

BRUNO DE MATOS BRIZZI

DETERMINAÇÃO DE ESTIRENO RESIDUAL EM POLIÉSTER
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO (PRFV) ATRAVÉS DE DUREZA
BARCOL

SÃO PAULO
2009

BRUNO DE MATOS BRIZZI

DETERMINAÇÃO DE ESTIRENO RESIDUAL EM POLIÉSTER
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO (PRFV) ATRAVÉS DE DUREZA
BARCOL

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

SÃO PAULO
2009

BRUNO DE MATOS BRIZZI

DETERMINAÇÃO DE ESTIRENO RESIDUAL EM POLIÉSTER
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO (PRFV) ATRAVÉS DE DUREZA
BARCOL

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO
2009

RESUMO

O estudo realizado foi de encontrar uma relação entre a determinação de estireno residual na matéria plástica em poliéster reforçado com fibra de vidro (PRFV) atualmente realizado por cromatografia gasosa e uma possível determinação através de dureza Barcol. Foram realizados ensaios em 6 amostras de um mesmo fabricante de dureza Barcol, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e cromatografia gasosa com detector por ionização de chama. Após análise criteriosa dos dados, foi possível obter uma relação consistente, inclusive com aproximação por uma equação polinomial, entre os valores de cromatografia gasosa realizados pelo laboratório Analytical Solutions com a dureza Barcol. Esses resultados ajudarão a diminuir o tempo para a determinação do estireno residual da amostra, além de um menor custo por ensaio.

Palavras chave: Dureza Barcol, PRFV, Estireno residual, Cromatografia gasosa, DSC.

ABSTRACT

The present study aims to establish a correlation between residual styrene on plastic material with polyester boosted with glass fiber (PRFV), currently tested on gas chromatography and a possible determination by Barcol hardness. It was tested 6 samples of the same manufacturer in Barcol hardness, differential scanning calorimetry (DSC) and gas chromatography with flame ionization detector. As a result of a criterious data analysis, it was possible to obtain a consistent correlation, with a polynomial equation aproximity between the values of gas chromatography conducted by Analytical Solutions laboratory and the Barcol hardness. The results will support the decrease on the time spent to determine the residual styrene on the sample, as well as reduce the cost per test.

Key words: Barcol hardness, PRFV, Residual styrene, Gas chromatography, DSC.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PSQ	Programa Setorial da Qualidade.
PBQP-H	Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat.
ABMACO	Associação Brasileira de Materiais Compósitos.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
NBR	Norma Brasileira
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
PRFV	Poliéster reforçado com fibra de vidro
NPG	Neo pentil glicol
DCT	Detector por condutividade térmica
DIC	Detector por ionização em chama
W	Tungstênio
Au	Ouro
W-Re	Liga Rênio-Tungstênio
DSC	Differential scanning calorimetry (Calorimetria diferencial de varredura)
T_g	Temperatura de transição vítrea
DIN EN ISO	Norma européia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Empresas auditadas pelo programa	10
1.2	Normalização adotada para a constatação da qualidade dos produtos auditados	11
1.3	Requisitos analisados	11
2	OBJETIVO	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	PRFV	15
3.1.1	Aspectos históricos do PRFV	15
3.2	Fibras	16
3.2.1	Tipos de Fibra.....	17
3.2.2	Organização das fibras.....	18
3.3	Resinas	19
3.3.1	Poliéster Ortoftálico	20
3.3.2	Poliéster Isoftálico.....	21
3.3.3	Resina Poliéster Isoftálica com NPG	21
3.3.4	Resina Poliéster Bisfenólica	22
3.3.5	Resina Poliéster Éster Vinilica	23
3.3.6	Resina Poliéster Tereftálica	24
3.3.7	Resina Poliéster Auto Extinguível.....	24
3.4	Tipos de processamento.....	25
3.4.1	“Hand Lay Up” (processo manual).....	25
3.4.2	“Spray-up” (deposição à pistola).....	26
3.4.2	“Filament Winding” (bobinagem).....	27
3.4.3	Comparação entre os processos de fabricação.....	28
3.5	Cromatografia gasosa.....	29
3.5.1	Detector por condutividade térmica (DCT)	31
3.5.2	Detector por ionização em chama (DIC).....	32
3.6	Equação de Fox Flory	33
3.7	Differential scanning calorimetry (DSC)	34

3.7.1	DSC de fluxo de calor.....	35
3.7.2	DSC de compensação de potência	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Cromatografia gasosa.....	37
4.1.1	Corpo de prova:.....	37
4.1.2	Aparelhagem	37
4.1.3	Ensaio.....	38
4.1.3.1	Preparo do padrão de monômero de estireno.....	38
4.1.3.2	Preparo da amostra	39
4.1.3.3	Análise cromatográfica.....	39
4.2	Dureza Barcol	39
4.2.1	Corpo de prova.....	39
4.2.2	Aparelhagem	40
4.2.3	Ensaio.....	40
4.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
4.3.1	Corpo de prova.....	42
4.3.2	Aparelhagem	42
4.3.3	Ensaio.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Cromatografia gasosa.....	43
5.2	Dureza Barcol	44
5.3	Differential scanning calorimetry (DSC)	46
5.4	Estireno residual x Dureza barcol	50
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

A empresa TESIS – Tecnologia de Sistemas em Engenharia Ltda. esta no ramo de controle de qualidade de materiais para construção civil desde 1989. Esse trabalho se da através da estruturação de Programas Setoriais da Qualidade (PSQs) inseridos do PBQP-H (Programa Brasileiro da Qualidade e Produtividade do Habitat).

A TESIS foi contratada pela ABMACO (Associação Brasileira de Materiais Compósitos) para realizar a gestão técnica do Programa de Garantia da Qualidade de Reservatórios de Poliéster Reforçados com Fibra de Vidro. Esse PSQ iniciou-se em 2003 e tem como principais objetivos:

- Elaborar mecanismos específicos para garantir a conformidade dos reservatórios de poliéster reforçado com fibra de vidro para água potável em relação à Norma Brasileira e à legislação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), quanto à manutenção da potabilidade da água armazenada;
- Atingir e manter a qualidade dos produtos, segundo as especificações técnicas pertinentes, de forma a atender às necessidades dos usuários;
- Prover de confiança os participantes do Programa de que a qualidade pretendida está sendo atingida e mantida;
- Prover de confiança os compradores do produto de que a qualidade pretendida está sendo alcançada e mantida nos produtos fornecidos;
- Fornecer informações que permitam o efetivo combate à não-conformidade sistemática.

A interação entre os diversos participantes do Programa está sendo realizada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 1.

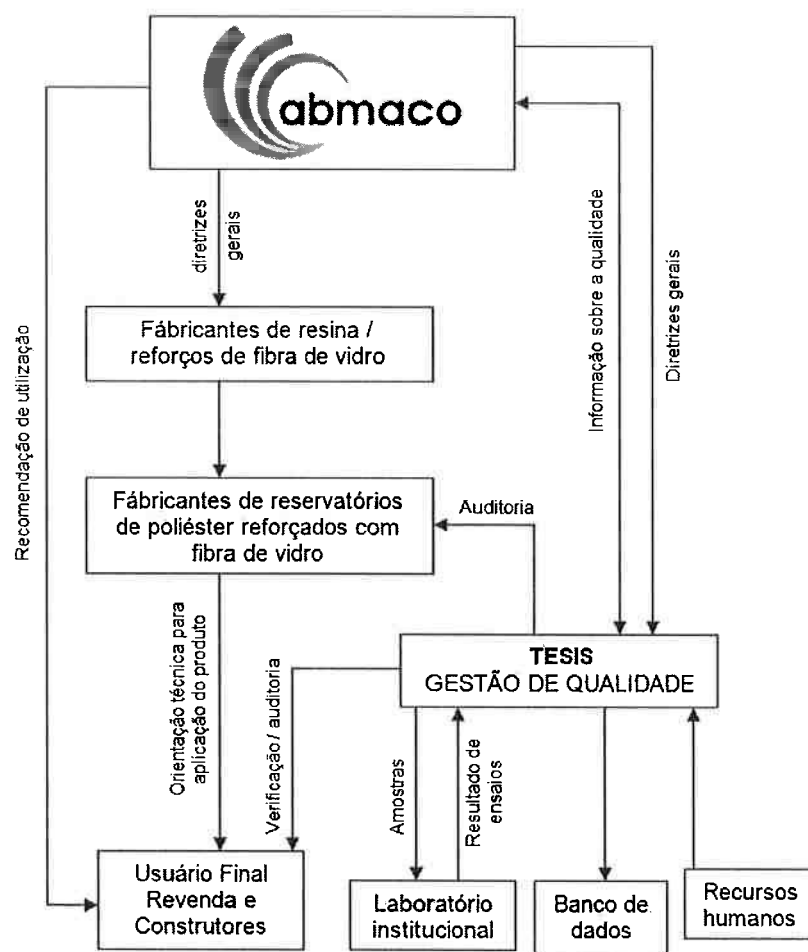


Figura 1 - Fluxograma de interação entre os diversos participantes do Programa

1.1 Empresas auditadas pelo programa

O Programa de Garantia da Qualidade para Reservatórios de Poliéster Reforçados com Fibra de Vidro para Água Potável controla atualmente a conformidade de reservatórios de PRFV de volume nominal 500 litros produzidos por 11 empresas (entre participantes e não participantes do programa).

Além dos fabricantes de reservatórios, participam do Programa três empresas fornecedoras de matéria-prima, quais sejam: NOVAPOL Plásticos Ltda. (fabricante de resina de poliéster); REICHHOLD do Brasil Ltda. (fabricante de resina de poliéster) e OWENS CORNING Fiberglass A.S. Ltda. (fabricante de reforço de fibra de vidro).

1.2 Normalização adotada para a constatação da qualidade dos produtos auditados

A verificação da qualidade dos reservatórios de poliéster reforçados com fibra de vidro de 500 litros é realizada com base nas seguintes normas técnicas:

→ **NBR13210/05** - Reservatório de poliéster reforçado com fibra de vidro para água potável – Requisitos e métodos de ensaio;

→ **NTE 1090-RE-NT001/08** - Reservatório de poliéster reforçado com fibra de vidro para água potável de volume nominal de até 2000 litros (inclusive) – Requisitos e métodos de ensaio.

