



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Avaliação do grau de gelificação do PVC. Estudo de métodos alternativos ao ensaio de resistência ao diclorometano

SARA ISABEL SOARES PIMENTA
(Licenciado em Ensino da Física e Química – Variante Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Luís Eduardo Pimentel Real
Professora Doutora Isabel Maria da Silva João

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Professora Doutora Maria Rosário Ribeiro
Doutor Luís Eduardo Pimentel Real

Dezembro 2017

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível devido ao contributo de várias pessoas.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Doutor Luís Eduardo Pimentel Real, pela orientação científica, pela disponibilidade, por todos os conhecimentos transmitidos ao longo do estágio e pela boa vontade em acolher-me no LNEC.

À minha orientadora, Isabel Maria da Silva João, por toda a dedicação demonstrada, pelas críticas construtivas e motivação transmitida ao longo do decorrer de todo o estágio.

Ao técnico superior, Nuno Silvestre, por todo o apoio prestado na realização dos testes de tração e durante toda a realização deste trabalho.

À técnica Superior Ana Paula Menezes pela disponibilidade demonstrada na realização dos ensaios de microscopia eletrónica de varrimento e ao Doutor António Santos Silva por todos os conselhos e conhecimentos transmitidos aquando a realização destes ensaios.

Ao Doutor Moura Ramos e ao Doutor Hermínio Diogo, do Instituto Superior Técnico, pela disponibilidade e conhecimentos transmitidos no âmbito dos testes de calorimetria diferencial de varrimento e ainda por possibilitar a realização dos ensaios no Instituto Superior Técnico.

Ao engenheiro Paulo Morais, das oficinas do LNEC, pela disponibilidade e auxílio na preparação de provetes para os ensaios de tração.

À engenheira Sofia Bastos e ao técnico Pedro Silva, da FERSIL, pelo contributo na preparação de provetes e realização de ensaios de tração. Às Engenheiras Célia e Clorinda Costa, da POLITEJO, pela preparação de provetes para os testes de tração.

Aos assistentes técnicos Miguel Fernandes e Sr. Costa por todo o auxílio na preparação de amostras para os ensaios de tração, microscopia eletrónica de varrimento e calorimetria diferencial de varrimento.

Gostaria ainda de agradecer à minha família, amigos e todos os colegas que conviveram comigo no LNEC, por todo o apoio, paciência e motivação transmitida. Agradeço-vos por me ajudaram a superar mais esta etapa.

Resumo

O PVC é um polímero bastante versátil utilizado em inúmeras aplicações, designadamente no fabrico de tubagem plástica, durante o qual o PVC é submetido a um processo de extrusão.

O grau de gelificação de compostos de PVC é um parâmetro que está diretamente relacionado com a formulação e com as condições de processamento, sendo estes fatores chave para estabelecer a qualidade de produto final.

Para determinar o grau de gelificação de um produto de PVC rígido é correntemente usado o ensaio de resistência ao diclorometano, de acordo com a norma NP ISO 9852:2014 - Tubos termoplásticos – determinação das propriedades em tração, através da qual se avalia a ocorrência de ataque do solvente ao PVC no caso de uma gelificação deficiente. Contudo, a utilização de diclorometano acarreta problemas de nível ambiental, de saúde e de segurança, devendo por isso reduzir-se a sua utilização o mais possível.

O objetivo deste trabalho consistiu, por isso, em estudar métodos alternativos ao ensaio de resistência ao diclorometano, nomeadamente avaliar a adequabilidade dos ensaios de tração e de calorimetria diferencial de varrimento já preconizados nas novas versões de normas, usando amostras extraídas de tubos de PVC rígido preparados para tubagens de drenagem e de esgoto sem pressão.

Algumas das amostras caracterizadas foram ainda analisadas por microscopia eletrónica de varrimento.

Os resultados obtidos com os diversos métodos alternativos foram comparados com os resultados dos ensaios de resistência ao diclorometano.

Os resultados agora obtidos permitiram concluir que os métodos estudados não são totalmente alternativos, mas sim complementares entre si, sendo que cada um apresenta vantagens e desvantagens.

O ensaio de resistência ao diclorometano é o único que permite avaliar o grau de gelificação em todo o perímetro do tubo, mas tem como principal desvantagem a sua toxicidade. Apesar disso e porque também têm sido reportadas algumas desvantagens

técnicas¹, é aquele cujo resultado, nas normas de especificação de produto, continua a ser considerado como decisor em caso de litígio.

As principais desvantagens dos métodos complementares são o método de preparação das amostras para os ensaios de tração (que poderá influenciar os resultados obtidos), e, no caso da calorimetria diferencial de varrimento, a necessidade de realizar um número significativo de ensaios em amostras extraídas ao longo do perímetro do tubo, pois embora permita quantificar o grau de gelificação, apenas permite a análise de pequenas amostras de zonas específicas do tubo. Por fim, a microscopia eletrónica de varrimento apenas permite visualizar zonas bem e mal gelificadas, não permitindo extrair uma conclusão generalizada.

Palavras-Chave: PVC, tubos de PVC, grau de gelificação, ensaios de resistência ao diclorometano, ensaio de tração, calorimetria diferencial de varrimento, microscopia eletrónica de varrimento

¹: Por um lado, aponta-se o facto de ser necessário chanfrar as extremidades dos tubos a imergir no diclorometano, processo este que pode provocar alguma degradação termomecânica que facilite o ataque. Por outro, é referido que o ataque só ocorre quando o PVC tem um grau de gelificação inferior a 50%, permitindo ainda assim aceitar amostras mal gelificadas.

