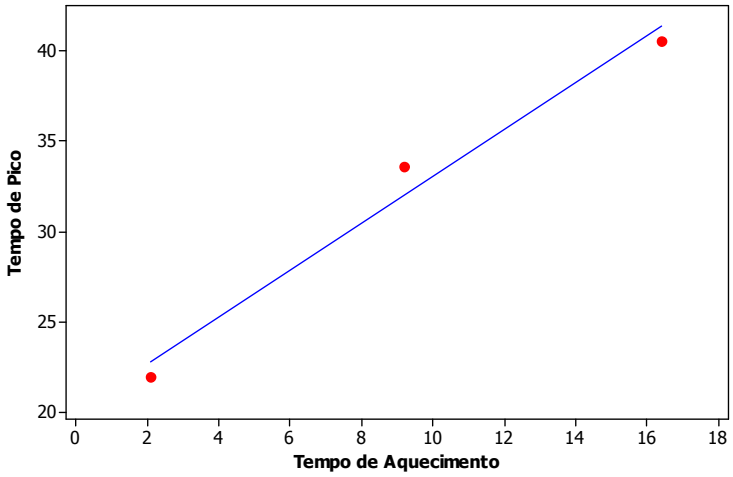


FIGURA 50 - Gráfico de correlação entre o tempo de aquecimento e o tempo de pico da reação de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

As TAB. 46 e FIG. 50 comprovam tal observação, demonstrando através do *P-valor* obtido, assim como da distribuição dos pontos na reta, que a alteração no intervalo de aquecimento irá contribuir para o aumento ou redução no tempo de pico, sendo esta uma relação direta.

TABELA 46 – Análise de regressão: Tempo de Pico vs Tempo de aquecimento – na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

```
The regression equation is
Tempo de Pico = 20,0 + 1,30 Tempo de Aquecimento

Predictor                Coef   SE Coef      T      P
Constant               20,017     2,095   9,55  0,066
Tempo de Aquecimento   1,2999    0,1918   6,78  0,093

S = 1,93919   R-Sq = 97,9%   R-Sq(adj) = 95,7%

Analysis of Variance

Source          DF       SS       MS      F      P
Regression       1   172,78   172,78  45,95  0,093
Residual Error   1     3,76     3,76
Total            2   176,54
```

Na TAB.46 é possível visualizar os resultados referentes à análise da correlação entre o tempo de aquecimento e a respectiva variável tempo de pico da amostra. Em se tratando da variável de tempo de pico, esta apresenta um comportamento contrário ao visto na entalpia, estando a mesma relacionada ao tempo de duração da reação.

Tal comportamento se iguala ao observado para os testes de polimerização por iniciação térmica, demonstrando assim que a redução no tempo de aquecimento irá propiciar uma maior temperatura média, conduzindo a reação a maiores taxas de polimerização – R_p, de modo a aumentar o consumo dos monômeros, e reduzir o tempo requerido para a reação.

5.2. Análise ANOVA dos resultados obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução

Identificado o grau de dependência existente entre o tempo de aquecimento da amostra e as variáveis “entalpia de reação” e “tempo de pico”. Torna-se necessário eliminar os efeitos provenientes da mudança no tempo de aquecimento, de modo que os testes sejam realizados sob as mesmas condições.

Tal situação tende a permitir identificar a capacidade de reprodução do equipamento proposto frente ao equipamento padrão, para o caso de reação baseada em sistema de oxi-redução. Neste caso, para tal objetivo emprega-se a técnica ANOVA já descrita anteriormente, para evidenciar ou não uma similaridade estatística, para um grau de confiança de 95%.

5.2.1. Análise ANOVA das entalpias de reação para testes de polimerização por oxi-redução

Na primeira parte da análise ANOVA esta focada para a variável “entalpia de reação”, estando os resultados dos ensaios contidos na TAB. 47. Os tempos médios de aquecimento obtidos entre os equipamentos se situaram em torno de 16,50 minutos.

TABELA 47 - Entalpias de reação obtidas pela reação de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

AMOSTRA	ENTALPIA Padrão (cal/g)	ENTALPIA Proposto (cal/g)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Padrão (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Proposto (min)
01	136,15	131,60	16,5	16,1
02	131,78	132,37	16,7	17,2
03	137,26	134,16	16,2	16,4
04	133,64	128,48	16,6	16,9
Média (min.)	134,71	131,65	16,50	16,65
CVP (%)	1,83	1,80		

As entalpias obtidas nos ensaios realizados no equipamento padrão apresentaram uma média de 134,71 cal/g, valor este 2,3% maior que a média obtida nos ensaios no equipamento proposto. Em relação à variabilidade dos resultados, ambos os equipamentos apresentaram um CVP de aproximadamente 1,8%, valor este relativamente baixo (TAB.47 e FIG.51).

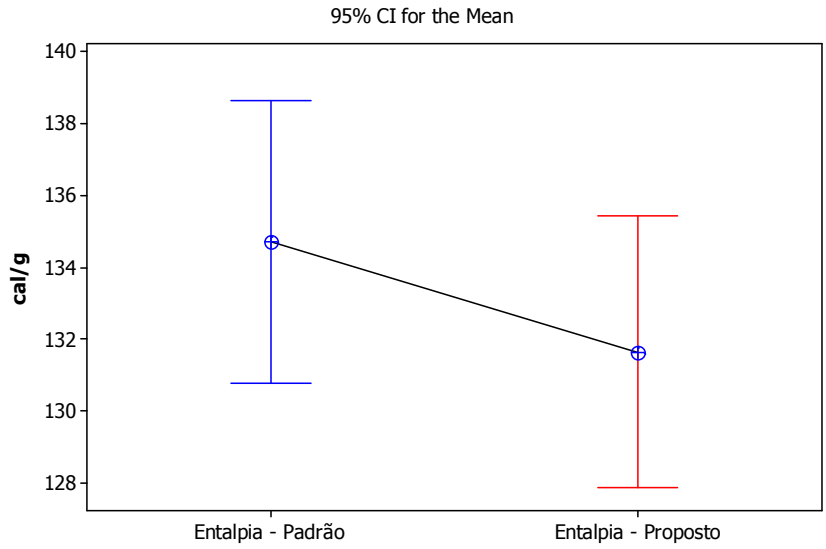


FIGURA 51 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC)

Apesar de existirem outras diferenças entre ambos os equipamentos, algumas já abordadas anteriormente, estas não exerceram influência sobre o teste em questão, demonstrando que, quando empregado tempos de aquecimento similares entre os equipamentos, ambos permitiram obter resultados estatisticamente similares.

O *P-valor* obtido na TAB. 48 assegura tal conclusão, referente à igualdade estatística entre os equipamentos analisados. O teste de Tukey realizado também reforça esta conclusão. Importante destacar que apesar disto, o equipamento proposto demonstrou menor sensibilidade aos parâmetros dessa reação, com resultados respectivamente mais baixos.

TABELA 48 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão

```
Source  DF     SS     MS     F      P
Factor   1  18,67  18,67  3,18  0,125
Error    6  35,18   5,86
Total    7  53,84

S = 2,421   R-Sq = 34,67%   R-Sq(adj) = 23,78%

                                      Individual 95% CIs For Mean Based on
                                      Pooled StDev
Level                N    Mean  StDev  -----+---------+---------+---------+----
Entalpia - Padrão    4  134,71   2,47              (-----------*-----------)
Entalpia - Proposto  4  131,65   2,37  (-----------*----------)
                                      -----+---------+---------+---------+----
                                       130,0     132,5     135,0     137,5
Pooled StDev = 2,42

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 95,00%

Entalpia - Padrão subtracted from:

                      Lower  Center  Upper
Entalpia - Proposto  -7,244  -3,055  1,134

                     ----+---------+---------+---------+-----
Entalpia - Proposto  (-------------*-------------)
                     ----+---------+---------+---------+-----
                      -6,0      -3,0       0,0       3,0
```

É possível que, a utilização de baixos teores de iniciador e/ou acelerador poderá levar a reação a uma condição na qual o equipamento proposto não seja capaz de representar de forma eficiente a realidade.

Tal situação poderá ser vista mais adiante, no projeto fatorial, onde serão alternadas as concentrações de iniciador na composição da amostra.