1.3 Requisitos analisados

As normas acima citadas especificam os requisitos que devem ser analisados nos reservatórios de PRFV para considerá-los aptos ao uso. Na tabela a seguir estão as especificações para todas as exigências da ABNT.

Tabela 1: Requisitos especificados nas normas de referência e avaliados pelo Programa

REQUISITOS	ESPECIFICAÇÃO
Aspectos visuais	O reservatório não deve apresentar fissuras, bolhas, rebarbas ou furos, fibras expostas, projeções agudas ou outras imperfeições. A sua superfície em contato com a água deve ser lisa.
Marcação	O reservatório deve trazer na sua superfície pelo menos as seguintes informações de forma legível. A marcação deve se manter legível ao longo do tempo.
	- nome ou marca de identificação do fabricante;
	- data de fabricação;
	- volume nominal;
	- especificação da matéria-prima;
	- referência à Norma Brasileira.
	O reservatório deve estar acompanhado de informações impressas (por exemplo, manual ou folheto de instrução) que indiquem pelo menos:
Dimensões	- condições de operação e de instalação do reservatório;
	- garantia;
	- dimensões e massa do reservatório (cheio e vazio de água);
	- indicação dos possíveis locais das ligações hidráulicas em conformidade com os indicados no corpo do reservatório.
	O reservatório deve ter as suas dimensões nominais especificadas pelo fabricante, e os valores determinados em ensaios não devem diferir mais de $\pm 5\%$ dos valores nominais declarados (diâmetro da base de apoio, diâmetro da maior seção da tampa e altura com tampa).
Massa	O reservatório deve ter a sua massa nominal especificada pelo fabricante, e os valores determinados em ensaios não devem diferir acima de -5% (variação para menos) e $+15\%$ (variação para mais) do valor nominal declarado.
Opacidade	O reservatório (corpo e tampa) não deve admitir transmitância luminosa superior a $0,2\%$ da luminosidade visível incidente.
Estireno residual na matéria plástica	O reservatório não deve apresentar concentração de estireno residual na sua matéria plástica superior a 2500 mg de estireno/kg de amostra (Resolução nº 105 -anexo XII - da ANVISA).
Migração específica para água	O reservatório não deve permitir a migração específica para a água armazenada de concentrações de estireno e diclorometano superiores a 20 µg/L (Portaria nº 518 da ANVISA).
Volumes útil e efetivo	volume útil $\geq 75\%$ vol. nominal
	$90\% \text{ v.nominal} \leq \text{v.efetivo} \leq 120\% \text{ v.nominal}$
Resistência ao impacto	O reservatório não deve apresentar perda de estanqueidade a água após queda livre a altura de $0,4 \text{ metros}$ e após impactos localizados de 20 Joules no corpo e de 5 Joules na tampa.

Dentre os requisitos acima citados, estireno residual na matéria plástica e migração específica são os mais importantes pelo fato de o monômero de estireno ser cancerígena ao ser ingerido em grandes quantidades.

O estudo de novas alternativas para a determinação do estireno na matéria plástica iniciou-se com as reprovações sistemáticas dos produtos de empresas participantes nesses dois requisitos. A partir disso, houve um questionamento (parte em negrito) sob a validade da resolução 105 da ANVISA para avaliar os produtos de PRFV pois a mesma enfatiza: *“Este regulamento técnico se aplicado à determinação de estireno em embalagens e equipamentos plásticos elaborados com **poliestireno (PS) e outros copolímeros que utilizem este monômero e que se destinem a entrar em contato com alimentos.**[10]”*.

2 OBJETIVO

Esse trabalho tem por objetivo utilizar um ensaio mais simples e rápido (dureza Barcol) para se determinar a qualidade de um material feito com poliéster reforçado com fibra de vidro (PRFV) quanto ao requisito estireno residual na matéria plástica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRFV

Poliéster reforçado com fibra de vidro (PRFV) é definido como um material compósito. Tsuzuki [4] define material compósito como um material de elevado desempenho que apresenta dois ou mais constituintes quimicamente diferentes na escala macroscópica e com uma interface bem definida entre eles.

A idéia de se unir constituintes diferentes se deu para combinar características de ambos os materiais. No caso do PRFV, se tem a facilidade de conformação da matriz polimérica com as elevadas propriedades mecânicas na direção longitudinal das fibras.

As principais propriedades que podemos destacar nos plásticos reforçados com fibra de vidro são:

- ✓ Baixo custo das matérias-primas e de produção
- ✓ Alta resistência específica (resistência/peso)
- ✓ Facilidade de manuseio e moldagem (possibilidade de se produzir formas mais complexas)
- ✓ Variedade de projetos, devido a grande variedade de combinações de resinas de poliéster insaturado presentes no mercado e das fibras - disposição das mesmas (mantas, roving picado entre outros) e os materiais de sua composição (fibra de vidro, fibras naturais como juta).

3.1.1 Aspectos históricos do PRFV

Os aspectos históricos do PRFV podem ser resumidos da seguinte forma:

- ✓ 12.000 A.C. - primeiro relato da presença de material com características de vidro.
- ✓ 7.000 A.C. – obtenção pelos fenícios de vidro puro
- ✓ 1.500 A.C. – uso de vidros no Egito na fabricação de pequenas peças de decoração (GRISON¹⁶)
- ✓ 1.200 – Veneza era o centro da indústria do vidro no desenvolvimento de técnicas de processamento e na própria produção.
- ✓ 1.713 – primeiras referências às fibras de vidro.
- ✓ 1831 – obtenção do estireno.
- ✓ 1.847 - J.J. Berzelius obtém massa resinosa.
- ✓ 1901 – Watson Smith obtém o poliéster.
- ✓ 1.921 – primeira idéia em introduzir elementos de reforço em plásticos.
- ✓ 1.950 – chega o poliéster ao Brasil.

3.2 Fibras

Os vidros comerciais são produzidos através de uma mistura de óxidos inorgânicos na qual a sílica (SiO) é o mais importante. Além da sílica, os óxidos de boro e fósforo são formadores de retículos; já os óxidos como MgO , PbO , NaO , AlO etc., apresentam a característica de modificadores, ou seja, não participando da formação do reticulado amorfo do vidro. Entre os principais modificadores estão os óxidos de cálcio e sódio.

Os átomos de sódio presentes nos vidros alcalinos apresentam grande mobilidade na massa vítrea por apresentarem raio atômico pequeno. Assim, podem ser extraídos com facilidade pelo meio ambiente formando buracos e/ou lacunas no material. Na saída desses átomos há a formação de fissuras superficiais que podem se propagar e enfraquecer a estrutura. Já em vidros que também apresentam átomos de cálcio, por terem um raio atômico maior, dificultam a mobilidade e extração do sódio e desta forma torna-se um material sem fissuras superficiais deixando a estrutura reforçada.

Outra característica importante nas fibras de vidro é que por apresentarem uma grande relação superfície/volume, o resfriamento tanto da região superficial como interna é feita de forma mais uniforme e com isso as tensões superficiais são muito reduzidas ajudando no reforço da estrutura.

3.2.1 Tipos de Fibra

Existe uma grande variedade de fibras usadas com matrizes poliméricas dentre as principais estão a fibra de carbono, de vidro tipo S e E, aramidas e naturais.

A fibra de carbono é constituída de longas cadeias com alta resistência a tração devido a orientação das cadeias paralelas ao eixo da fibra. Outras características importantes são a de ser inerte quimicamente e de não perturbar a estabilidade do polímero.

Com relação a fibra de vidro E é um vidro borosilicato [5] sem nenhuma formulação especial, ao contrário da fibra tipo S que apresenta excelente resistência ao impacto e fadiga, alta resistência a tração e módulo de elasticidade maior do que a fibra tipo E [5 e 7].

As fibras aramidas mais conhecidas como “Kevlar” tem como pontos principais a alta resistência ao impacto e resistência a tração aliadas a uma baixa densidade ($1,44\text{g/cm}^3$) [7]. Apesar dessas excelentes características apresenta mal desempenho em compressão, não sendo recomendada sua utilização em esforços de flexão.

Com o advento de cada vez mais se utilizar materiais biodegradáveis e de fontes renováveis, as fibras naturais principalmente de juta, sisal e coco vêm substituindo parcial ou totalmente as fibras de vidro tipo E em produtos nos quais não tem responsabilidade estrutural como alguns componentes automobilísticos, revestimentos internos, painéis, assentos entre outros.

3.2.2 Organização das fibras

A disposição das fibras na matriz polimérica é um fator muito importante na determinação do nível máximo de resistência do material assim como a direção ou as direções em que essa propriedade é obtida.

A seguir são apresentadas as possíveis alternativas de arranjo das fibras no material:

Unidirecional – Apresenta uma elevada resistência na direção das fibras. A porcentagem de fibra pode chegar a 80% nessa disposição.

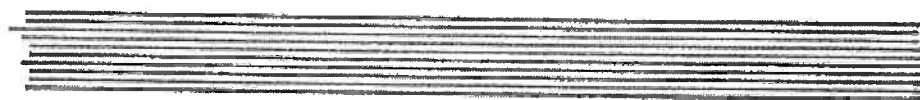


Figura 1 [3]

Bidirecional – As fibras são organizadas de forma perpendicular conforme a figura abaixo:

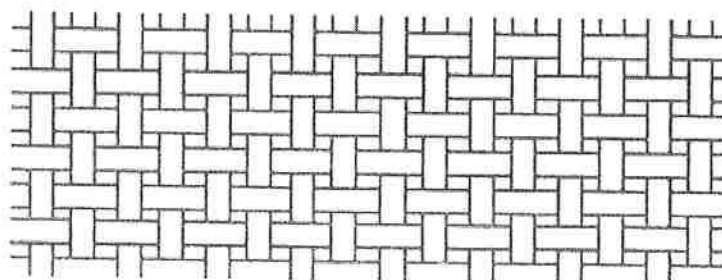


Figura 2 [3]

As direções preferenciais de resistência mecânica são longitudinalmente a disposição das fibras.

Multidirecional ou **Aleatório** – Resistência mecânica uniforme em todas as direções. O teor de vidro varia entre 25 e 35% em peso.