Abstract

PVC is a very versatile polymer used in numerous applications, namely in the manufacture of plastic piping, during which the PVC is subjected to an extrusion manufacture process.

The degree of gelation of PVC compounds is a parameter that is directly related to the formulation and the processing conditions, being these key factors to establish the final product quality.

In order to determine the degree of gelation of a rigid PVC product, the dichloromethane resistance test according to NP ISO 9852: 2014 – Thermoplastics pipes – Determination of tensile properties is currently used to assess the occurrence of solvent attack on PVC in the case of a deficient gelation. However, the use of dichloromethane entails environmental, health and safety concerns and should therefore be reduced as far as possible.

The main objective of this work was to study alternative methods to the dichloromethane resistance test, namely to evaluate the suitability of the traction and differential scanning calorimetry tests already recommended in the new standards versions, using samples extracted from rigid PVC pipes for drain and sewer pipes without pressure.

Some of the characterized samples were further analyzed by scanning electron microscopy.

The results obtained with the various alternative methods were compared with the results of the dichloromethane resistance tests.

The obtained results allowed to conclude that the studied methods are not totally alternative, but complementary to each other, each one presenting advantages and disadvantages.

The dichloromethane resistance test is the only one that allows assessing the degree of gelation around the perimeter of the pipe, but its main drawback is its toxicity. Despite this and because some technical disadvantages have also been reported², it continues

²: On the one hand, it is pointed out that it is necessary to chamfer the ends of the tubes to be immersed in dichloromethane, a process that may cause some thermomechanical degradation that facilitates the attack. On the other hand, it is reported that the attack occurs only when the PVC has a degree of gelling of less than 50%, allowing still to accept badly gelified samples.

to be the one whose result, in the standards of product specification, is considered as being decisive in case of litigation.

The main disadvantages of the complementary methods are the method of preparation of the samples for the tensile tests (which may influence the results obtained) and, in the case of differential scanning calorimetry, the need to perform a significant number of tests on samples drawn along the perimeter of the pipe, although it allows quantification of the degree of gelation, only allows the analysis of small samples of specific areas of the pipe. Finally, scanning electron microscopy only allows the visualization of well and poorly gelled zones, not allowing a general conclusion to be drawn.

Keywords: PVC, PVC pipes, gelation grade, dichloromethane resistance tests, tensile tests, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy

Glossário, abreviaturas e símbolos

CNC	<i>Computer computer numerical control</i>
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EDS / EDX	Espetroscopia de raios x por dispersão de energia
IST	Instituto Superior Técnico
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
NMO	Núcleo de materiais orgânicos
PVC	Policloreto de vinilo
PVC-U	Policloreto de vinilo não plastificado
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
s	Desvio padrão
\bar{x}	Média aritmética

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Glossário, abreviaturas e símbolos	vii
ÍNDICE	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
1. Introdução	1
1.1. Contextualização do problema.....	1
1.2. Objetivo do trabalho	1
1.3. Etapas de desenvolvimento do trabalho.....	2
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. História e desenvolvimento do PVC	3
2.2. Produção do monómero cloreto de vinilo	5
2.3. Polimerização do cloreto de vinilo	8
2.3.1. Reações de polimerização	8
2.3.2. Técnicas de polimerização.....	10
2.4. Estrutura do PVC	11
2.5. Processamento e gelificação do PVC.....	12
3. Trabalho experimental	17
3.1. Amostras	17
3.2. Material e equipamentos utilizados.....	18
3.3. Procedimentos	23
3.3.1. Ensaio de tração.....	23
3.3.2. Microscopia eletrônica de varrimento	24
3.3.3. Calorimetria diferencial de varrimento	25

4.	Resultados e discussão.....	29
4.1.	Análise da orientação na preparação de provetes.....	29
4.2.	Testes estáticos para deteção e rejeição de <i>outliers</i>	31
4.3.	Ensaio de calorimetria diferencial de varrimento.....	33
4.4.	Ensaio de tração, calorimetria diferencial de varrimento e microscopia eletrónica de varrimento.....	34
5.	Conclusões e perspectivas futuras.....	49
6.	Referências Bibliográficas	51
	<i>Anexos</i>	55

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1- Esquema do processo balanceado de produção de cloreto de vinilo</i>	7
<i>Figura 2 - Estrutura da partícula de PVC de suspensão</i>	11
<i>Figura 3 – Processamento do PVC</i>	13
<i>Figura 4 – Extrusora de fuso simples</i>	14
<i>Figura 5 - Extrusora de fuso simples</i>	14
<i>Figura 6 - Amostra sem ataque DMC</i>	18
<i>Figura 7 - Amostra atacada pelo DMC</i>	18
<i>Figura 8 - Fresa para a preparação de provetes do NMO LNEC</i>	19
<i>Figura 9 - Matriz para a preparação de provetes no NMO do LNEC</i>	19
<i>Figura 10 - Fresa usada para preparação de provetes nas oficinas do LNEC</i>	19
<i>Figura 11 - Matriz usada para a preparação de provetes no LNEC</i>	19
<i>Figura 12 - Equipamento usado na preparação de provetes na FERSIL</i>	20
<i>Figura 13 - Equipamento de tração INSTRON 4302</i>	21
<i>Figura 14 - Equipamento de tração INSTRON 4483</i>	21
<i>Figura 15 - Estufa Heraeus</i>	21
<i>Figura 16 - Microscópio eletrônico Jeol JSM6400 do NMO – LNEC</i>	22
<i>Figura 17 - Balança METTLER AE240</i>	22
<i>Figura 18 - Equipamento DSC 2920 - TA Instruments</i>	23
<i>Figura 19 - Provetes preparados no núcleo de materiais orgânicos do LNEC</i>	24
<i>Figura 20 - Amostras usadas na Microscopia eletrônica de varrimento com cobertura em ouro</i>	25
<i>Figura 21 - Curva típica de termograma obtido por DSC</i>	26
<i>Figura 22 – Célula do equipamento de DSC</i>	27
<i>Figura 23 - Termograma obtido para a amostra SA1</i>	33
<i>Figura 24 – Observação microscópica da matriz principal da amostra SA1 (ampliação 20x)</i>	36
<i>Figura 25 – Espectro EDX da matriz principal da amostra SA1</i>	36
<i>Figura 26 – Amostra SA1 (ampliação 1500 x)</i>	37
<i>Figura 27 – Espectro EDX de um aglomerado da amostra SA1</i>	37
<i>Figura 28 – Observação microscopia eletrônica de varrimento da amostra SC3</i>	45
<i>Figura 29 – EDX obtido para a amostra SC3</i>	46