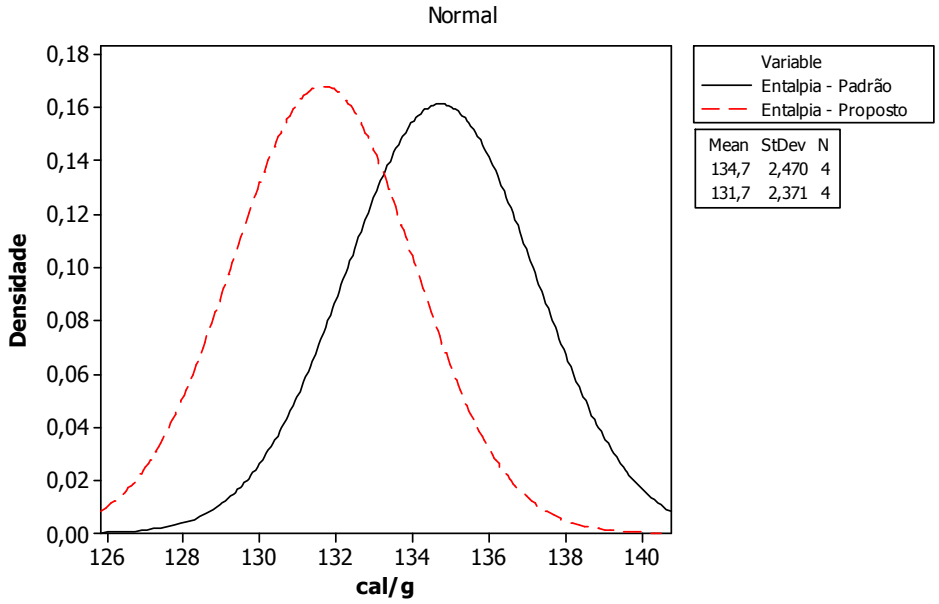


FIGURA 52 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.)

Ao projetar uma curva normal dos resultados obtidos nos dois equipamentos, identifica-se em ambos os equipamentos a formação de uma curva com curtose mais alongada do tipo leptocúrtica (FIG.52), proveniente de um CVP de 1,8%. Nesta situação, como já identificado anteriormente, as diferenças térmicas existentes entre os equipamentos não se fizeram significativas.

5.2.2. Análise ANOVA dos tempos de pico para testes de polimerização por oxi-redução

Como visto a temperatura do sistema, assim como a intensidade do fluxo de calor tem-se demonstrado importante no que tange aos tempos de pico, e respectivamente o tempo de reação. Em relação aos equipamentos testados, o equipamento proposto apresenta um maior intervalo de aquecimento da amostra, resultando em uma temperatura média mais baixa.

Outra importante diferença identificada está na condutibilidade térmica da amostra, decorrente das características do porta-amostra, que no caso do equipamento padrão, esta tende a um maior acúmulo de calor, atuando diretamente sobre o efeito de auto-aceleração da reação.

TABELA 49 – Tempos de pico obtidos na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato a 85°C

AMOSTRA	TEMPO PICO Padrão (min)	TEMPO DE PICO Proposto (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Padrão (min)	TEMPO AQUECIMENTO Equip. Proposto (min)
01	40,4	30,10	16,5	16,1
02	39,3	28,10	16,7	17,2
03	41,6	31,80	16,2	16,4
04	40,9	27,50	16,6	16,9
Média (min.)	40,55	29,38	16,50	16,65
CVP (%)	2,39	6,68		

Na TAB.49 é possível visualizar os tempos de pico obtidos nos ensaios em ambos os equipamentos. Apesar do tempo de aquecimento ser similar entre ambos, os ensaios realizados no equipamento padrão apresentou um tempo de pico médio de 40,55 minutos, valor este 38% maior do que a média obtida nos ensaios realizados no equipamento proposto, que teve um valor de 29,38 minutos.

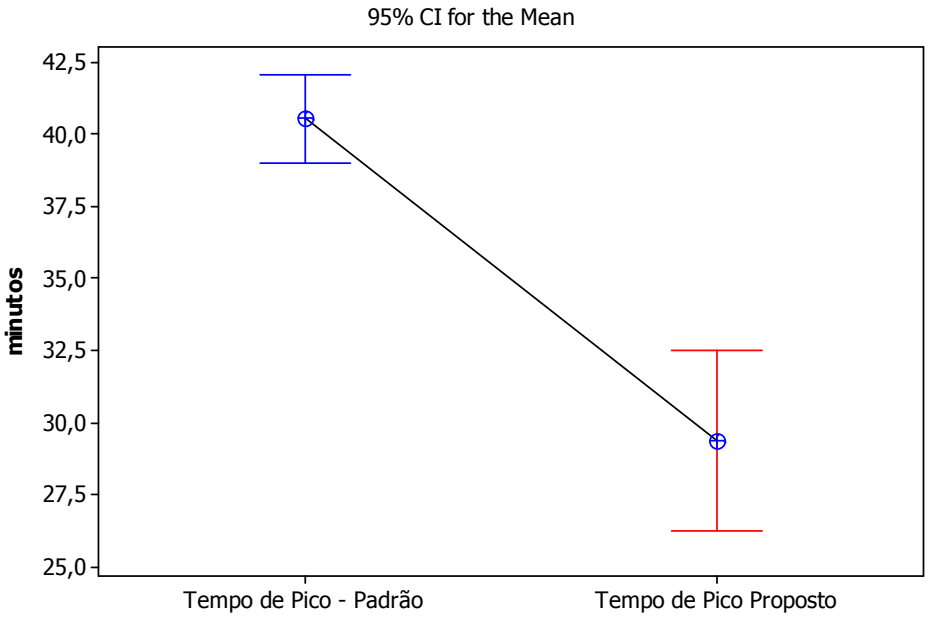


FIGURA 53 – Averiguação da variação da entalpia dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto (Equip.) e padrão (DSC)

Através dos dados da FIG.53 já é possível identificar uma representativa diferença entre ambos os equipamentos, demonstrando que mesmo mantendo-se os tempos de aquecimento iguais, as demais diferenças construtivas, dentre as quais a condutibilidade térmica do porta-amostra, tendem a alterar os resultados entre os equipamentos.

Ao realizar a análise ANOVA da variável tempo de pico, pode-se comprovar estatisticamente que existe uma representativa diferença entre ambos os equipamentos. Tal diferença também é assegurada pela realização do teste de Tukey presente na TAB. 50. Tal resultado vem a ser igual ao obtido nos testes realizados na polimerização por iniciação térmica.

TABELA 50 – Análise ANOVA One-way entre as entalpias dos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA-ATH com peróxido de terc-butil maleato realizados no equipamento proposto e no equipamento padrão

```
Source  DF      SS      MS       F      P
Factor   1  249,76  249,76  104,38  0,000
Error    6   14,36    2,39
Total    7  264,12

S = 1,547   R-Sq = 94,56%   R-Sq(adj) = 93,66%

Level                    N    Mean  StDev
Tempo de Pico - Padrão   4  40,550  0,968
Tempo de Pico Proposto   4  29,375  1,962

                         Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
Level                      -+---------+---------+---------+--------
Tempo de Pico - Padrão                               (---*----)
Tempo de Pico Proposto     (---*----)
                           -+---------+---------+---------+--------
                         28,0      32,0      36,0      40,0

Pooled StDev = 1,547

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons

Individual confidence level = 95,00%

Tempo de Pico - Padrão subtracted from:

                           Lower   Center   Upper
Tempo de Pico Proposto  -13,851  -11,175  -8,499

                         --------+---------+---------+---------+-
Tempo de Pico Proposto   (-----*----)
                         --------+---------+---------+---------+-
                             -10,0      -5,0       0,0       5,0
```

Estas diferenças precisam ser consideradas, haja vistas que estão intimamente ligadas a produtividade do processo.

Em relação à variabilidade dos resultados obtidos em cada equipamento, o equipamento padrão ao projetar sua curva demonstra ter menor variação nos resultados com o CVP de 2,39% apresentado na TAB.49 e FIG.54.

No caso do equipamento proposto, o CVP encontrado foi de 6,68% demonstrando assim uma menor uniformidade nos testes e uma curva mais mesocúrtica, demonstrando maior grau de imprecisão no equipamento proposto, que pode ser proveniente das diferenças construtivas (FIG.54).