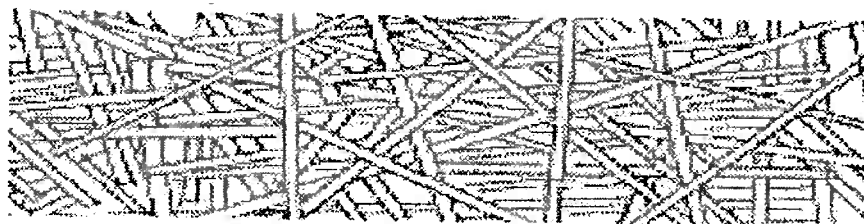


Figura 3 [3]

3.3 Resinas

As resinas de poliéster são utilizadas como matriz polimérica nos mais diversos produtos. Dependendo das solicitações e esforços que o material deverá suportar, há uma resina que se adéqua a essas exigências.

Esse tipo de resina é resultado da polimerização por policondensação de três componentes básicos: ácidos saturados, ácidos insaturados e glicóis. Cada um desses componentes apresenta sua função para a obtenção da resina de poliéster apresentados na tabela abaixo.

Tabelas 1 – componentes da resina poliéster e suas principais funções

Componente	Principal função
Ácido insaturado	Fornece ligações cruzadas futuras (“ <i>crosslinks</i> ”)
Ácido saturado	Determina a concentração das moléculas do ácido insaturado ao longo da cadeia do poliéster
Glicol	Meio para esterificação e ligação entre os ácidos formando o poliéster

Após a reação dos componentes acima relacionados se obtém uma estrutura parecida com a seguir:

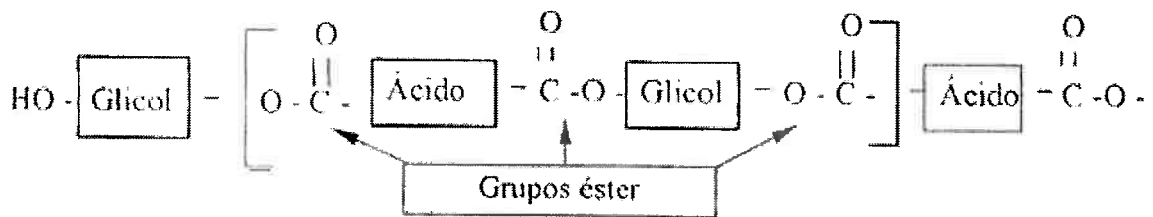


Figura 4 - molécula de poliéster [7]

As principais resinas utilizadas comercialmente são:

- ✓ Poliéster Ortoftálico
- ✓ Poliéster Isoftálico
- ✓ Resina Poliéster Isoftálica com NPG
- ✓ Resina Poliéster Bisfenólica
- ✓ Resina Poliéster Éster Vinílico
- ✓ Resina Poliéster Teraftálica
- ✓ Resina Poliéster Auto Extinguível
- ✓ Resina Poliéster Flexível

3.3.1 Poliéster Ortoftálico

São amplamente utilizadas atualmente devido ao seu menor custo com relação as demais resinas presentes no mercado.

A resina ortoftálica é formada através da reação entre um álcool saturado (ortoftálico), álcool insaturado e um bi álcool.

A resina ortoftálica apresenta a seguinte forma:

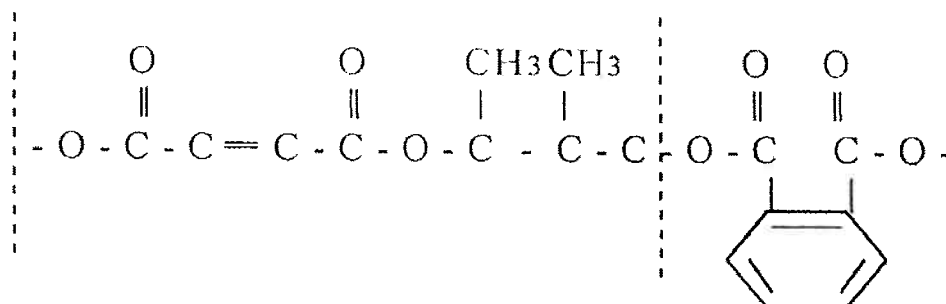


Figura 5 - Resina ortoftálica [7]

São utilizadas para produção de reservatórios de água, peças para automóveis (parachoques, spoiler, capotas), telhas, cascos de embarcações, orelhões e qualquer outro produto onde não necessite alta resistência química.

A baixa resistência química se deve ao fato de se usar um excesso de glicol no momento da reação para se obter um produto com baixo índice de acidez.

3.3.2 Poliéster Isoftálico

Quando o ácido utilizado na produção da resina é o isoftálico, obtemos a resina com a mesma denominação. Na manufatura deste tipo de resina, os radicais ácidos encontram-se mais distanciados na cadeia e por conseqüência, obter polímeros mais longos que os ortoftálicos sem adição excessiva de glicol.

Devido a ser constituída de polímeros mais longos, a resina isoftálica apresenta uma maior resistência ao impacto. Essa melhoria na propriedade mecânica se resume a uma absorção de energia através de uma pequena deformação no material de forma temporária.

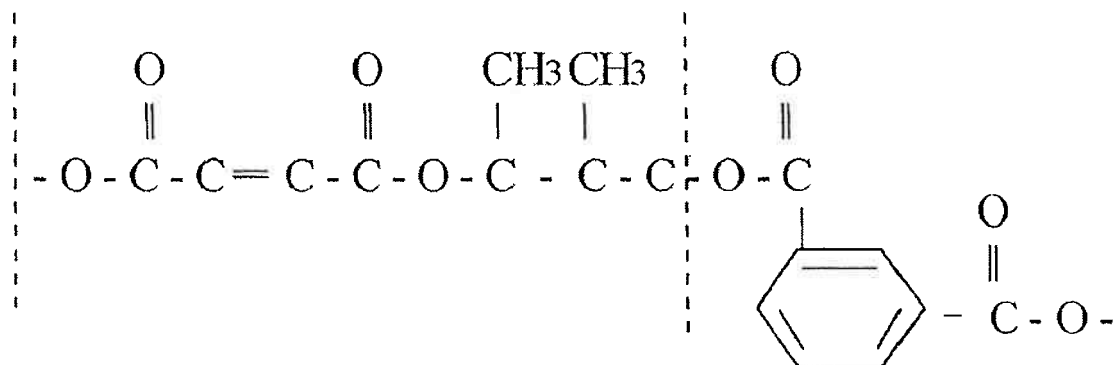


Figura 6 - Resina poliéster isoftálico [7]

3.3.3 Resina Poliéster Isoftálica com NPG

Adicionando-se o neopentil glicol durante a produção da resina isoftálica, obtém-se uma resina com menor viscosidade e alto peso molecular. Essas

características são conseguidas devido ao fato de o neopentil glicol apresentar grupos OH primários que podem ser esterificáveis¹ facilmente.

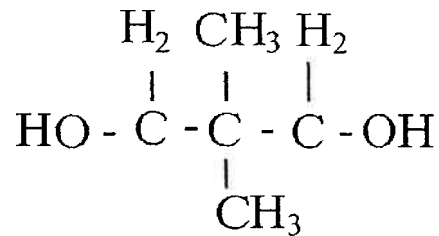


Figura 7 - neopentil glicol

3.3.4 Resina Poliéster Bisfenólica

A reação do ácido insaturado com o bisfenol A propoxilado, reação de propileno (propeno) com bisfenol A, resulta em uma resina bisfenólica (figura 10).

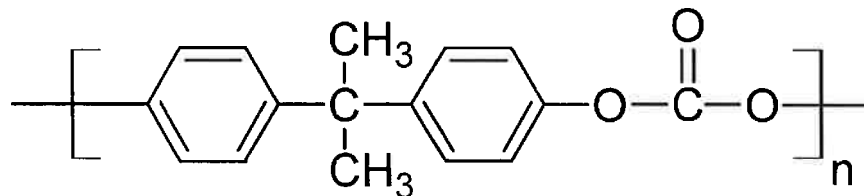


Figura 8 - Bisfenol A

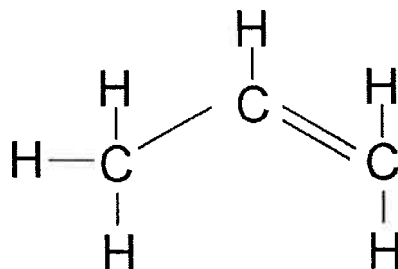


Figura 9 - Propileno

¹ Segundo Prof. MSc. Marcos Villela Barcza, esterificação é um processo de obtenção de ésteres, formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água

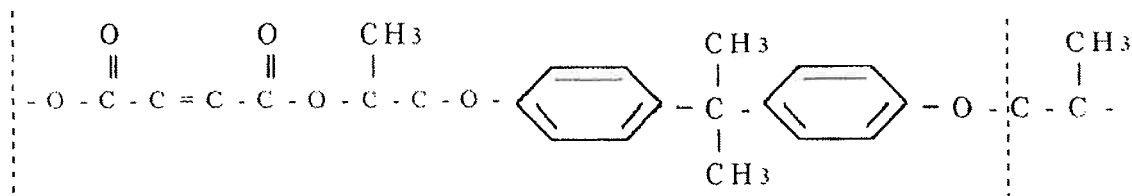


Figura 10 – resina bisfenólica [7]

Devido a pouca presença das ligações ésteres, a resina bisfenólica proporciona boa resistência a ataques hidrolíticos. Outro fator que ajuda essa pequena interação hidrolítica está na presença dos seus constituintes aromáticos fornecidos pelo bisfenol A. Essa característica é muito importante, pois foi constatado em estudos recentes que a hidrólise é um dos fenômenos mais determinante na degradação dos poliésteres.

3.3.5 Resina Poliéster Éster Vinílica

A resina éster vinílica também se utiliza do bisfenol A, mas ao invés de fazer a reação com propileno e posteriormente com ácido insaturado, usa-se a Epicloridrina (1-cloro -2,3-epóxiopropano) com derivados acrilados.