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Amostras usadas nos diversos ensaios realizados</i>	17
<i>Tabela 2 - Massa das amostras para DSC</i>	27
<i>Tabela 3 - Tração no ponto de cedência e alongamento à rotura para provetes do tipo 1BA preparados em direções distintas para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao DCM (amostra TL1)</i>	30
<i>Tabela 4 - Tração no ponto de cedência e alongamento à rotura para provetes do tipo 1BA preparados em direções distintas para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao DCM (amostra TC5)</i>	30
<i>Tabela 5 - Valores das entalpias de fusão (em J/g) e o respetivo grau de gelificação obtidos através do ensaio DSC</i>	34
<i>Tabela 6 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA1</i>	34
<i>Tabela 7 - Alongamento à rotura (em %) - SA1</i>	35
<i>Tabela 8 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1</i>	35
<i>Tabela 9 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados no LNEC</i>	38
<i>Tabela 10 - Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados no LNEC</i>	38
<i>Tabela 11 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	38
<i>Tabela 12 - Alongamento à e rotura (em %), para provetes da amostra SA2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	38
<i>Tabela 13 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	38
<i>Tabela 14 - Alongamento à rotura (%) para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	39
<i>Tabela 15 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1</i>	39
<i>Tabela 16 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados no LNEC</i>	40
<i>Tabela 17 - Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados no LNEC</i>	40
<i>Tabela 18 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SC2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	40
<i>Tabela 19 - Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SC2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	40
<i>Tabela 20 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	41
<i>Tabela 21 - Alongamento na rotura (em %) para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	41

<i>Tabela 22 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 23 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados no LNEC</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 24 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados no LNEC</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 25 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 26 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SA3 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 27 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 28 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados na FERSIL</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 29 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 30 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SC3</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 31 - Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SC3</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 32 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SC3</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 33 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL4 (grupo 1)</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 34 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL4 (grupo 1)</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 35 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL4 (grupo 2)</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 36 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL4 (grupo 2)</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 37 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL2 (grupo 1)</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 38 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL2 (grupo 1)</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 39 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL2 (grupo 2)</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 40 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL2 (grupo 2)</i>	<i>48</i>

1. Introdução

1.1. Contextualização do problema

O policloreto de vinilo é um composto bastante utilizado para fabrico de diversos materiais das mais variadas áreas. Na construção civil é usado, por exemplo, para o fabrico de tubos de saneamento básico. Neste contexto, tornou-se importante avaliar a qualidade de modo a garantir que estes tubos cumpram a sua função sem que sejam notadas falhas, como por exemplo, roturas ou fraturas.

Atualmente, para analisar o grau de gelificação dos tubos de PVC, característica esta que é fundamental para garantir a qualidade do polímero após processamento, é muito utilizado o ensaio de determinação da resistência ao diclorometano. Tal como o nome indica, o ensaio recorre ao uso de diclorometano, que é um solvente pouco recomendável quer a nível de segurança e saúde dos trabalhadores quer a nível ambiental. Torna-se por isso necessário encontrar alternativas que reduzam a utilização deste método ao mínimo possível. Este trabalho surge como um estudo no qual serão analisadas várias hipóteses que poderão ir ao encontro desse objetivo.

1.2. Objetivo do trabalho

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a adequabilidade de diferentes métodos de ensaio, como métodos alternativos ao da determinação da resistência ao diclorometano, para avaliação do grau de gelificação de tubos de PVC. Dos estudos com a referida finalidade pretendeu-se analisar as técnicas de tração, calorimetria diferencial de varrimento e microscopia eletrónica de varrimento. Um outro objetivo também importante consistiu na avaliação da influência dos métodos de preparação de provetes nos resultados dos ensaios de tração.

1.3. Etapas de desenvolvimento do trabalho

No capítulo 1 deste trabalho, é apresentado o problema, que consiste no uso de um solvente, o diclorometano, que envolve vários problemas para a realização de ensaios que têm que tem por finalidade testar a qualidade de materiais de PVC rígido, são também apresentados os objetivos e esta apresentação do desenvolvimento do presente trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica que tem como objetivo contextualizar e fundamentar o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo 3 contém os procedimentos efetuados para a realização dos ensaios bem como todos os materiais e equipamentos utilizados.

O capítulo 4 contém todos os resultados obtidos e a respectiva análise dos mesmos.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões deste estudo.

No capítulo 6, listam-se as referências bibliográficas usadas no decurso desta dissertação.

Por fim são apresentados os anexos

Anexo I – Dados dos ensaios de tração e estudos de rejeição de outliers.

Anexo II – Termogramas obtidos na calorimetria diferencial de varrimento.

Anexo III – Comunicações realizadas.