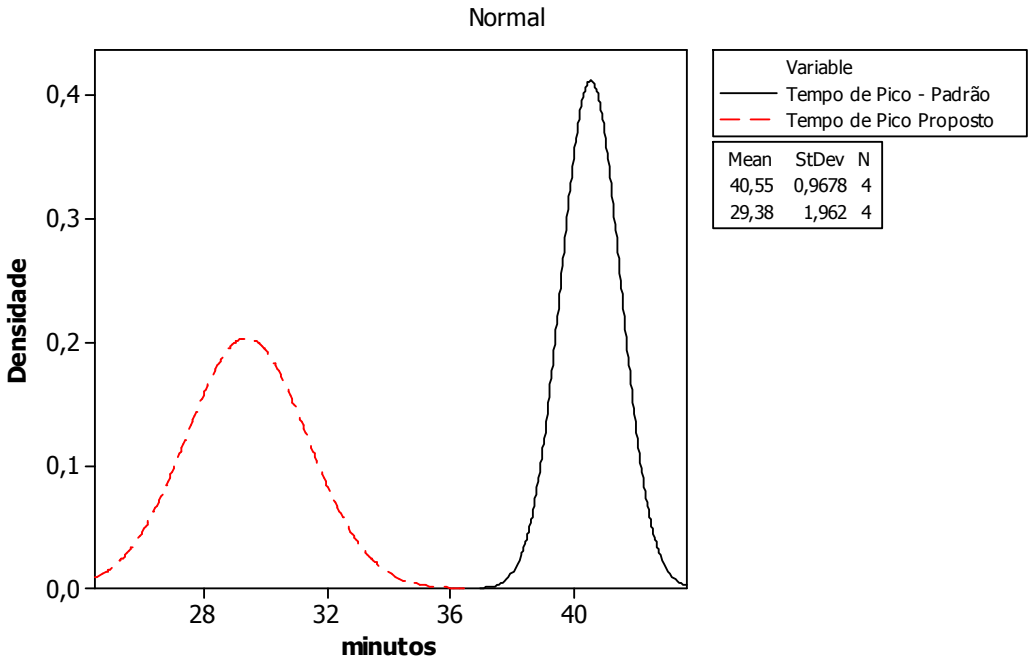


FIGURA 54 – Curvas de distribuição das entalpias obtidas na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C, no equipamento padrão (DSC) e no equipamento proposto (EQUIP.)

5.3. Análise comparativa dos resultados dos testes de polimerização por oxi-redução sob diferentes condições de ensaio empregando Projeto Fatorial 2^K

Como o equipamento proposto tem seus cálculos baseados na variação da temperatura da amostra é possível que sua eficiência seja comprometida em reações que apresentem uma baixa exotermia, ou seja, em situações onde a diferença entre a temperatura de ensaio e a temperatura de pico de reação seja pequena.

Assim para que se possa identificar e validar tal premissa foi realizado

outro projeto fatorial com emprego de um sistema de polimerização por oxi-redução com o iniciador Perkadox e uma solução de bissulfito de sódio.

Conforme descrito anteriormente, este sistema tende a sofrer menor influência dos efeitos de auto-aceleração fazendo com que a amostra apresente menores picos de temperatura, e uma taxa de polimerização média maior.

5.3.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução

Na TAB. 51 são apresentadas as entalpias obtidas nos testes realizados em ambos os equipamentos pela polimerização de compostos de MMA com Perkadox. Em verificação aos resultados apresentados, nota-se que a entalpia média obtida no ponto central nos testes realizados no equipamento proposto é 3,74% menor do que a obtida no equipamento padrão.

TABELA 51 – Entalpias obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE[k]

	AMOSTRA	ENTALPIA EQUIP. PADRÃO (cal/g)	ENTALPIA EQUIP. PROPOSTO (cal/g)
FATORIAL	**213**	121,70	114,91
	214	135,21	118,48
	215	131,98	111,77
	216	121,68	124,24
	217	130,84	127,99
	218	128,82	115,83
	219	137,18	126,00
	220	121,08	137,23
PONTO CENTRAL	**221**	136,04	126,66
	222	138,70	132,37
	223	131,60	133,16
	224	134,60	128,48
	Média do Ponto Central	**135,23**	**130,16**

Como descrito anteriormente por Pryor (1970) e Coutinho e Oliveira (2006) em sistemas de oxi-redução a temperatura passa a ter menor influência

sobre a geração de radicais na etapa inicial da reação, passando a influenciar principalmente nas constantes de propagação e terminação.

Neste mecanismo a taxa de radicais primários formados é resultante da relação entre o agente oxidante e o redutor, assim a eficiência da iniciação está diretamente ligada tanto à concentração destes agentes, quanto a sua relação equimolar.

Aumentando-se a concentração dos membros do par redox, é possível obter uma maior quantidade de radicais presentes na reação, sem que seja necessário alterar a temperatura (PRYOR, 1970). Com o aumento na concentração de radicais primários, aumenta-se também a quantidade de cadeias em crescimento no meio, proporcionando a obtenção de maiores taxas de polimerização - R_p.

5.3.1.1. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão

Através da TAB. 52 identifica-se não haver contribuição significativa por parte das variáveis principais (Temperatura, Iniciador e ATH) frente à entalpia de reação.

TABELA 52 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia obtida na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento padrão

Estimated Effects and Coefficients for ENTAPLIA - PERKADOX (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		128,613	1,012	127,13	0,000
TEMPERATURA	-3,825	-1,912	1,012	-1,89	0,085
ATH	-1,262	-0,631	1,012	-0,62	0,545
INICIADOR	1,932	0,966	1,012	0,96	0,360
TEMPERATURA*ATH	-9,378	-4,689	1,012	-4,63	0,001
TEMPERATURA*INICIADOR	-5,427	-2,714	1,012	-2,68	0,021
ATH*INICIADOR	0,370	0,185	1,012	0,18	0,858
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	2,525	1,263	1,012	1,25	0,238
Ct Pt		6,622	2,262	2,93	0,014

S = 4,04664 PRESS = 844,921
R-Sq = 79,90% R-Sq(pred) = 5,69% R-Sq(adj) = 65,27%

Analysis of Variance for ENTAPLIA - PERKADOX (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	79,84	79,84	26,61	1,63	0,240
2-Way Interactions	3	470,13	470,13	156,71	9,57	0,002
3-Way Interactions	1	25,50	25,50	25,50	1,56	0,238
Curvature	1	140,34	140,34	140,34	8,57	0,014
Residual Error	11	180,13	180,13	16,38		
Pure Error	11	180,13	180,13	16,38		
Total	19	895,94				

Isto reforça a questão levantada a respeito da taxa de polimerização estar mais ligada à relação equimolar do sistema oxidante-redutor, do que à concentração do iniciador, da ATH e da temperatura de reação.

Porém são vistas duas interações de segunda ordem significativas para a variável entalpia, a interação Temperatura x ATH e também a interação temperatura iniciador.

Em se tratando da interação temperatura x ATH, é possível neste caso que a presença da ATH tenha um impacto sobre a velocidade de iniciação, sua presença pode contribuir para que o peréster sofra uma maior incidência do processo de decomposição induzida por molécula.

De acordo com Pryor (1970) em alguns casos a homólise do iniciador poderá ser acelerada através da interação de espécies não radicais presentes no meio, sendo possível assim obter elevadas velocidades de iniciação – R_i.

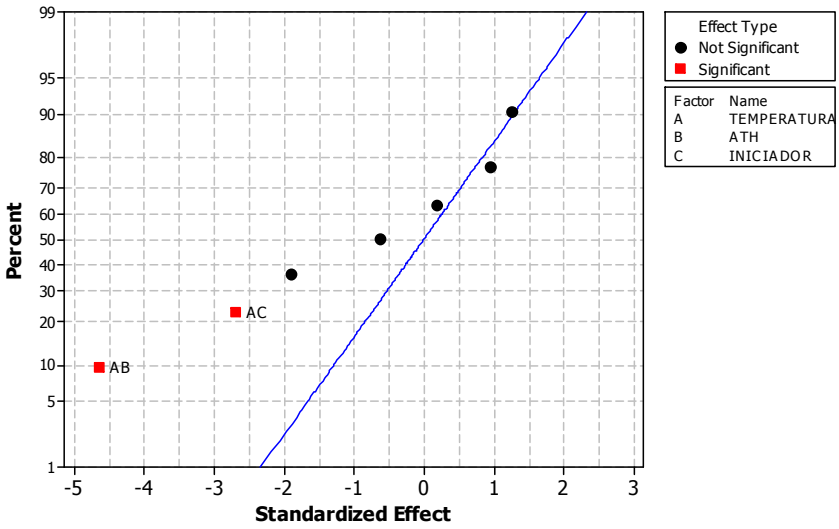


FIGURA 55 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial com peróxido de terc-butil maleato no Equipamento Padrão

A segunda influência existente decorre da interação entre a temperatura e o iniciador, sendo esta de menor magnitude perante a alteração da entalpia. Tanto a interação “temperatura x ATH”, quanto a interação “temperatura x iniciador” apresentam uma relação inversa com a entalpia, de modo que seu aumento contribuirá para a obtenção de menores taxa de polimerização, como visto no gráfico da FIG.55.