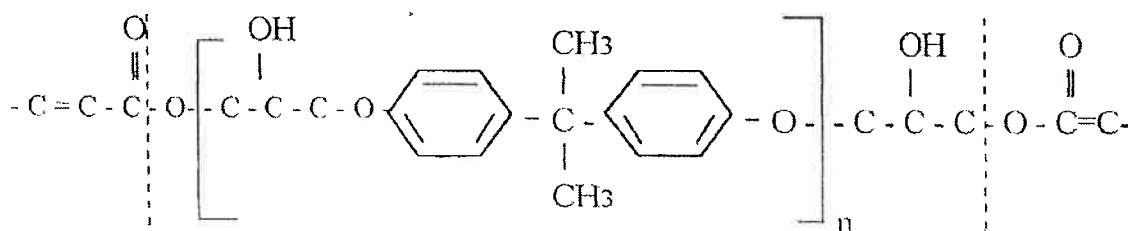


Figura 11 - Resina ester vinílica [7]

Este polímero apresenta alta resistência química devido a grande proporção de duplas ligações em relação aos grupos ésteres mesmo apresentando baixo peso molecular.

Atualmente é um dos materiais mais utilizados na indústria química e principalmente nas de papel e celulose, para revestimentos anticorrosivos e construção de compósitos de fibra de vidro

3.3.6 Resina Poliéster Tereftálica

O ácido tereftálico utilizado nesse tipo de resina tem a característica principal de apresentar cadeias mais longas com conseqüente alto peso molecular resultando em melhores propriedades mecânicas. Essa peculiaridade é causada pela distância entre os radicais funcionais ácidos em posições opostas em relação ao anel benzênico.

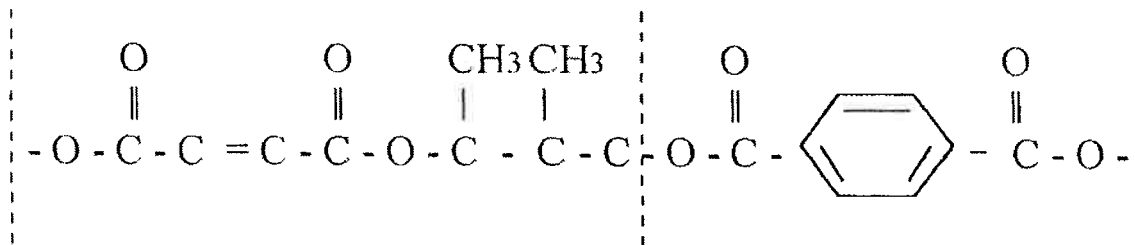


Figura 12 - Resina poliéster tereftálica [7]

3.3.7 Resina Poliéster Auto Extinguível

A característica principal desse tipo de polímero é a alta resistência química podendo também ser resistente ao fogo. Para isso é necessário que a resina apresente em sua constituição substâncias halogenadas que no momento da combustão são despreendidas, envolvendo a região da combustão, bloqueando a entrada de oxigênio e assim extinguindo a chama.

3.4 Tipos de processamento

Existem atualmente vários processos e variáveis destes sendo utilizados atualmente na fabricação dos mais diversos bens de consumo. A seguir estão os processos mais utilizados.

3.4.1 “Hand Lay Up” (processo manual)

Entre todos os processos de fabricação, este é o mais antigo.

O processo se resume em aplicar resina preparada com catalisadores e outros aditivos por meio de pincéis sobre as camadas de vidro que cobrem o molde.

As camadas de manta de fibra de vidro impregnadas de resina são laminadas até se obter a espessura desejada.

O aspecto da superfície em contato com o molde apresenta-se lisa. A opção para uma melhora da qualidade desta superfície é a adição de gel coat². Já na superfície exposta tem uma aspereza maior que pode ser amenizada com o uso de celofane por exemplo.

Esse processo é indicado para peças com formas simples oferecendo baixo custo e investimento.



Foto 1 – processo de hand lay up [17]

² Gel coat é uma resina de poliéster pigmentada, contendo carga e agente tixotrópico

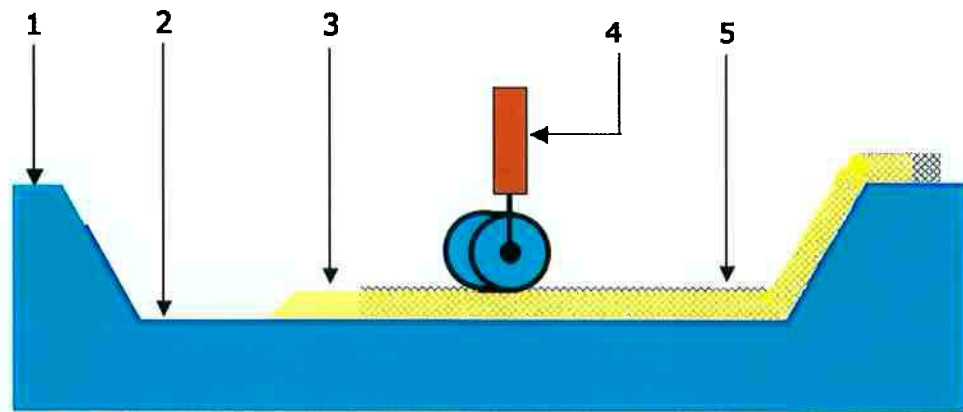


Figura 13 - Esquema do processo hand lay up [18]

Sendo:

1. Molde
2. Gel coat (opcional)
3. Resina
4. Rolete
5. Reforço (fibra de vidro)

3.4.2 “Spray-up” (deposição à pistola)

A deposição da resina e da fibra de vidro, ao contrário do que é feito no *hand lay-up* é feito de forma simultânea através de uma pistola especial.

O fio contínuo de roving é cortado na pistola e atirado contra o molde junto com um jato em alta pressão de resina. Desta forma, o preparo da resina pode ser feita para uma cura mais rápida deixando somente o tempo para remoção de possíveis bolhas e compactação do laminado através de roletes.

A desvantagem deste processo está na qualidade do produto depender da habilidade do operador.

Uma alternativa para que se tenha uma uniformização da qualidade do produto e principalmente da espessura do material é o processo de *Spray Up* robotizado.



Foto 2 - pistola *spray up*[19]



Foto 3 - *Spray up* robotizado [20]

3.4.2 “Filament Winding” (bobinagem)

Esse tipo de processo é usado usualmente na fabricação de tubulações e tanques principalmente em superfícies de revolução.

O processo resume-se em enrolar o roving em um mandril rotativo na posição horizontal após passar por um banho de resina. A cabeça alimentadora corre por toda a extensão do mandril de forma uniforme e constante no qual o reforço assume um formato helicoidal.

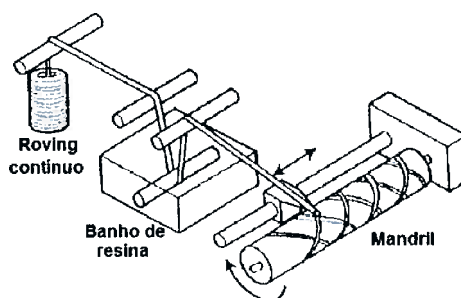


Figura 14 - Esquema do processo [6]

As principais desvantagens desse processo estão na dificuldade de utilizá-lo em superfícies côncavas e o alto investimento.

Através deste processo consegue-se substancial economia de material na produção de estruturas cilíndricas para suportarem pressões internas.



Foto 4 – processo de fabricação por filament winding [26]

3.4.3 Comparação entre os processos de fabricação

Tabela 1 – pontos positivos e negativos dos processos

Processo	Produtividade	Qualidade	Competitividade	Investimento
Hand lay-up (processo manual)	Baixa exige muita mão de obra	Compatível Exige rigoroso controle de qualidade	Compatível Elevado custo de mão de obra	Baixo
Spray Up	Média exige muita mão de obra	Compatível Qualidade depende muito da habilidade do operador	Compatível	Médio
Spray Up robotizado	Boa	Boa	Boa Reduz mão de obra e custos operacionais	Médio
Filament Winding (bobinagem)	Alta	Boa	Alta	Compatível

3.5 Cromatografia gasosa

A técnica de cromatografia gasosa é utilizada para a separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado denominado gás de arraste ou fase móvel.

Em um segundo momento esse fluxo passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica) na qual ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser composta de um sólido adsorvente³ (cromatografia gás-sólido), ou, mais usualmente, um filme de um líquido pouco volátil sobre um sólido inerte (cromatografia gás - líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução).

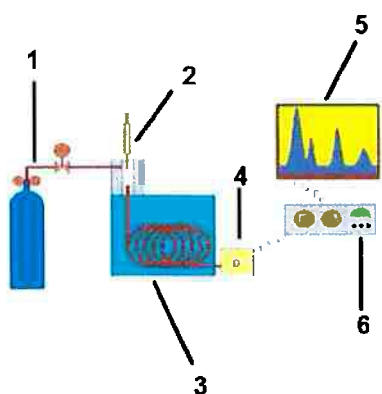


Figura 15 – esquema cromatógrafo [15]

Sendo:

1. Reservatório de gás e controle de vazão/pressão
2. Injetor (vaporizador) de amostra
3. Coluna cromatográfica e forno da coluna
4. Detector
5. Eletrônica de tratamento (amplificador de sinal)
6. Registro de Sinal (registrador ou computador)

³ Adsorção é o fenômeno em que as moléculas de um fluido entram em contato e aderem à superfície de um sólido

A separação dos substituintes ocorre pelos seguintes fatores:

- ✓ Solubilidade na fase estacionária: quanto maior a solubilidade de um constituinte na fase estacionária, mais lentamente este caminha pela coluna.
- ✓ Volatilidade: quanto mais volátil o constituinte, maior a sua tendência de permanecer na forma de vapor e por conseqüência, mais rápido passará pela coluna cromatográfica.

Após a separação das substâncias por esses fatores acima citados, o gás de arraste carrega os constituintes que passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional a quantidade de material. Cada pico gerado no gráfico em função do tempo determina uma substância. As áreas destes picos são proporcionais às suas respectivas massas, possibilitando uma análise quantitativa.

O aspecto desta curva é parecido com a seguir:

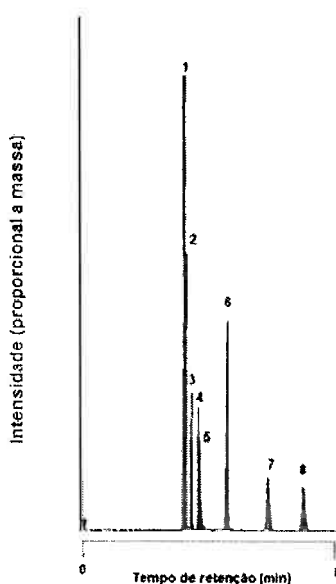


Figura 16 – gráfico de Cromatografia Gasosa [15]

A escolha do gás de arraste depende da compatibilidade do mesmo com o detector usado. Na maioria das vezes são usados H_2 , N_2 ou He e durante toda a análise, a vazão deste gás deve ser constante para não haver erro na detecção e resultados.