2. Revisão bibliográfica

O policloreto de vinilo (PVC) é um polímero termoplástico largamente utilizado em inúmeras aplicações. A sua boa resistência ao fogo e às intempéries, a sua boa estanquidade ao ar e à água, a boa capacidade de isolamento térmico, elétrico e acústico, a sua elevada transparência, as suas excelentes propriedades mecânicas, facilidade de processamento e reciclabilidade, tornam o PVC num composto bastante versátil, com uma boa relação qualidade/preço, e que pode ser usado em várias aplicações que envolvam produtos obtidos por processos de fabrico de calandragem ou extrusão ^[1].

No entanto, este polímero pode apresentar alguns aspetos negativos, quando não devidamente formulado. São exemplo disso uma baixa resistência ao fogo (típica dos materiais plásticos) e a eventual alteração de cor (amarelecimento) devido à ação da radiação ultravioleta proveniente do sol ^[2].

Este composto é atualmente muito utilizado para o fabrico tubos rígidos e flexíveis, perfis de janela e de portas, garrafas, filmes flexíveis, placas e cabos elétricos ^[1, 3]. O facto do PVC ser um composto inócuo e não cancerígeno fez com que existam aplicações deste produto nos setores alimentar, hospitalar e sanitário ^[4].

2.1. História e desenvolvimento do PVC

O PVC é produzido a partir da polimerização do monómero cloreto de vinilo (VCM).

Este monómero foi descoberto por Henri Victor Regnault, no ano de 1835 e surgiu como resultado da reação de dicloroetileno com hidróxido de potássio ^[4, 5]. Três anos mais tarde, em 1838, Justus von Liebig confirmou esta reação e obteve o composto cloreto de polivinilideno ^[4]. Em 1872, o químico alemão Eugen Baumann, produziu em laboratório o PVC, na forma de um pó branco, ao submeter o cloreto de vinilo à ação da luz solar ^[4, 5, 6, 7, 8]. No ano de 1912, o químico alemão Fritz Klatte, da companhia industrial Griesheim-Elektron, produziu VCM a partir de acetileno e ácido clorídrico ^[8]. Esta reação teve um particular interesse uma vez que a produção de acetileno permitia escoar o excesso de carboneto de cálcio existente ^[4]. No ano seguinte, 1913, surge a primeira patente do PVC como fibra sintética à qual se seguiram várias outras patentes relacionadas com o processo de fabrico do PVC da mesma companhia industrial ^[4, 5].

No início da década de 20 o russo Ivan Ostromislensky simultaneamente com Klatte procuraram formas de usar o PVC em produtos comerciais, mas, devido a dificuldades encontradas no processamento do PVC, não obtiveram sucesso.^[4] Devido a este facto, no ano de 1926, a companhia industrial Griesheim-Elekton permitiu que a validade das suas patentes expirasse e, por isso, tornou o seu conteúdo acessível a outras companhias^[4, 8].

Em 1932 Waldo Semon da B. F. Goodrich descobriu que ao adicionar plastificantes ao PVC este material tornava-se bastante mais flexível. Esta descoberta, juntamente com o desenvolvimento de estabilizantes térmicos permitiu resolver diversos problemas relacionados com o processamento do PVC fazendo com que fosse iniciada a comercialização do PVC^[4, 6].

O início da produção comercial de PVC ocorreu principalmente na Alemanha e Estados Unidos, na década de 1930, através do processo polimerização por emulsão do VCM. Em 1934 este produto foi obtido a partir de polimerização por suspensão^[6, 8]. Durante a II Grande Guerra Mundial o produto foi usado para fins militares como isolante de cabos elétricos e também em uniformes e isolantes^[9]. Nos anos posteriores à guerra o processo de produção de PVC foi melhorado, principalmente devido a dois fatores: substituição do acetileno por etileno como intermediário e desenvolvimento do processo de polimerização por suspensão. Estes progressos fizeram com que a produção de PVC subisse consideravelmente. A melhoria das técnicas de processamento e o desenvolvimento de aditivos (estabilizantes e plastificantes) permitiram o fabrico de uma gama de produtos bastante diversificada^[4].

Em Portugal a produção de PVC teve início na fábrica Cires em Estarreja, em 1963^[10].

Este polímero foi no passado alvo de polémicas ambientais associadas à presença de aditivos perigosos na sua composição, tal como metais pesados em estabilizantes térmicos (chumbo e crómio) e eventualmente plastificantes (em materiais flexíveis). O facto de possuir átomos de cloro na sua estrutura química também era considerado desfavorável, devido à eventual formação de fumos tóxicos e libertação de HCl em caso de incêndio.

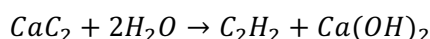
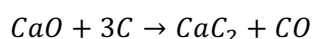
Porém, atualmente, os estabilizantes perigosos foram completamente banidos e substituídos por outros mais amigos do ambiente e sabe-se que os átomos de cloro contribuem para a retardação da chama e autoextinção em caso de incêndio. Além disso, o PVC acaba por ser um polímero mais ecológico do que a maioria dos polímeros, pois é menos dependente do petróleo do que as poliolefinas (polietileno e polipropileno),

e porque o cloro pode ser obtido por eletrólise (praticamente sem emissões) a partir de matéria-prima praticamente inesgotável (NaCl dos mares).

2.2. Produção do monómero cloreto de vinilo

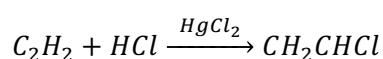
O primeiro método de produção de VCM a nível industrial consistiu num processo de hidrocloreção do acetileno através da reação deste com cloreto de hidrogénio, sob ação de um catalisador de cloreto de mercúrio [4, 11, 12]. Este processo é denominado carboquímico.