5.3.1.2. Projeto fatorial das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento proposto

Em relação aos resultados obtidos no equipamento proposto, duas significativas contribuições são vistas, uma relativa aos efeitos provenientes da concentração do Iniciador, e a outra decorre da interação entre a temperatura e a ATH. (TAB.53)

TABELA 53 – Análise fatorial DOE^k para Entalpia na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento proposto

Estimated Effects and Coefficients for ENTALPIA-PERK.-EQUIP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		122,056	1,098	111,12	0,000
TEMPERATURA	3,777	1,889	1,098	1,72	0,184
ATH	5,507	2,754	1,098	2,51	0,087
INICIADOR	9,412	4,706	1,098	4,28	0,023
TEMPERATURA*ATH	8,072	4,036	1,098	3,67	0,035
TEMPERATURA*INICIADOR	-4,243	-2,121	1,098	-1,93	0,149
ATH*INICIADOR	4,198	2,099	1,098	1,91	0,152
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	3,623	1,811	1,098	1,65	0,198
Ct Pt		8,111	1,903	4,26	0,024

S = 3,10678 PRESS = *
R-Sq = 95,86% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = 84,80%

Analysis of Variance for ENTALPIA-PERK.-EQUIP (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	266,394	266,394	88,798	9,20	0,051
2-Way Interactions	3	201,566	201,566	67,189	6,96	0,073
3-Way Interactions	1	26,245	26,245	26,245	2,72	0,198
Curvature	1	175,446	175,446	175,446	18,18	0,024
Residual Error	3	28,956	28,956	9,652		
Pure Error	3	28,956	28,956	9,652		
Total	11	698,608				

Nesta situação, a concentração do iniciador irá exercer a maior influência positiva (FIG.56) na quantidade de radicais presentes no meio e na entalpia, dado sua relação direta com a formação de radicais presentes no meio reacional.

Apesar de se aumentar a temperatura de ensaio, sua influência sobre a temperatura média da reação é menor no equipamento proposto frente ao equipamento padrão. Daí o motivo da concentração do iniciador se sobrepor às respectivas interações da temperatura, nos ensaios realizados no equipamento proposto.

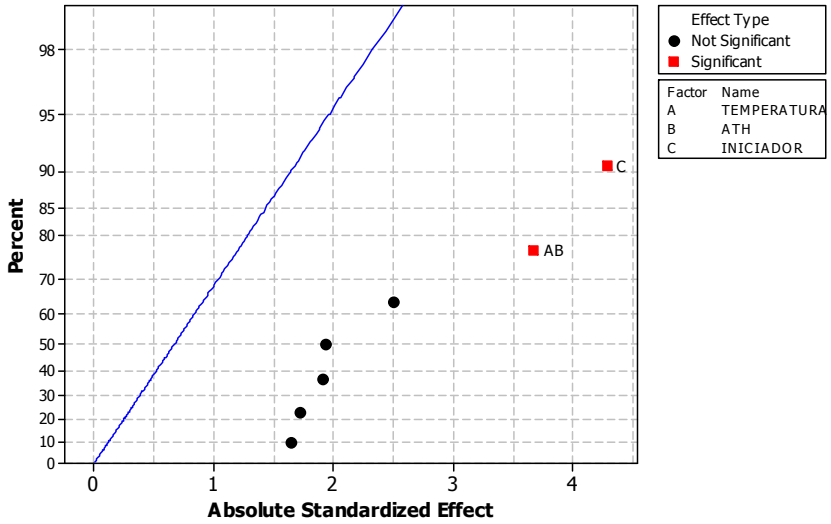


FIGURA 56 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre entalpia no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no Equipamento Proposto

Em segundo lugar encontra-se a influencia decorrente da interação entre a temperatura e a concentração de ATH, qual também se faz presente nos testes realizados no equipamento padrão.

5.3.1.3. Comparação dos projetos fatoriais das entalpias de reação obtidas nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão e proposto

Através da comparação dos resultados obtidos nos projetos fatoriais dos dois equipamentos (TAB.54), identifica-se uma similaridade de 50.00 % em relação à identificação do tipo de influência proporcionada pelas variáveis “Temperatura, Iniciador e ATH”. Há também uma similaridade de 50.00 % quanto à identificação da existência ou não de influências sobre a variável entalpia.

Assim, em relação à eficiência global (Eq.15) do sistema proposto frente a identificação e mensuração dos efeitos provenientes das variáveis independentes (temperatura, ATH e iniciador) sobre a entalpia de reação, pode-se obter um percentual de 25.00 %, valor este inferior ao obtido para a mesma variável em sistemas por iniciação térmica.

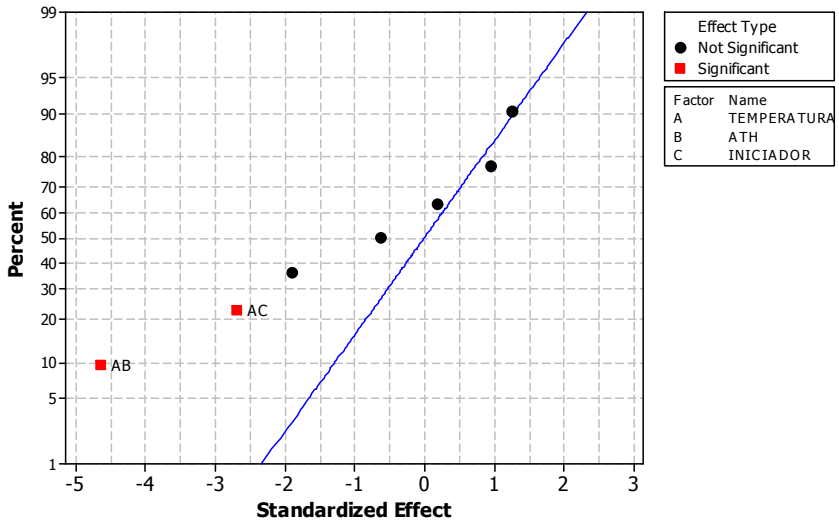
TABELA 54 - Resultados dos projetos fatoriais sobre a entalpia na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato no equipamento padrão o e proposto

VARIÁVEL	T - Padrão	T – Proposto	Resultado	P - Padrão	P – Proposto	Resultado
	Entalpia	Entalpia		Entalpia	Entalpia	
Temperatura	-1,89	1,72	**Oposto**	0,085	0,184	**Oposto**
ATH	-0,62	2,51	**Oposto**	0,545	0,087	**Similar**
BPO- 50	0,96	4,28	**Similar**	0,360	0,023	**Oposto**
Temperatura x ATH	-4,63	3,67	**Oposto**	0,001	0,035	**Similar**
Temperatura x BPO	-2,68	-1,93	**Similar**	0,021	0,149	**Oposto**
ATH x BPO	0,18	1,91	**Similar**	0,858	0,152	**Similar**
Temperatura x ATH x BPO	1,25	1,65	**Similar**	0,238	0,198	**Similar**
% de RESPOSTAS SIMILARES			**50.00%**			**50.00%**

Em se tratando do equipamento padrão o maior efeito advém da interação entre a temperatura e a concentração da carga, estando em segundo lugar a interação da temperatura com o iniciador, ambos apresentando uma correlação negativa. (FIG.57)

Quanto aos resultados obtidos pelo equipamento proposto, tem-se a concentração do iniciador como principal influência. Tal fato pode-se justificar pela questão da condutibilidade do porta amostra. Em segundo lugar tem-se a interação entre a temperatura e a concentração da carga “ATH”. Importante ressaltar que neste caso os efeitos apresentaram uma correlação positiva, inversa à obtida pelo equipamento padrão.