Com relação à temperatura de ensaio tem que se tomar muito cuidado pois pode ocorrer problemas na determinação dos constituintes. Com uma temperatura muito alta, o produto pode passar muito rapidamente pela coluna sem haver separação das substâncias. Já com uma temperatura aquém do ideal pode haver um tempo excessivo para a transposição da coluna, podendo chegar ao limite de não haver pressão suficiente para a saída das amostras.

A coluna cromatográfica tem tamanhos variáveis, mas normalmente apresentam diâmetro interno entre 1 e 4 mm e 1 a 3 m de comprimento.

As características importantes para se ter uma boa fase estacionária são:

1. Ser um bom solvente para os componentes da amostra;
2. Ser um bom solvente diferencial, isto é, conseguir dissolver bem todos os constituintes da amostra com solubilidades suficientemente diferentes para poder haver separação;
3. Ser quimicamente inerte em relação à amostra

O detector localizado após a coluna cromatográfica pode ser de dois tipos:

1. Detector por condutividade térmica (DCT);
2. Detector por ionização em chama (DIC).

3.5.1 Detector por condutividade térmica (DCT)

A base de funcionamento do DCT usa a proporcionalidade entre a perda de calor de um corpo quente para outro mais frio com a condutividade térmica do gás que separa esses corpos.

O detector apresenta um fio muito fino (de W, Au ou liga W-Re) que é aquecido através de corrente elétrica constante (figura 17). O gás de arraste passa

por essa região. Enquanto passa o gás puro, a taxa de perda de calor do filamento é constante. Quando um componente da amostra analisada está presente no gás, o filamento perde calor a uma taxa diferente da inicial e essa variação é convertida numa variação de voltagem que é registrada gerando o cromatograma.

Os gases que podem ser usados são o He ou H₂ pelo fato destes apresentarem alta condutividade térmica.

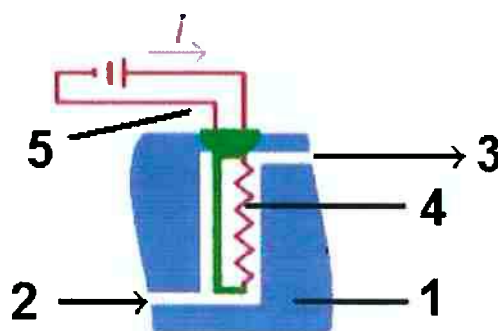


Figura 17 – Esquema de DCT [15]

Sendo:

1. Bloco metálico (aço)
2. Entrada de gás de arraste
3. Saída de gás de arraste
4. Filamento metálico (liga W-Re) aquecido
5. Alimentação de corrente elétrica para aquecimento do filamento

3.5.2 Detector por ionização em chama (DIC)

O funcionamento do DIC baseia-se no fenômeno da formação de íons quando um composto orgânico é queimado. A chama durante a queima, pela presença desses íons torna-se condutora de eletricidade.

O gás de arraste é misturado com H₂ e queimado com ar ou O₂. A chama resultante fica contida entre dois eletrodos, polarizados por uma voltagem constante (figura 18). O gás hidrogênio quase não forma íons durante sua queima. Desta forma, quando um composto está presente no gás de arraste é queimado, há uma

mudança na condutividade elétrica e conseqüente condução de corrente elétrica. Esse sinal é ampliado e constitui o sinal cromatográfico.

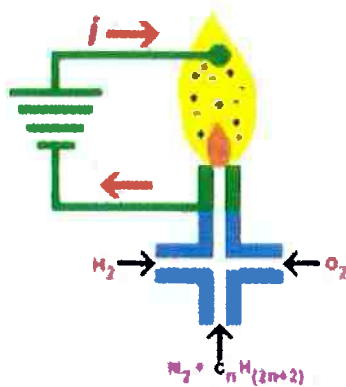


Figura 18 – Esquema do DIC [15]

Esse sensor é muito mais sensível que o DCT com quantidade mínima detectável⁴ entre 10 e 400pg/ml de gás de arraste contra 400pg/ml do DCT.

Apenas substâncias não inflamáveis (CCl_4 , H_2O) ou algumas poucas que não formam íons na chama (HCOOH) não podem ser ensaiadas nesse detector. Provavelmente esse é o detector mais usado em cromatografia gasosa.

3.6 Equação de Fox Flory

Baseado na teoria termodinâmica da transição vítrea, a equação de Fox-Flory prevê o valor da T_g de um produto dependendo das T_g s e da massa de cada constituinte.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} \quad \text{equação 1}$$

⁴ É a quantidade mínima de amostra para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído (desvios e oscilações na linha de base). Entende-se por linha de base o sinal do detector quando só passa o gás de arraste.

Sendo:

T_g – valor da transição vítrea da mistura

T_{g1} - valor da transição vítrea do componente 1

T_{g2} - valor da transição vítrea do componente 2

M_1 – valor da massa do componente 1

M_2 – valor da massa do componente 2

3.7 Differential scanning calorimetry (DSC)

O ensaio de DSC é realizado para se buscar o valor de transição vítrea (T_g) do material. Segundo Caravarolo [12] esse tipo de ensaio pode ser dividido em dois grandes grupos: DSC *de fluxo de calor* e DSC *de compensação de potência*. O limite de temperatura varia conforme o aparelho utilizado, mas normalmente tem-se uma faixa de -180°C a 725°C . Para a análise de polímeros, especificamente o PRFV, o ensaio é feito da temperatura ambiente a até aproximadamente 180 a 200°C , pois a T_g do poliéster reforçado com fibra de vidro é próximo de $65 - 70^{\circ}\text{C}$. Nessa faixa de temperatura pode-se ver a transição vítrea

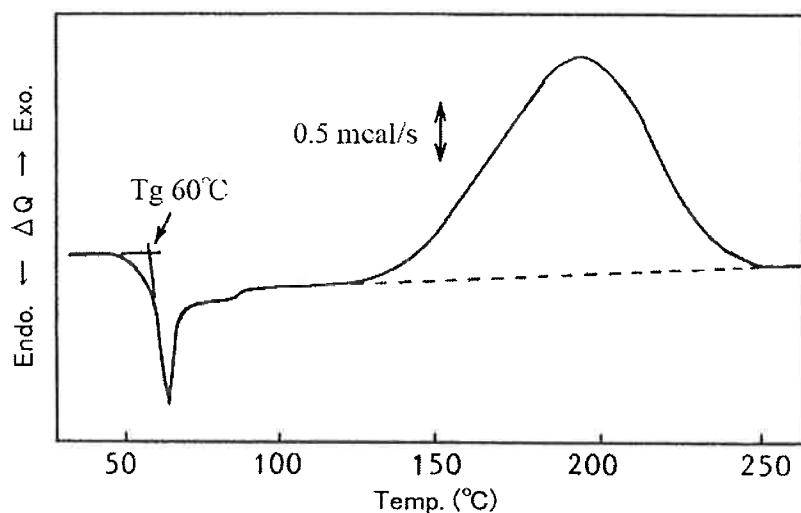


Gráfico 1 - curva DSC [22]

O gráfico obtido pela análise de DSC tem o aspecto da curva acima. O cálculo da T_g é feito através da mudança da linha de base para o lado endotérmico.

3.7.1 DSC de fluxo de calor

O ensaio de DSC de fluxo de calor tem como base a medição da diferença de temperaturas entre a amostra a ser analisada e o material de referência. Ambos são submetidos às mesmas condições rigorosas de aquecimento. A amostra e a referência são inseridas em cápsulas idênticas e sobrepostas sobre um único disco termoelétrico e aquecidas em uma faixa de temperatura pré-determinada. Após o início do aquecimento, os termopares afixados ao disco determinam a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência. Em um dado momento, a variação de temperatura é proporcional à capacidade calorífica, a entalpia e a resistência térmica total ao fluxo calórico.

3.7.2 DSC de compensação de potência

Nesse ensaio mede-se diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos.

Em duas câmaras idênticas coloca-se em uma a amostra a ser analisada e na outra a de referência que são mantidas em condições isotérmicas. Desta forma, caso haja algum fenômeno endo ou exotérmico, os termopares detectam essa variação e compensam essa diferença com o aumento ou diminuição da potência de entrada. Essa diferença entre os calores fornecidos é registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Diante do exposto, foram utilizados ensaios laboratoriais para determinar a relação entre os valores de estireno residual (cromatografia gasosa e DSC) e a dureza Barcol. O intuito desse estudo é obter de forma mais simples, rápida e barata o teor de estireno residual.

Atualmente o ensaio de estireno residual é realizado pelo laboratório Analytical Solutions através de cromatografia gasosa e seu prazo de entrega de resultado é de 4 e 7 dias.

Os ensaios realizados foram:

1. Determinação de estireno residual por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
2. Dureza Barcol
3. Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para a realização destes ensaios foram usadas 6 amostras de reservatórios de poliéster com fibra de vidro (PRFV) de um mesmo fabricante que será denominada como A. A escolha destas amostras foram feitas pegando-se amostras com um grande leque de resultados de estireno residual, desde uma amostra com teor bem abaixo do limite determinado pela ANVISA até com valores altíssimos.

4.1 Cromatografia gasosa

A determinação de estireno residual foi efetuada por cromatografia em fase gasosa, após a dissolução da amostra em diclorometano.

4.1.1 Corpo de prova:

A amostra a ser ensaiada é constituída por fragmentos de (10 ± 2) mm x (2 ± 1) mm cortados de uma placa de (10×10) cm, extraídas do corpo de prova do reservatório de poliéster reforçado com fibra de vidro.

4.1.2 Aparelhagem

Foi usado um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama, modelo Trace da ThermoFinnigan com uma coluna cromatográfica DB-1 com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 micrômetros de fase estacionária.