O acetileno usado no processo carboquímico é obtido através de uma reação do carboneto de cálcio com água, de acordo com as equações químicas representadas no esquema 1 [4].



Esquema 1 – Síntese do acetileno

O processo de produção de VCM via acetileno é descrito pela reação representada no esquema 2 [4, 11].

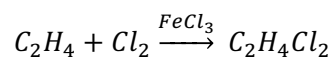


Esquema 2 – Síntese do cloreto de vinilo a partir do acetileno

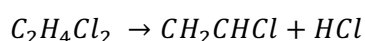
Este método, desenvolvido por Klatte em 1912, foi praticamente exclusivo durante cerca de três décadas. Contudo, o processo de produção do acetileno era bastante dispendioso em termos energéticos, o que demonstrava a necessidade de encontrar um substituto mais viável para este composto [4].

Durante um período compreendido entre as décadas de 40 e parte da década de 50 o acetileno foi parcialmente substituído por etileno. Este método consiste num processo balanceado no qual é produzido 1,2 dicloroetano através da cloração direta do etileno. O cloreto de vinilo é obtido a partir do *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano. O cloreto de

hidrogénio resultante da reação de *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano é posteriormente utilizado na reação de hidrocloração do acetileno. As reações que descrevem este processo são as representadas no esquemas 3 e 4^[4, 11],



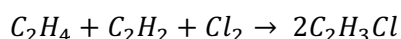
Esquema 3 – Cloração direta do etileno



Esquema 4 – Cracking térmico do 1,2 dicloroetano

O cloreto de hidrogénio produzido neste processo pode ser usado na produção de cloreto de vinilo via acetileno, pelo processo descrito no esquema 2.

Assim, este processo envolve cloração direta do etileno, o *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano e a hidrocloração do acetileno. A reação global que descreve este processo encontra-se representada no esquema 5^[4, 11].

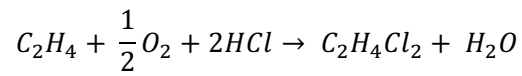


Esquema 5 - Reação balanceada de produção do cloreto de vinilo

No final da década de 50, o desenvolvimento da indústria petroquímica, a disponibilidade do etileno aumentou bastante. Este facto fez com que um novo processo, que recorre apenas ao uso de etileno como matéria-prima, fosse implementado. O monómero cloreto de vinilo é obtido maioritariamente a partir do *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano que é produzido por cloração direta ou hidrocloração do etileno^[11].

O processo de cloração direta encontra-se descrito no esquema 3 e o *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano encontra-se descrito no esquema 4. No processo de *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano, para além do VCM é obtido cloreto de hidrogénio como subproduto. Num processo balanceado o cloreto de hidrogénio produzido durante o *cracking* térmico do 1,2 dicloroetano pode ser usado para produzir mais dicloroetano

através de um processo denominado oxicloração, que se encontra descrito no esquema 6 ^[4, 11].



Esquema 6 - Oxicloração do etileno

De um modo geral, as reações representadas nos esquemas de 1 a 6 podem ser resumidas de acordo com a figura 1.

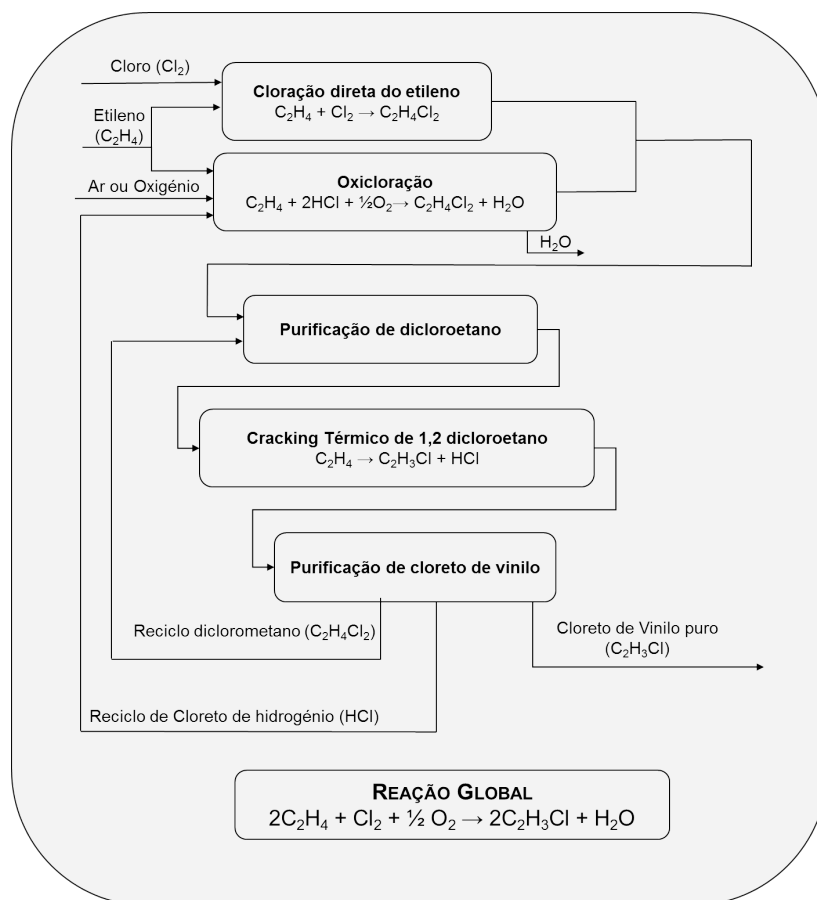
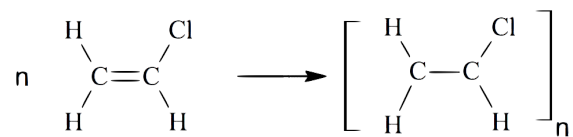


Figura 1- Esquema do processo balanceado de produção de cloreto de vinilo ^[adaptado de 12]

2.3. Polimerização do cloreto de vinilo

2.3.1. Reações de polimerização

O policloreto de vinilo é um polímero que se obtém a partir da polimerização do monómero cloreto de vinilo. Esta reação, que se encontra representada no esquema 7, ocorre por reações de adição de radicais em cadeia. O valor de n pode variar entre 700 e 1500^[13]. O esquema 7 representa a produção deste polímero.