Equipamento Padrão



Equipamento Proposto

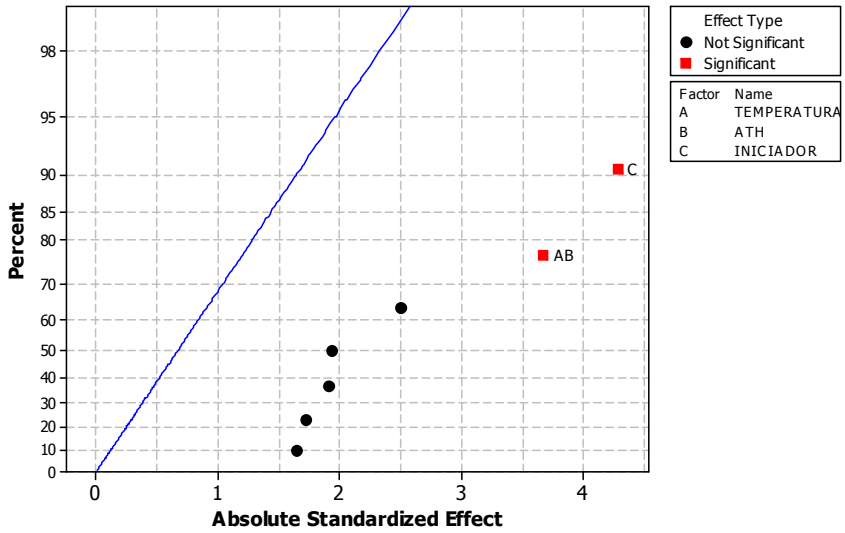


FIGURA 57 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Entalpia no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos Equipamentos Padrão e Proposto

5.3.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução

Na análise dos tempos de pico obtidos nos testes realizados com Perkadox em ambos os equipamentos, nota-se que as peculiaridades do equipamento proposto possibilitam obter uma melhor homogeneidade da temperatura no decorrer da reação, um menor tempo para aquecer a amostra, e conseqüentemente maiores taxas de conversão (entalpia) em menores intervalos de tempo.

TABELA 55 – Tempos de pico obtidos na polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato nos equipamentos padrão e proposto para análise DOE[k]

	AMOSTRA	TEMPO DE PICO EQUIP. PADRÃO (min)	TEMPO DE PICO EQUIP. PROPOSTO (min)
FATORIAL	**213**	46,00	55,52
	214	16,60	45,20
	215	31,20	35,30
	216	8,95	33,10
	217	36,46	38,37
	218	23,10	40,80
	219	29,80	35,15
	220	23,00	28,30
PONTO CENTRAL	**221**	22,70	30,10
	222	21,30	28,10
	223	20,30	31,80
	224	23,50	27,80
	Média do Ponto Central	**21,95**	**29,45**

A condição fornecida pelo equipamento padrão possibilitou uma entalpia média no ponto central 3,74% maior, com um tempo de pico 25,46% menor, ou seja, obteve-se uma maior taxa de conversão em menor tempo de processo (TAB.55).

Enquanto isto, no equipamento proposto as amostras levaram maior tempo para atingir a temperatura de pico, porém com menores níveis de conversão atingidos devido à menor entalpia.

5.3.2.1. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão

O projeto fatorial realizado no equipamento padrão (TAB.56) comprova haver influências tanto principais, quanto provenientes de interação de dois fatores sobre o tempo de pico.

Neste caso, a principal influência provém da temperatura empregada no ensaio, que contribuiu tanto para a formação dos radicais, quanto para o aumento na velocidade de propagação e terminação.

TABELA 56 – Análise fatorial DOE^k para Tempos de Pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no equipamento padrão

Estimated Effects and Coefficients for TEMPO DE PICO - PERKADOX (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		26,769	0,3901	68,62	0,000
TEMPERATURA	-18,212	-9,106	0,3901	-23,34	0,000
ATH	-7,062	-3,531	0,3901	-9,05	0,000
INICIADOR	2,638	1,319	0,3901	3,38	0,006
TEMPERATURA*ATH	3,687	1,844	0,3901	4,73	0,001
TEMPERATURA*INICIADOR	8,137	4,069	0,3901	10,43	0,000
ATH*INICIADOR	3,687	1,844	0,3901	4,73	0,001
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-0,413	-0,206	0,3901	-0,53	0,608
Ct Pt		-4,819	0,8723	-5,52	0,000

S = 1,56045 PRESS = 195,330
R-Sq = 98,68% R-Sq(pred) = 90,38% R-Sq(adj) = 97,72%

Analysis of Variance for TEMPO DE PICO - PERKADOX (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	1554,12	1554,12	518,041	212,75	0,000
2-Way Interactions	3	373,66	373,66	124,552	51,15	0,000
3-Way Interactions	1	0,68	0,68	0,681	0,28	0,608
Curvature	1	74,31	74,31	74,305	30,52	0,000
Residual Error	11	26,79	26,79	2,435		
Pure Error	11	26,79	26,79	2,435		
Total	19	2029,55				

Em segundo lugar está a influência proveniente da interação entre a temperatura e a concentração do iniciador, haja vista que um aumento na concentração do iniciador tenderá a fornecer mais radicais, enquanto que a temperatura irá acelerar a propagação.

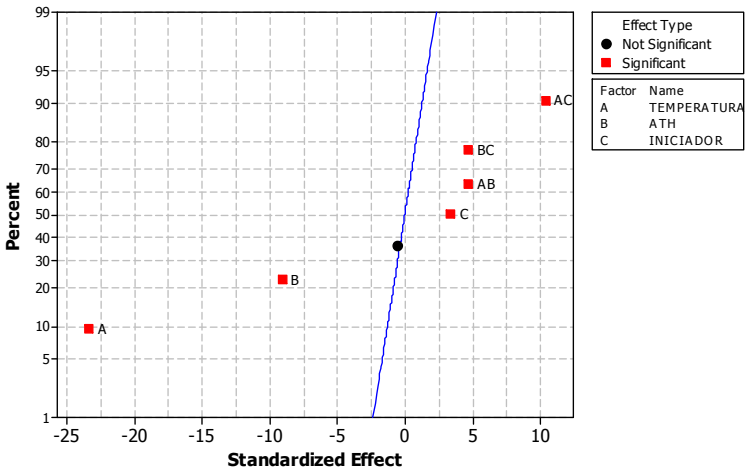


FIGURA 58 - Distribuição dos efeitos sobre Tempos de Pico no projeto fatorial da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no Equipamento Padrão

A influência decorrida da concentração da ATH vem a ser a segunda maior. Assim o aumento na temperatura, e a elevação na concentração da ATH tendem a contribuir para a redução no tempo de pico nos ensaios do equipamento padrão.

Quanto às outras influências, estas apresentam uma relação direta com tempo de pico obtido, demonstrando que um possível aumento nas mesmas, tenderá a reduzir a velocidade de reação, aumentando seu tempo. (FIG.58)

5.3.2.2. Projeto fatorial dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento proposto

Para o caso dos ensaios realizados no equipamento proposto, estes demonstram a existência de somente duas influências significativas para a redução do tempo de pico das reações, a concentração da ATH e a concentração do iniciador. (TAB.57)

TABELA 57 – Análise fatorial DOE^k para Tempos de Pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C equipamento proposto

Estimated Effects and Coefficients for PICO-PERK-EQUIP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		38,968	0,7228	53,91	0,000
TEMPERATURA	-4,235	-2,117	0,7228	-2,93	0,061
ATH	-12,010	-6,005	0,7228	-8,31	0,004
INICIADOR	-6,625	-3,313	0,7228	-4,58	0,020
TEMPERATURA*ATH	-0,290	-0,145	0,7228	-0,20	0,854
TEMPERATURA*INICIADOR	2,025	1,013	0,7228	1,40	0,256
ATH*INICIADOR	4,150	2,075	0,7228	2,87	0,064
TEMPERATURA*ATH*INICIADOR	-4,350	-2,175	0,7228	-3,01	0,057
Ct Pt		-9,268	1,2520	-7,40	0,005

S = 2,04450 PRESS = *
R-Sq = 98,29% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = 93,74%

Analysis of Variance for PICO-PERK-EQUIP (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	412,13	412,13	137,377	32,87	0,009
2-Way Interactions	3	42,81	42,81	14,271	3,41	0,170
3-Way Interactions	1	37,85	37,85	37,845	9,05	0,057
Curvature	1	229,03	229,03	229,031	54,79	0,005
Residual Error	3	12,54	12,54	4,180		
Pure Error	3	12,54	12,54	4,180		
Total	11	734,36				

Em relação à contribuição proveniente da concentração da ATH, é

possível que seu efeito esteja relacionado à alcalinidade conferida ao meio reacional, como já mencionado.