Usou-se também balança com resolução de 0,0001g, balões volumétricos com volumes de 10 e 25mL

Os reagentes utilizados foram:

- Nitrogênio ultra puro
- Ar sintético super seco
- Hélio ultra puro
- Hidrogênio ultra puro
- Diclorometano grau HPLC (Tedia)
- Monômero de estireno (Alfa Aesar)

Foi utilizado um forno que apresentava a seguinte programação: Temperatura inicial de 50 °C com isoterma por 1 minuto, taxa de aquecimento de 13 °C por minuto até 100 °C, isoterma por 4 minutos e nova faixa de aquecimento de 20 °C por minuto até 250 °C, com isoterma por 2,5 minutos. Tempo total de análise: 19 minutos.

Modo de injeção: Sem divisão de fluxo (splitless).

Temperatura do injetor: 300 °C.

Temperatura do detector: 300 °C.

Fluxo de hélio: 1,2 mL/minuto.

Fluxo de ar sintético: 350 mL/minuto.

Fluxo de hidrogênio: 35 mL/minuto.

Fluxo de nitrogênio: 30 mL/minuto.

4.1.3 Ensaio

4.1.3.1 Preparo do padrão de monômero de estireno

Foi pesada uma massa de 2,5 g de monômero de estireno em vial de 10 mL. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e avolumado com diclorometano. As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições desta solução estoque e de modo a atender a legislação regulatória (Resolução nº 105 -anexo XII - da ANVISA). Com base na massa de amostra, foram determinadas as seguintes concentrações para o preparo da curva de calibração: 16,7 mg/Kg, 166,7 mg/Kg, 333 mg/Kg, 1666,7mg/Kg e 6666,7mg/Kg. Vale ressaltar que o limite da norma é de 2.500mg de estireno por quilograma de amostra.

4.1.3.2 Preparo da amostra

Uma alíquota de 0,3 gramas da amostra foi pesada em vial de 10 mL. Foram adicionados 10 mL de diclorometano com auxílio de pipeta volumétrica. O vial é agitado manualmente por 2 minutos e deixado em repouso por 30 minutos. Ao final do processo, uma alíquota de 1 mL foi tomada, com auxílio de uma micropipeta.

4.1.3.3 Análise cromatográfica

Com o auxílio de uma microseringa, foi injetado 1mL da solução no cromatógrafo a gás, nas condições anteriormente apresentadas. O valor da área obtida é comparado com as áreas obtidas nas soluções padrão previamente analisadas.

4.2 Dureza Barcol

4.2.1 Corpo de prova

Foram utilizadas amostras com dimensões de 10x10 cm extraídas do corpo de prova do reservatório de poliéster reforçado com fibra de vidro. Além disso, as amostras devem apresentar superfície lisa bem como livre de danos mecânicos.

As dimensões mínimas segundo a norma EN 59 são de espessura mínima de 1,5mm e tamanho suficiente para que se tenha uma distancia mínima de 3mm em qualquer direção das posições teste anteriores.

4.2.2 Aparelhagem

O durômetro Barcol utilizado foi o modelo GYZJ 934-1 portátil de fácil manuseio (foto 5).



Foto 5 – Durômetro Barcol [27]

A calibração do durômetro foi realizada através da amostra padrão que acompanha o durômetro.

4.2.3 Ensaio

Nesse tipo de durômetro, em materiais suscetíveis a deformação como o poliéster reforçado com fibra de vidro, há uma pequena caída no valor lido.

É importante para esses materiais que marque o maior valor instantâneo lido no indicador. A agulha do durômetro deve estar perpendicular a superfície testada. As impressões devem estar distantes 3 mm das bordas das amostras e das impressões anteriores.

Inicialmente foi feito o ensaio tanto na superfície externa como interna do reservatório. Após algumas observações e análises foi decidido fazer a leitura apenas da face interna, pois apresentava uma maior uniformidade entre os valores de dureza e conseqüente melhor análise dos dados e correlação destes com os demais ensaios.

Esse ensaio foi realizado segundo a norma DIN EN ISO 59 (equivalente a norma BS 2782 - parte 10 - método 1001 (1977)). Primeiramente foi feito um pré teste para se ter uma idéia da dureza das amostras e por conseqüência decidir a quantidade de medidas que deveriam ser feitas em cada amostra. Para cada faixa de dureza é necessário uma determinada quantidade medidas: valores entre 30 – 40 são necessárias 21 leituras e na faixa superior, 40 – 50, 29 medidas. Como as durezas obtidas foram na sua grande maioria nessas duas faixas, foi decidido realizar 29 medições em cada amostra.

Em adendo a DIN EN ISO 59, a norma DIN EN ISO 291 determina as condições de armazenamento e de realização do ensaio que podem ser observadas na tabela a seguir:

Tabela 2 – Condições de acondicionamento das amostras

Símbolo	Temperatura do ar	Umidade relativa (%)	
23/50	23	50	Usado se não houver especificação
27/65	27	65	Usado em países tropicais

Tabela 3 – Variações das condições de acondicionamento

Classe	Variação de T°	Variação de umidade	
		23/50	27/65
1	± 1	± 5	± 5
2	± 2	± 10	± 10

As amostras ficaram no acondicionamento por 88h aproximadamente no ambiente 23/50 utilizando a classe 1 de variância dessas condições iniciais.– temperatura de 23 ± 1 °C e umidade de $50 \pm 5\%$

4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

4.3.1 Corpo de prova

Para o ensaio de DSC foi necessário entre 10 e 15mg de amostra pesados na balança Marte modelo AR 2140 com precisão de 0,0001g. Foram retiradas raspas do centro das placas de PRFV, descartando as superfícies interna (gel coat) e externa (tinta). As amostras foram alocadas e lacradas em recipientes de alumínio. O preparo foi realizado no laboratório de macromoléculas da professora Wang Shu Hui.

4.3.2 Aparelhagem

O calorímetro diferencial de varredura utilizado é o modelo DSC-50 da marca Shimadzu localizado no laboratório de análises térmicas do departamento de engenharia de materiais e metalúrgica da universidade de São Paulo.

4.3.3 Ensaio

O ensaio foi realizado em uma atmosfera de nitrogênio com uma vazão controlada e constante de 10 mL/min. O detector é o modelo DSC-50.

Para a análise das amostras a faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 250°C a uma taxa de 10°C / min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cromatografia gasosa

Os ensaios foram realizados durante o mês de agosto pelo laboratório Analytical Solutions sob rígido controle de qualidade. Todas as 6 amostras analisadas são de um mesmo fabricante e iremos denominar como amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Os ensaios foram realizados segundo os procedimentos acima citados. Lembrando que o limite da segunda resolução 105 da ANVISA de 19 de maio de 1999, o limite é de 2.500 miligramas de estireno por quilograma de matéria plástica.

Tabela 4 – Valores de estireno

Amostra	Estireno
	Limite $\leq 2.500\text{mg/kg}$
1	40
2	63
3	2.860
4	8.309
5	18.512
6	26.649

A faixa dos resultados de estireno residual das amostras coletadas é bem ampla podendo desta forma ter uma visão geral do ensaio e projetar uma solução alternativa que englobe desde amostras muito boas (caso das amostras 1 e 2) como as que apresentaram resultados péssimos (amostras 5 e 6).

5.2 Dureza Barcol

Os ensaios de dureza Barcol como já mencionados anteriormente, foram realizados segundo as normas DIN EN ISO 59 e DIN EN ISO 291 no laboratório da empresa TESIS (Tecnologia de Sistema em Engenharia) em ambiente com controles de temperatura e umidade.

Primeiramente as amostras ficaram por 88 horas acondicionadas a 23°C e 50% de umidade relativa.

Após esse período foi realizado as medições de dureza nas 6 amostras da empresa A e foram obtidos os resultados a seguir:

Tabela 5 - Valores de dureza das amostras

Amostra	1	2	3	4	5	6
1	38	35	35	32	21	32
2	39	36	36	32	22	32
3	39	36	36	34	26	32
4	39	38	37	34	27	32
5	39	38	37	34	28	32
6	39	38	37	35	29	33
7	40	39	37	35	29	33
8	40	39	37	36	29	34
9	40	39	38	36	29	34
10	40	40	38	37	30	35
11	41	40	38	37	31	35
12	41	40	38	37	31	35
13	41	40	38	37	32	35
14	41	40	39	37	32	36
15	41	41	39	37	32	36
16	41	41	40	37	32	36
17	42	41	40	38	32	36
18	42	42	40	38	33	36
19	42	42	41	38	33	37
20	42	42	41	39	34	38
21	42	42	41	39	34	38
22	42	43	41	39	34	38
23	42	43	41	39	34	38
24	42	43	42	39	34	38
25	43	44	42	40	34	39
26	43	44	42	40	34	40
27	44	44	43	40	35	41
28	44	44	43	42	36	42
29	45	45	44	43	36	43
média	41,17	40,66	39,34	37,28	31,14	36,07

Analisando as médias das durezas observamos que há uma diferença grande de valores entre as amostras avaliadas. Essa variação pode estar relacionada com a quantidade de resina e reforço (fibra de vidro) presentes nas amostras e conseqüentemente uma possível relação entre a dureza e a quantidade de estireno residual.