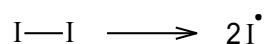
Esquema 7 - Reação geral de polimerização do PVC

As reações de polimerização ocorrem em três fases: iniciação, onde ocorre a ativação do monómero; propagação, onde se dá o crescimento da cadeia e, por fim, a terminação, que consiste na cessação do crescimento da cadeia e consequente formação de polímeros^[4, 13].

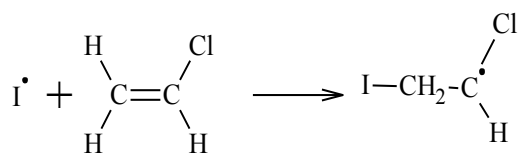
Iniciação

Para que a polimerização ocorra é necessário recorrer a um iniciador (representado por I).

A iniciação ocorre em duas etapas: a primeira consiste na decomposição do iniciador (por ação térmica ou irradiação) levando à formação de radicais livres e a segunda onde ocorre a adição desses radicais livres à molécula de monómero. No final das duas etapas forma-se um novo radical livre. As reações de iniciação estão descritas nos esquemas 8 e 9^[4, 14].



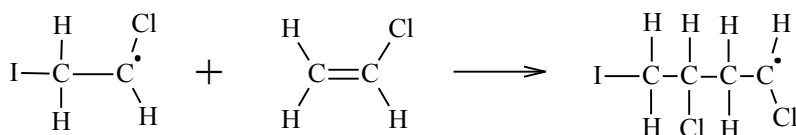
Esquema 8 - Decomposição do iniciador^[adaptado de 14]



Esquema 9 - Formação do monómero radical livre^[adaptado de 14]

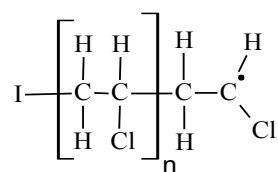
Propagação

Na propagação, o radical livre formado no final da etapa anterior reage com outra molécula de cloreto de vinilo dando origem a um novo e maior radical, de acordo com a reação representada no esquema 10.



Esquema 10 - Reação de propagação^[adaptado de 14]

O processo de adição de moléculas de monómero ao radical formado repete-se sucessivamente e provoca o crescimento da cadeia. O radical formado no final da etapa da propagação está representado no esquema 11.



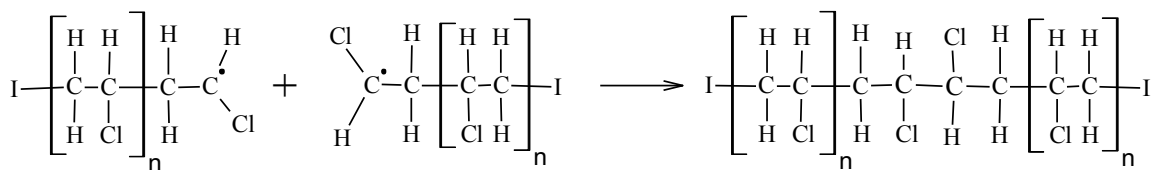
Esquema 11 - Radical polimérico obtido na fase de propagação^[adaptado de 14]

Terminação

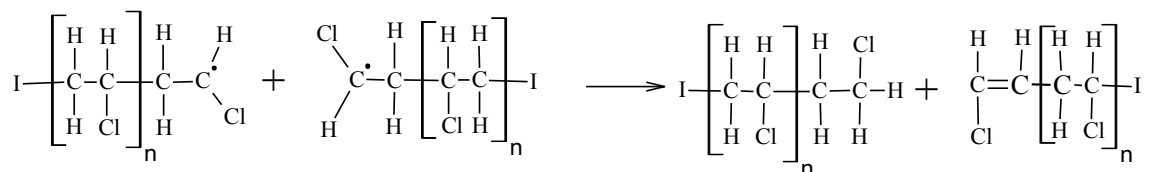
A terminação ocorre quando o crescimento sucessivo da cadeia é interrompido devido à reação entre a do radical polimérico com outro radical livre existente no sistema reacional, dando origem a um polímero^[4, 14].

Assim, a terminação pode ocorrer através da reação do radical polimérico com o radical iniciador ou através de outros dois processos denominados combinação e dismutação. O primeiro caso, no qual ocorre a reação com o radical iniciador, não é rentável e pode ser evitado através do controlo da adição deste reagente ^[14].

A combinação ocorre quando dois radicais poliméricos reagem entre si formando uma molécula polimérica enquanto na dismutação um átomo (normalmente hidrogénio) de um dos radicais poliméricos é transferido para o outro radical. Neste último caso formam-se duas moléculas poliméricas ^[14].



Esquema 12 - Reação de combinação ^[adaptado de 14]



Esquema 13 - Reação de dismutação ^[adaptado de 14]

2.3.2. Técnicas de polimerização

A produção industrial de PVC envolve essencialmente dois tipos de polimerização: polimerização por suspensão e polimerização por emulsão. Através da polimerização por suspensão obtêm-se partículas de PVC de dimensões entre 50 e 200 µm, enquanto que no processo de polimerização por emulsão a dimensão das partículas varia entre 0,1 e 3 µm ^[15].