Quanto ao iniciador, sua contribuição pode estar atrelada à taxa de radicais gerados ao longo de reação, principalmente no início da reação. Trata-se de duas contribuições inversas, como visto na FIG. 59.

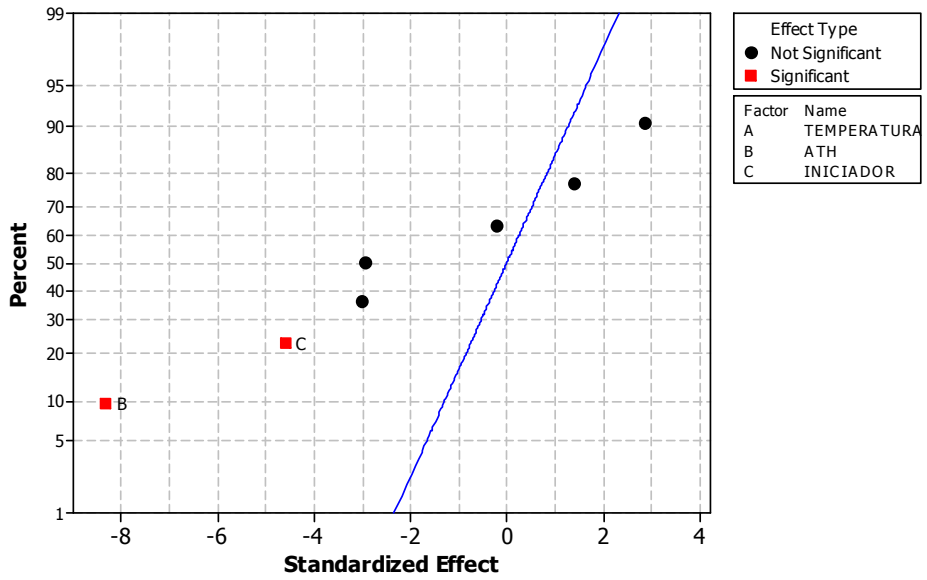


FIGURA 59 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempos de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C no Equipamento Proposto

5.3.2.3. Comparação dos projetos fatoriais dos tempos de pico obtidos nos testes de polimerização por oxi-redução no equipamento padrão e proposto

Ao comparar os resultados dos projetos fatoriais realizados nos dois equipamentos para a variável “tempo de pico”, é possível identificar uma similaridade ou equivalência de 28.57 % na identificação de influências existentes, e também 66.66 % quanto à identificação do tipo ou sentido da influência. (TAB.58)

Em relação à eficiência global do equipamento, no que se refere à identificação dos efeitos e suas contribuições para a variável tempo de pico em sistemas de oxi-redução, pode-se obter um percentual de 30,61%, um valor relativamente baixo, qual pode estar intimamente ligado às diferenças construtivas dos equipamentos.

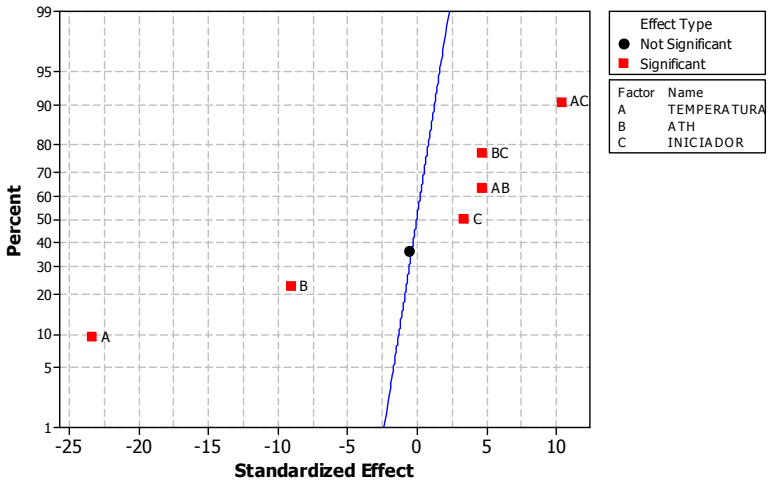
TABELA 58 - Resultados dos projetos fatoriais sobre os Tempos de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85℃ no Equipamento Padrão o e Proposto

VARIÁVEL	T - Padrão	T – Proposto	Resultado	P - Padrão	P – Proposto	Resultado
	Pico	Pico		Pico	Pico	
Temperatura	-23,34	-2,93	**Similar**	0,000	0,061	**Oposto**
ATH	-9,05	-8,31	**Similar**	0,000	0,004	**Similar**
BPO- 50	3,38	-4,58	**Oposto**	0,006	0,020	**Similar**
Temperatura x ATH	4,73	-0,20	**Oposto**	0,001	0,854	**Oposto**
Temperatura x BPO	10,43	1,40	**Similar**	0,000	0,256	**Oposto**
ATH x BPO	4,73	2,87	**Similar**	0,001	0,064	**Oposto**
Temperatura x ATH x BPO	-0,53	-3,01	**Similar**	0,608	0,057	**Oposto**
% de RESPOSTAS SIMILARES			**66,66 %**			**28,57 %**

Ao realizar a comparação entre os resultados obtidos por ambos os equipamentos, pode-se identificar a baixa sensibilidade por parte do equipamento proposto quanto à identificação de efeitos menores. Visualiza-se também que mais uma vez as diferenças construtivas principais “Tempo de Aquecimento” e “Material do porta-amostra” se fazem presentes em maior intensidade quando de efeitos de baixa magnitude, como no ocorrido.

Para o caso da variável tempo de pico, o equipamento proposto apresentou uma menor similaridade com o equipamento padrão, frente aos demais projetos fatoriais analisados anteriormente. Nesta situação, é possível que a diferença entre os tempos de aquecimento seja a maior responsável por tais resultados, haja vista que a temperatura, principal influência para o caso do equipamento padrão, não é variável influente no equipamento proposto (FIG.60).

Equipamento Padrão



Equipamento Proposto

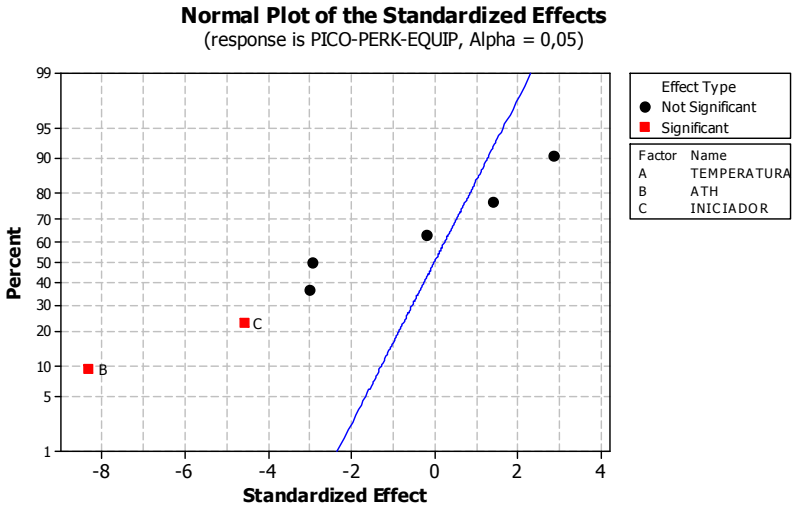


FIGURA 60 - Gráfico da distribuição dos efeitos sobre Tempo de pico da polimerização por oxi-redução de compostos de MMA com peróxido de terc-butil maleato a 85°C nos Equipamentos Padrão e Proposto

Deste modo, em reações do tipo oxi-redução as diferenças construtivas presentes se fizeram mais significativas perante os resultados de testes obtidos devendo, portanto, serem consideradas quando da simulação de testes.