A próxima tabela esta a distribuição de freqüência das durezas e o histograma para que se tenha uma melhor visualização desses dados:

Tabela 6 - Freqüência de dureza

amostra dureza	1	2	3	4	5	6
16 a 20	0	0	0	0	0	0
21 a 25	0	0	0	0	2	0
26 a 30	0	0	0	0	8	0
31 a 35	0	14	1	7	17	13
36 a 40	10	15	17	20	2	13
41 a 45	19	0	11	2	0	3
46 a 50	0	0	0	0	0	0

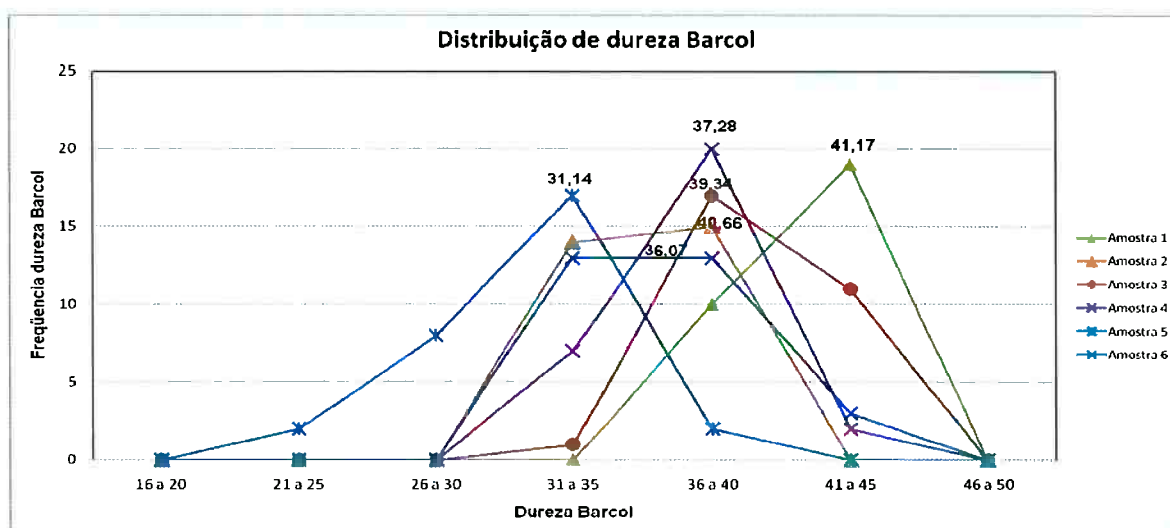


Gráfico 2 - Histograma da dureza Barcol das amostras analisadas

Nos dados acima podemos também observar a heterogeneidade das amostras com relação à dureza Barcol. Tem-se uma variação de dureza de 10 entre a amostra mais rígida e mais frágil.

5.3 Differential scanning calorimetry (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados para se ter uma outra base de dados além da cromatografia gasosa para se comparar com os valores obtidos de dureza Barcol.

Através do DSC obtemos o valor da transição vítrea (T_g) da amostra e junto com a equação de Fox-Flory determinamos através do valor da T_g a quantidade de estireno livre com relação à amostra.

Primeiramente calcularemos o valor teórico da T_g para uma amostra que esteja no limite de 2.500 miligramas de estireno residual por quilograma de amostra ou 0,25% de estireno na massa total da amostra.

Para a utilização da equação vamos definir o constituinte 1 como o poliéster e o constituinte 2 como poliestireno presente na amostra.

As quantidades de cada constituinte não foi informado pelo fabricante mas iremos considerar 10% de poliestireno e 90% de poliéster e consideremos a massa total de 1kg.

Assim temos:

$$M_1 = 0,9 M_{\text{total}}$$

$$M_2 = 0,1 M_{\text{total}}$$

$$T_{g1} = 69^\circ\text{C} = 342\text{K} \quad [25]$$

$$T_{g2} = 100^\circ\text{C} = 373\text{K} \quad [25]$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} = \frac{0,9}{373} + \frac{0,1}{342}$$

$$T_g = 369,69 \text{ K} = 96,69^\circ\text{C}$$

Através dos cálculos acima, obtemos para a T_g do material que apresenta um valor médio de temperatura de transição vítrea de $96,69^\circ\text{C}$. Agora vamos comparar esse resultado com os ensaios de DSC realizados nas 6 amostras analisadas e tentar achar uma relação entre esses valores. Esperamos encontrar valores de T_g

menores para amostras que se apresentam mais plastificadas que por consequência apresenta maior quantidade de estireno residual.

Com os valores obtidos no ensaio de cromatografia gasosa deveríamos observar, nos ensaios de DSC, valores de T_g s cada vez menores sendo a T_g da amostra 1 a maior.

A seguir, temos os DSCs das 6 amostras analisadas no qual o valor da T_g esta denominada como peak:

Amostra 1:

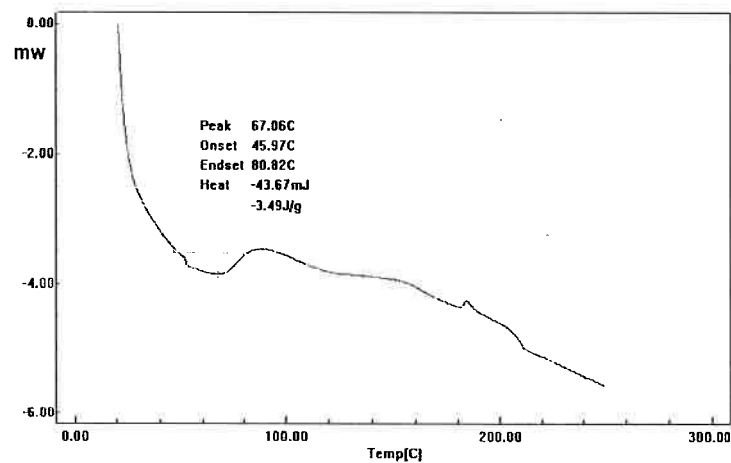


Gráfico 3 – Curva DSC amostra 1

Amostra 2:

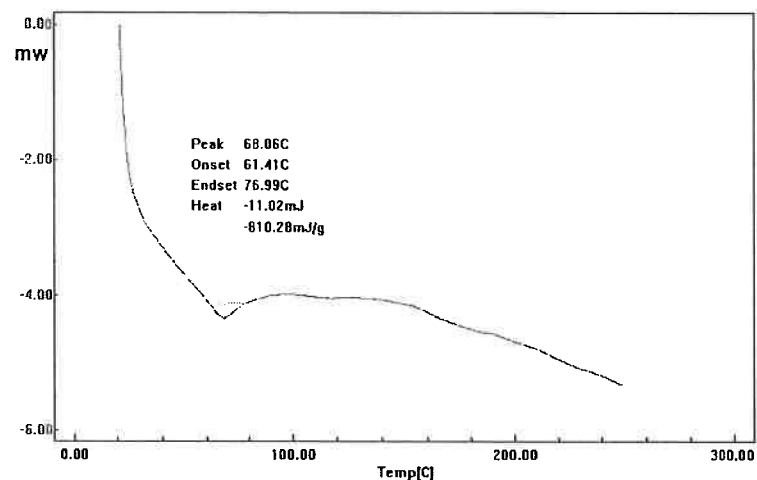


Gráfico 4 – Curva DSC amostra 2

Amostra 3

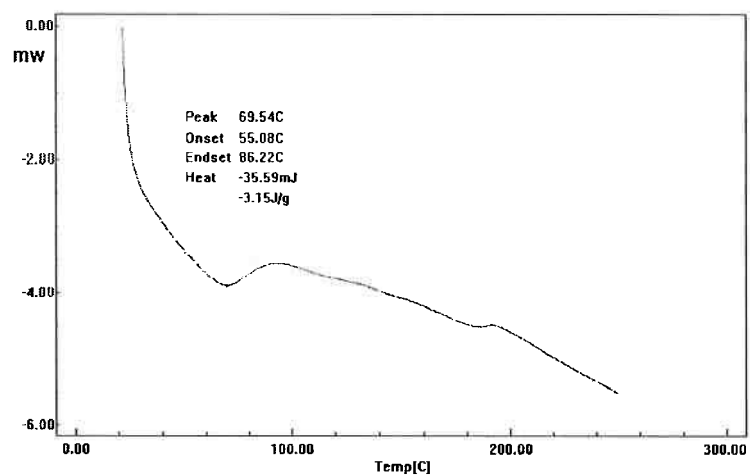


Gráfico 5 – Curva DSC amostra 3

Amostra 4:

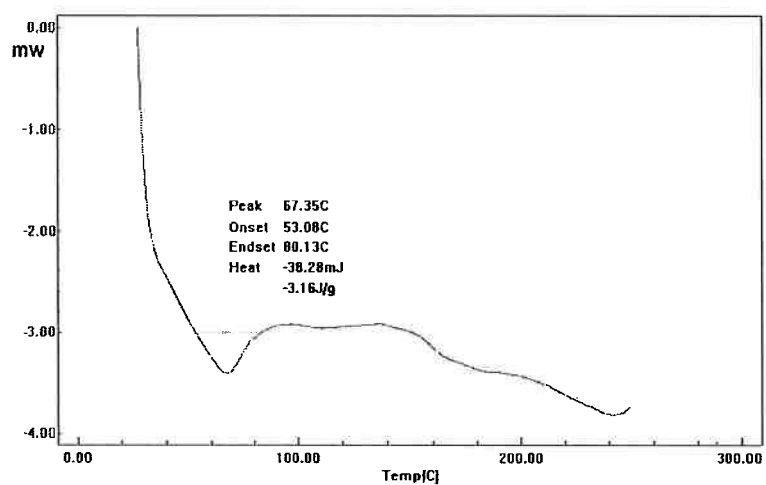


Gráfico 6 – Curva DSC amostra 4

Amostra 5:

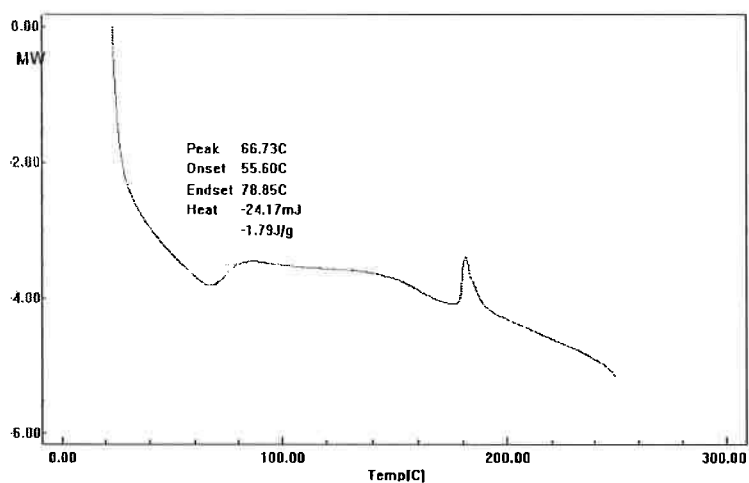


Gráfico 7 – Curva DSC amostra 5

Amostra 6:

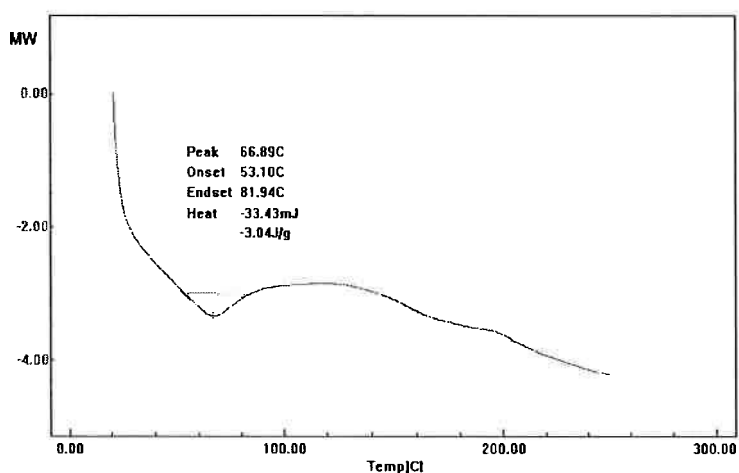


Gráfico 8 – Curva DSC amostra 6

Podemos observar que os valores das T_g s obtidas pelos ensaios de DSC apresentam uma boa diferença com relação ao cálculo teórico da T_g . Isso se deve a vários fatores: primeiramente o cálculo feito aproximou a amostra a somente 2 constituintes, além disso, não considera o índice de reticulação da amostra (quanto mais reticulado, maior a T_g) e o grau de cura ⁵ da amostra (quanto mais curada a amostra, maior a T_g da amostra).