A polimerização por suspensão é amplamente usada para a produção de policloreto de vinilo. Na polimerização por suspensão o monómero cloreto de vinilo é colocado em contacto com água, num vaso reacional. A este sistema reacional foram previamente adicionados agentes de suspensão (como por exemplo o álcool polivinílico) e um iniciador (por exemplo peresteres, percarbonatos ou peróxidos). O conteúdo do reator

é fortemente agitado^[4, 7]. Neste processo a água desenvolve uma tarefa essencial uma vez que absorve o calor produzido permitindo o controlo da temperatura^[4, 16].

O processo de polimerização por emulsão é semelhante à polimerização por suspensão na medida que o monómero VCM é também adicionado a um vaso reator com água, o qual contém o iniciador, solúvel em água. A água é importante para o controlo da temperatura. Os iniciadores são compostos inorgânicos, como por exemplo peróxido de hidrogénio ou persulfato de metais alcalinos^[15]. Neste processo, são usados agentes emulsionantes (ácidos gordos ou detergentes catiónicos)^[4, 15]. Os emulsionantes têm como função dispersar o monómero em partículas de menores dimensões^[16].

2.4. Estrutura do PVC

Os diferentes processos de polimerização usados originam partículas de PVC com diferentes tamanhos^[11, 17].

A estrutura da resina de PVC de suspensão apresenta uma estrutura hierárquica particular e complexa que pode ser representada pela imagem da figura 2. Esta estrutura envolve três níveis hierárquicos distintos, cada um deles constituído por partículas de tamanhos diferentes.

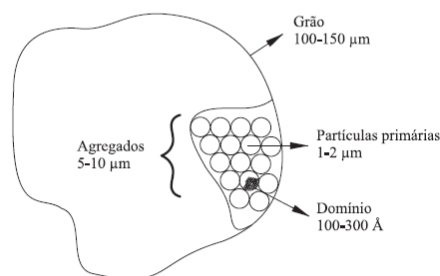


Figura 2 - Estrutura da partícula de PVC de suspensão ^[adaptado de 1]

O primeiro nível, que engloba as partículas de menores dimensões, é constituído por zonas ordenadas ou regiões cristalinas formadas por cadeias sindiotáticas, em que os átomos de cloro estão dispostos alternadamente em lados opostos da cadeia. Estas partículas denominam-se microdomínios, são as responsáveis pela cristalinidade do PVC, contribuem para cerca de 5 a 10% do peso total da resina e servem de ligação entre os domínios. Os domínios, que são formados no decorrer do processo de

polimerização, têm dimensões entre 100 Å – 300 Å. Estas partículas são muito instáveis e floculam rapidamente em partículas de maiores dimensões denominadas partículas primárias, cujas dimensões variam entre 1 µm – 2 µm. As partículas primárias juntam-se entre si e formam os agregados, que têm dimensões entre 5 µm e 10 µm. Por fim, o último nível é constituído pelo grão da resina cujas dimensões médias variam entre 100 µm – 150 µm ^[18, 19, 20, 21].

Durante o processo de polimerização, a baixas conversões, é formada uma membrana pericelular em redor do grão. Esta membrana, forma-se devido aos agentes estabilizantes que são adicionados durante a polimerização e contem uma pequena percentagem do copolímero polivinilacetato. Os grãos são constituídos por aglomerados de partículas primárias cuja eficácia do acondicionamento é determinante para o grau de porosidade. A capacidade das partículas primárias para se aglomerarem e a porosidade do grão dependem da taxa de conversão da reação de polimerização. ^[22].

2.5. Processamento e gelificação do PVC

O ambiente termomecânico criado pela geometria do equipamento e as condições operatórias escolhidas durante o processamento provocam alterações na estrutura inicial do PVC ^[1, 23]. Para que seja obtido um produto com boa qualidade, durante o processo de fusão do PVC a membrana exterior deve ser eliminada e as partículas primárias devem ser, pelo menos, parcialmente destruídas ^[22]. Este fenómeno denomina-se gelificação e ocorre por ação conjunta da temperatura, pressão e tensão de corte. Desta forma a estrutura hierárquica inicial é destruída, transformando-se num fluido com características mais ou menos homogêneas ^[24]. Assim, a extensão de destruição da estrutura inicial da resina de PVC denomina-se grau de gelificação.