6. CONCLUSÕES

A calorimetria vem a ser uma importante técnica para análise dos processos de polimerização, de modo a permitir o acompanhamento, controle e a implantação de melhorias nos produtos e processos. Dado os benefícios que proporciona seu uso não deve estar limitado somente a empresas que disponham de um grande aporte de capital para aquisição e manutenção dos equipamentos existentes.

Trata-se de uma tecnologia que precisa estar presente também nas MPE's, apoiando-as nas melhorias de seus processos e produtos, assim como em sua competitividade. Haja vista, que as reações de polimerização estão baseadas em mecanismos cinéticos complexos, onde variáveis como temperatura, tempo e composição geram influências significativas sobre o desempenho do processo e as características do produto.

Visto a importância de tal tecnologia, buscou-se no presente estudo desenvolver um sistema calorimétrico passível de se empregar na realização de testes de polimerização de compósitos, tendo por premissas obter um equipamento simples e de baixo custo.

Ao longo de seu desenvolvimento, algumas diferenças construtivas apresentaram grande influência sobre os resultados obtidos nos testes, devendo as mesmas ser então consideradas.

A primeira diferença identificada esta relacionada aos tempos que a amostra leva para atingir a temperatura de ensaio em cada equipamento. No equipamento padrão, este tempo vem a ser 10 vezes menor que o apresentado pelo equipamento proposto. Tal redução no tempo demonstrou exercer grande influência sobre o mecanismo de polimerização, impactando no aumento da temperatura média do sistema, e assim nas constantes de velocidade que regem a reação.

Através da realização das análises de regressão pode-se identificar que tanto para o caso de ensaios de polimerização por iniciação térmica com BPO, quanto nos ensaios de polimerização por oxi-redução, os diferentes tempos de aquecimento apresentados pelos equipamentos não geram influência sobre a conversão total obtida nas reações, e assim sobre a entalpia obtida.

Porém estes alteram a temperatura média do ensaio, modificando as constantes de velocidade da reação, e assim a taxa de polimerização média obtida.

Deste modo, ao reduzir o intervalo de aquecimento, faz-se com que as reações ocorram a uma taxa mais alta, requerendo um menor tempo total. Assim cada minuto a menos no intervalo de aquecimento reflete em uma redução de 0,48 minutos sobre o tempo de pico da reação, em se tratando dos ensaios via iniciação térmica.

Visto que o intervalo de tempo pode alterar os resultados dentre os equipamentos, tornou-se necessário extinguir tal diferença, de modo que os experimentos estivessem sujeitos as mesmas condições, quando da realização de um ANOVA.

Assim, mesmo com as diferenças, os resultados dos testes ANOVA realizados tanto em sistemas de iniciação térmica, quanto por oxi-redução, aponta que as entalpias de reação obtidas em ambos os equipamentos, são consideradas estatisticamente similares. Tal resultado se deve aos elevados *P-valor* obtido.

Tal fato comprova que o equipamento proposto é capaz de obter resultados similares ao padrão quando da realização de polimerizações por iniciação térmica e também por oxi-redução. Assim com tal resultado é possível assegurar que ambos os equipamentos produzem resultados passíveis de auxiliar quando do controle do material obtido.

Neste caso, as diferenças apresentadas impactaram a variável tempo de pico de reação. Apesar de ser esperado este resultado, o mesmo precisa ser considerado quando da mensuração da produtividade do processo, devendo ser comparado frente à realidade obtida no processo produtivo.

Por fim, visto a capacidade do equipamento proposto em apresentar resultados confiáveis quanto à entalpia de reação e grau de conversão buscou-se verificar a intensidade de influências que as diferenças entre os equipamentos podem gerar.

A utilização de dois diferentes mecanismos de reação possibilitou ampliar a abrangência da investigação. Desta forma, a presença de tais diferenças tende a reduzir a eficiência do sistema proposto quanto à geração de resultados compatíveis com os sistemas atualmente utilizados, de modo, a limitar sua compatibilidade a 44,46 % para o caso de reações por iniciação térmica, e a 19,04 % para o caso de sistemas por oxi-redução. (TAB.59)

TABELA 59 - Eficiência global do equipamento proposto para os projetos fatoriais envolvendo o Peróxido de benzoila - BPO e o Tert-butil peroxi-maleato - Perkadox.

Mecanismo	Variável	Sentido do Efeito (T) %	Identificação do Efeito (P) %	Eficiência Global %
Iniciação Térmica	Entalpia	66,67	66,67	44,46
	Tempo de Pico	50,00	100,00	50,00
Oxi-redução	Entalpia	50,00	50,00	25,00
	Tempo de Pico	66,67	28,57	19,04

Desta forma, foi possível identificar a capacidade do equipamento proposto em prover resultados confiáveis (95% de confiança), haja vista, que quando mantidas as mesmas condições de ensaio, este proporciona resultados estatisticamente compatível com um Calorímetro Comercial, porém a um menor custo.

Porém quando consideradas as diferenças relativas ao tempo de aquecimento, e também a composição do porta-amostra, estas terão influência direta sobre os testes, alterando os mecanismos de reação e conseqüentemente os resultados obtidos.

Dentre as diferenças principais, propõem-se a modificação do sistema de aquecimento empregado, visando possibilitar a realização de ensaios com tempos de aquecimento menores, e/ou maiores quando necessário. Trata-se de uma alteração viável, qual tende a contribuir para a melhora da confiabilidade do sistema e de sua flexibilidade quando da realização de testes.

Quanto a alteração da composição do porta amostra, esta também deverá ser revista, porém considerando sua possível viabilidade econômica. Neste caso, é possível realizar estudos posteriores empregando porta amostra de alumínio ou aço inox, mensurando sua influência nos resultados. Com a modificação da composição do porta amostra, é possível que não haja neecessidade de se alterar o sistema de aquecimento, haja vista que a amostra apresentará uma maior condutibilidade térmica.

Espera-se com a realização da alteração no porta amostra e no sistema de aquecimento obter uma maior compatibilidade do equipamento padrão frente os calorímetros comerciais, mesmo com as demais diferenças construtivas existentes.

7. PROPOSTAS FUTURAS

No decorrer do presente estudo tornou-se possível identificar uma série de diferenças construtivas passíveis de influenciar na cinética das reações e assim nos resultados obtidos nos testes. Na TAB. 60 é possível identificar as diferenças, assim como os potenciais efeitos decorrentes delas.

TABELA 60 - Principais diferenças existentes entre o equipamento padrão e o equipamento proposto

Parâmetro	Equip. Padrão	Equip. Proposto	Efeito
Quantidade de amostra utilizada	No equipamento padrão, é de aproximadamente 50 mg.	No equipamento proposto as amostras são de aproximadamente 2,5 g.	Quantidades maiores de amostra levam a uma geração maior de calor no decorrer da reação, acelerando-a.
Tempo de aquecimento da Amostra	Tempo pode variar de acordo com o teste. Através de software de programação	O tempo irá variar segundo a quantidade de amostra, não podendo ser controlado	Exerce influência direta sobre a temperatura média do ensaio e respectivamente sobre a taxa de polimerização.
Forma e dimensão do forno	O empregado no equipamento proposto apresenta maior dimensão, impactando na homogeneização da temperatura em seu interior, requerendo para isto um maior fluxo de ar		
Posição do termopar perante a amostra	Este se situa fora da amostra, em contato direto com o porta-amostra	O termopar encontra-se inserido diretamente na amostra	Minimiza os erros provenientes da diferença de temperatura entre a amostra e o porta-amostra
Material empregado no porta amostra	É constituído de alumínio, e apresenta uma condutividade térmica de 237 W/(m*k),	É composto de vidro, e apresenta uma condutividade de aproximadamente 0,86 W/(m*k)	Está relacionado a capacidade de troca térmica que a amostra terá com o sistema.

Ao longo da realização dos testes pode-se perceber que algumas da diferenças construtivas existentes entre os equipamentos possuem grande influência sobre os resultados obtidos nos testes de polimerização, quer seja por iniciação térmica ou por oxi-redução.

Dentre as diferenças existentes, duas se mostraram mais significativas no decorrer dos testes, proporcionando maior influência sobre os resultados. Primeiramente tem-se o tempo que o sistema leva para aquecer a amostra (Tab.61), relacionado à capacidade da resistência instalada.