A seguir temos os valores de estireno residual com os valores das T_g s obtidas por DSC:

⁵ Cura da resina de poliéster é o rompimento de insaturações da cadeia e as dupla ligações do monômero através da adição de um catalisador (peróxidos orgânicos).

Tabela 7 – Valores de T_g e estireno residual das amostras analisadas

Amostra	T_g (°C)	Estireno Limite \leq 2.500mg/kg
1	67,06	40
2	68,06	63
3	69,54	2.860
4	67,35	8.309
5	66,73	18.512
6	66,89	26.649

Esperavamos uma diminuição dos valores da T_g com o aumento dos valores de estireno residual presente nas amostras. Com os resultados obtidos (tabela 7) não é possível fazer relação entre os valores obtidos no DSC e os dados de estireno residual ou dureza Barcol.

5.4 Estireno residual x Dureza barcol

Após a explanação de todos os ensaios e seus respectivos resultados, iremos fazer a correlação entre eles e achar uma relação entre estireno residual e dureza Barcol.

Primeiramente relacionaremos os resultados dos ensaios de cromatografia gasosa com a dureza Barcol.

Tabela 7 - Relação dureza Barcol com estireno residual

Amostra	Estireno Limite \leq 2.500mg/kg	Dureza média face interna
1	40	41,17
2	63	40,66
3	2.860	38,62
4	8.309	37,28
5	18.512	31,14
6	26.649	36,07

A partir dos dados presentes na tabela anterior construiu-se o gráfico a seguir para se ter uma melhor visualização da possível relação:

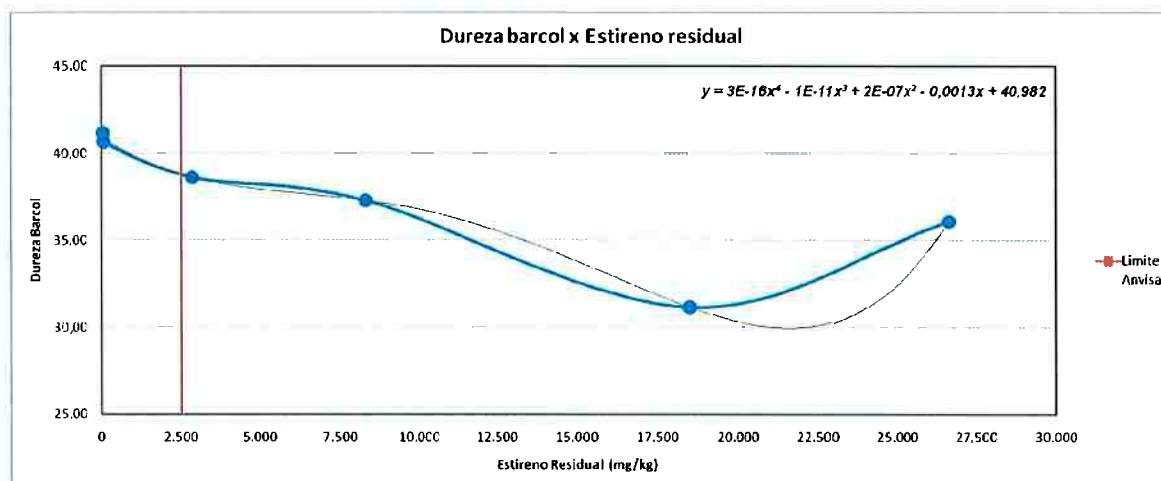


Gráfico 3 - Dureza Barcol x estireno residual

Ajustamos o gráfico da dureza Barcol x estireno residual por uma equação polinomial de quarto grau:

$$y = 3E-16x^4 - 1E-11x^3 + 2E-7x^2 - 0,0013x + 40,982. \quad \text{equação 2}$$

Usando o valor de x igual ao limite (2.500) temos:

$$y = 3E - 16(2500)^4 - 1E - 11(2500)^3 + 2E - 7(2500)^2 - 0,0013(2500) + 40,982$$

$$y = 38,84$$

Esse valor obtido pode ser considerado um limite para considerar uma amostra aprovada ou reprovada, mas como é um valor aproximado, pode-se deixar uma faixa de $38,84 \pm 1,50$ de média. Então para valores abaixo de 37,34 pode-se considerar a amostra como reprovada e para valores 40,34 amostras aprovadas em estireno residual. Para a faixa entre esses valores, por não apresentar uma precisão grande, será necessário continuar a determinar os valores de qualidade do material através de cromatografia gasosa.

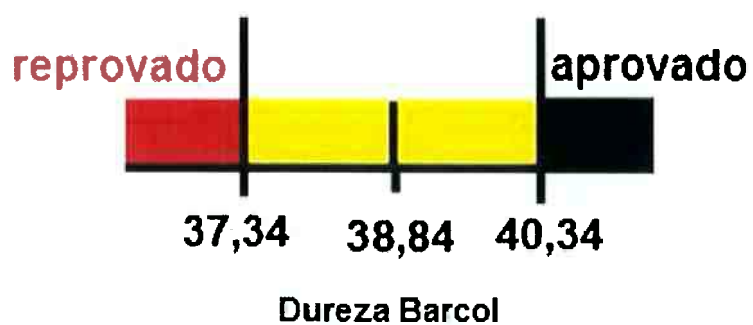


Figura 19 – Limites de aprovado e reprovado

Assim, utilizando a dureza Barcol e substituindo o valor da média calculada na equação 2 podemos determinar o valor aproximado de estireno residual da amostra.

6 CONCLUSÃO

O ensaio de dureza Barcol como alternativa a cromatografia gasosa para a determinação de estireno residual na matéria plástica é válida para valores não próximos do limite exigido pela ANVISA. Essa limitação da dureza Barcol se deve ao fato deste ensaio não ter uma precisão tão grande como o cromatógrafo.

As vantagens desta técnica são: procedimento mais rápido e mais barato tanto na implementação do ensaio como na execução do mesmo.

Desta forma a determinação do estireno residual na matéria plástica através da dureza Barcol pode ser utilizado, sendo necessário somente em casos com quantidade próxima do limite que torna-se necessário o uso da cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS

- [1] Murphy, J. **Reinforced Plastics Handbook**. 1 ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1994. 541p, cap 2 pag 56-71
- [2] Michaeli, W; Greif, H.; Kaufmann, H.; Vossebürger, F.-J. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1995. 205p, cap 13, pag 118 - 124.
- [3] Antônio Matheus, M. **Fiberglass – Aprenda Fibra de vidro**. Ribeirão Preto: Legis Summa, 2002. 132p.
- [4] Ken Tsuzuki, E.; **Estudo sobre a utilização de escamas de vidro no gelcoat de laminados de poliéster insaturado reforçado com fibra de vidro (PRFV) exposto à água**, 1998.
- [5] Morton-Jones, D.H; **Polymer Processing**. London: Chapman E Hall, 1989. 260p, cap 12, pag 220 – 236.
- [6] McCrUM, N.G., Buckley C.P., Bucknall, C.B.; **Principles of Polymer Engineering**. International student ed. Oxford: Oxford University Press, 1988. 391p, cap 6, pag 209 – 231.
- [7] ABMACO – Associação Brasileira de Materiais Compósitos. **Tecnologia dos Compósitos**. 52p.
- [8] <<http://www.thesis.com.br>> acesso em 25/09/2009.
- [9] <<http://www2.cidades.gov.br/pbqp-h/>> acesso em 27/09/2009.
- [10] <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/mercosul/alimentos/86_93.htm> acesso em 29/09/2009.
- [11] <<http://www.abcol.com.br/>> acesso em 12/10/2009.
- [12] Canaverolo Jr., S. V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. 448p, pag 230 – 261.

- [13] <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf>> acesso em 10/11/2009.
- [14] <<http://www.estervinilica.com.br/>> acesso em 12/11/2009.
- [15] <<http://www.chemkeys.com/>> acesso em 15/11/2009.
- [16] GRISON, E.C. **Poliéster insaturado**. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 1987.
- [17] <<http://compositetechnology.blogspot.com/2009/01/composite-fabrication-hand-lay-up-wet.html>> acesso em 20/11/2009.
- [18] <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hand lay-up moulding.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hand_lay-up_moulding.png)> acesso em 20/11/2009.
- [19] <http://corporateportal.ppg.com/AS/China/FiberGlass/1113_FGProcess/EN/02_penshe.htm> acesso em 20/11/2009.
- [20] <<http://www.midwayis.com/fiber.htm>> acesso em 20/11/2009.
- [21] <<http://www.greenweb.com.br/beta/controlArtigos.do?action=ver&id=43>> acesso em 21/11/2009.
- [22] Norma DIN EN ISO 59 - **Glass reinforced plastics; Measurement of hardness by means of a Barcol impressor**; 1977.
- [23] Norma DIN EN ISO 291 - **Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing**; 1997.
- [24] Sperling, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 2 ed. New York: Wiley, 1992. 594p, cap 8, pag 354 - 361
- [25] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. **Polymer Handbook**. 4 ed. vol.1. New Jersey: Wiley, 1999.

[26] <<http://www.reichhold.com.br/>> acesso em 21/11/2009.

[27] <<http://www.medtecnica.com.br/durometros.html>> acesso em 21/11/2009.