Tabela 61 - Principal diferença identificada nos ensaios de Polimerização por Iniciação Térmica

Mecanismo	Principal Influência	Descrição
Oxi-redução	**Tempo de Aquecimento**	Trata-se de um mecanismo onde a velocidade esta sob forte influência da relação equimolar do oxidante e redutor, e da energia disponível para este processo. O fato do equipamento proposto apresentar menor temperatura no inicio da reação, esta irá influenciar o processo de geração de radicais pela oxi-redução, reduzindo a velocidade média de polimerização obtida. Mesmo com a amostra tendo maior acumulo de calor, tal diferença não compensou a baixa taxa de geração de radicais no inicio da reação.

Neste caso, existe uma necessidade quanto ao aumento da potência da resistência, visando possibilitar a realização de ensaios com menor intervalo de aquecimento. Trata-se de uma modificação valida, qual tende a melhorar o grau de precisão do sistema, permitindo realizar testes sob diferentes tempos de aquecimento.

Outra importante diferença vem a ser a composição do porta-amostra (Tab.62), que como visto interfere na capacidade de dissipação de calor da amostra para o sistema, no decorrer da reação.

Esta também deverá ser revista, sendo necessário realizar estudos empregando porta-amostras de alumínio ou aço inox, mensurando sua influência

nos resultados. Espera-se com a realização de tais alterações obter uma maior compatibilidade do equipamento padrão frente os calorímetros comerciais, mesmo com as demais diferenças construtivas existentes.

Tabela 62 - Principal diferença identificada nos ensaios de Polimerização por Oxi-redução

Mecanismo	Principal Influência	Descrição
Iniciação Térmica	**Material do Porta Amostra**	O fato do material do porta amostra proporcionar maior acumulo de calor no sistema, faz com que seja compensada em parte a diferença entre os tempos de aquecimento para reações com duração superior a 50 minutos.

Quanto às demais diferenças, não fora possível identificar influências significativas de sua parte, que justifiquem a realização de alterações.

Torna-se também necessário realizar futuramente outros testes empregando diferentes tipos de monômeros e iniciadores, principalmente para reações que apresentem um intervalo curto, como no caso dos adesivos, e também reações com longos tempos de duração (tempos superiores a 4 horas). Estes ensaios possibilitariam mensurar o grau de confiança deste sistema para outros tipos de polímeros, que não somente acrílico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, Jeremias; **Física Experimental II**; departamento de Física da Universidade Federal do Piauí; (s.d); p.7.

ASTM E – 2070 – **Standart test method for kinetic parameters by dsc using isothermal methods**. 2008. ICS Number Code 17.200.10

BAXTER, Mike; **Projeto de Produto**; tradução IIDA, Itiro; Editora Edgard Blucher; São Paulo; 2° edição; 2008.

BOX. George E. P.; HUNTER, J. Stuart; HUNTER, Willian. **Statistics for Experiments: Design, Inovation, and Discovery**. 2° edição. Wiley – Interscience. 2005.

BUTTON, Sérgio Tonini. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Campinas – SP. Universidade Estadual de Campinas. Fev. de 2012.

CALLISTER, W. D. Jr; **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução; Rio de Janeiro; editora LTC; 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.; **Ciência dos Polímeros** – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros; São Paulo; editora Artliber; 2002.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**; São Paulo; editora Artliber; 2004.

COUTINHO, Fernanda Margarida Barbosa; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand; **Reações de Polimerização em Cadeia** – Mecanismo e Cinética; Rio de Janeiro; Editora Inter-ciência; 2006.

DEKKER, Marcel; ***Handbook of Polymer Synthesis*;** editor Hans R. Kricheldorf; New York; 1992.

DOANE. David. P.; SEWARD, Lori. E. **Estatística Aplicada a Administração e a Economia**. Tradução Solange Andreoni. São Paulo. Ed. McGraw-Hill. 2008.

FACHIN, Odilia – **Fundamentos de Metodologia**. São Paulo. Editora Saraiva. 5° edição (ver. E atual.). 2009.

GIUDICI, Reinaldo. **Projeto de Reatores para Processos de Polimerização**. Apostila. São Paulo. Escola Politécnica – Universidade de São Paulo/USP. 2009.

HIROTA, Wilson Hideki. **Avaliação de Técnicas Calorimétricas Aplicadas ao Monitoramento de Processos Químicos**. São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. 2009.

IBRAHIM, Khalid; **Polymerization of methyl methacrylate in the presence of iron(II) complex with tetradentate nitrogen ligands under conditions of atom transfer radical polymerization**; Eurpean Polymer Journal; ed. 40; 2004

LEVY NETO, Flaminio; PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos Estruturais**. Ciências e Tecnologia. 1° Edição. São Paulo. Editora Edgard Blucher. 2006

MACHADO, Cintia de Vasconcellos. **Grau de conversão, temperatura de transição vítrea, microdureza e resistência ao impacto de uma resina acrílica quimicamente ativada submetida a diferentes condições de polimerização**. Porto Alegre – RS. Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. Set. de 2005.

MACHADO, Paula Forte de Magalhães Pinheiro Bonassi; **Polimerização via Radical Livre para Polímeros Lineares e ramificados usando Iniciadores Mono e Di-funcional**; Campinas – SP; Faculdade de Engenharia Quimica da Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP; dez. 2004; p. 158.

MALISKA, Ana Maria; **Microscopia Eletrônica de Varredura**; Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. (s.d); p.98.

MOTTA, Leila A. de Castro; SILKUNAS, Nelson; RODOLFO JUNIOR, Antonio. **Durabilidade dos Polímeros**. São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. Maio de 2002.

ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia, cinética de polimerização e resistência mecânica de sistemas para a produção de espumas cerâmicas via "Gelcasting". In **Revista Cerâmica, Cerâmica,** vol.47, no.302, São Paulo – SP. Abril/maio e junho de 2001. Disponível em:

(http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132001000200006&script=SCi_arttext)

PRYOR, William A. **Introdução aos Estudos dos Radicais Livres.** Tradução Paulo de carvalho Ferreira. Editora Edgard Blucher; São Paulo; 1970.

RABELLO, Marcelo Silveira; **Aditivação de Polímeros**; São Paulo; editora Artliber; 2000.

REMPP, Paul*;* MERRILL*, A.* ***Polymer Synthesis***; editora Huthing & Wepf Verlag; Segunda edição Revisada; Nova York; 1991.

SILVA, João Gilberto Corrêa. **Estatística Experimental: Análise Estatística de Experimentos**. Pelotas – RS. Instituto de Física e Matemática -Universidade Federal de Pelotas. 2007.

SILVA, E. L. e MENEZES, E. M. **Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação**. Florianópolis: Laboratório de Ensino à Distância da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. 118p.

SOUZA, Adriano Mendonça, et al. **Introdução a projetos de experimentos: caderno didático**. Santa Maria – RS. Universidade Federal de Santa Maria – Depto de Estatistica. 2002.

STICKLER, M.; RHEIN, T**.; Polymetacrilates in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry**, 5° edição; editora VHS: New York, 1992, A21, 473.

SUN, Jun-quan; **Polymerization of methyl metacrylate whit ethylene bridged heterodinuclear metallocene of samarium and titanium** – Study on sinergism and kinetics; Journal of Zhejiang University, dezembro de 2001.

TA INSTRUMENTS. **A Review of DSC Kinetics Methods**. TA Instruments – Thermal Analysis & Rheology. 2000. Disponível: (http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA073.PDF)

TENTARDINI. Eduardo Kirinus; MATOS, Toseli de Farias. **Caracterização Termofísica de Materiais por Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC**. Projeto de Cooperação Sul-Americana em Identificação de Propriedades Físicas em Transferência de Calor e Massa. IMMETRO e Ministério do Desenvolvimento, Industria e Comércio Exterior. (2002)

TOBOLSKY, Arthur V.; MARK Herman F.; **Polymer Science and Materials**; editora John Wiley & Sons; New York – EUA; 1971.

VALLO, Caludia L.; **Theoretical Prediction and Experimental Determination of the Effect of Mold Characteristics on Temperature and Monomer Conversion Fraction Profiles During Polymerization of a PMMA**-Based Bone Cement; 2002.

WENDHAUSEN, Paulo A. P.; **Apostila de Analises Térmicas.** Elaborado por Guilherme Rodrigues e Otávio Marcheto. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina; SC; 2002; p. 47.

ANEXOS

I. **Artigo** - The Influence of n-butyl mercaptan on acrylic compounds obtained winder γ-gama radiation