Na figura 3 encontra-se esquematizado o método de processamento do PVC

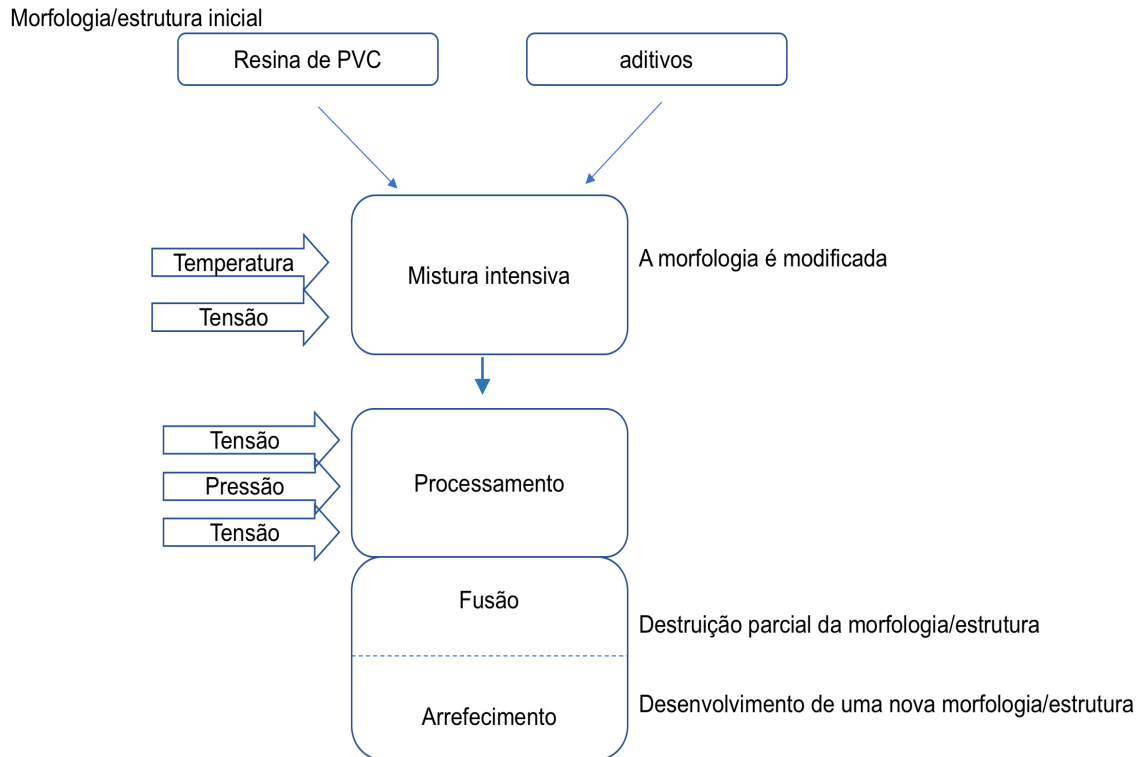


Figura 3 – Processamento do PVC ^[adaptado de 1]

Durante o processamento ocorre a etapa de gelificação, onde é destruída a cristalinidade inicial (na etapa de fusão). Durante o arrefecimento são criadas novas regiões cristalinas (cristalinidade secundária). Uma forma mais completa de ver o grau de gelificação é como a extensão de destruição da estrutura/hierarquia inicial de forma a não condicionar a formação das novas regiões cristalinas ^[18, 22, 25].

O entendimento do processo de gelificação é determinante para a obtenção de um produto como uma boa *performance*. O grau de gelificação está diretamente ligado às características mecânicas do produto final ^[26].

O processamento de PVC para o fabrico de tubos rígidos envolve o processo de extrusão. Os equipamentos industriais, as extrusoras, podem ser de fuso simples ou duplo fuso.

Numa extrusora de fuso simples o PVC fundido é introduzido no equipamento através de um funil e é forçado a passar por uma um parafuso de Arquimedes que está contido numa área cilíndrica limitada e aquecida ^[27].

A figura 4 representa uma extrusora de fuso simples:

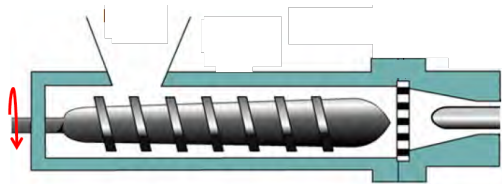


Figura 4 – Extrusora de fuso simples ^[adaptado de 28]

O polímero é introduzido no extrusor através do funil de carga, e é conduzido até à secção oposta, passando pela secção cilíndrica aquecida e parafuso, onde sofre compressão. O polímero é aquecido não só através do aquecimento introduzido pelo equipamento como também pela própria rotação do parafuso. Os funis de carga estão equipados com um equipamento que provoca vibração para evitar a acumulação de alimentação e um eventual entupimento do mesmo. Existem ainda várias geometrias para os parafusos e o seu uso depende do polímero a ser processado e do produto final pretendido ^[27, 28].

As extrusoras de fuso duplo, tal como a representada na figura 5, têm um mecanismo de transporte do polímero, que difere da extrusora de fuso simples e por isso a taxa de saída do extrudido também difere da conseguida na extrusora de fuso simples. Nestes equipamentos a transferência de calor é mais eficaz o que torna o processo também mais eficaz. ^[27].

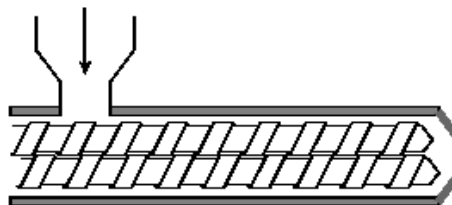


Figura 5 - Extrusora de fuso simples ^[28]

Nestes equipamentos industriais o mecanismo de fusão do PVC envolve quatro etapas: compactação, densificação, fusão e alongação. Este mecanismo é conhecido como CDFE ^[19, 24]. Nos primeiros passos da extrusora, a resina de PVC é compactada e densificada. A pressão e a temperatura aumentam ao longo dos parafusos e a porosidade interna é progressivamente eliminada iniciando-se um processo de fusão intragranular ^[19]. A porosidade é uma característica que tem uma importância elevada, uma vez que permite uma absorção mais fácil de aditivos ^[19].

No caso das extrusora de fuso duplo, é possível identificar os limites dos grãos durante alguma distância ao longo do parafuso, mesmo após a etapa densificação. Quando o material atinge o final dos parafusos, o grau de gelificação deverá ser elevado, embora possam persistir ainda alguns resíduos da estrutura granular que acabarão por ser eliminados ^[30, 24].

O grau de gelificação alcançado no final deste processo influencia diretamente as características e qualidade do produto final. Deste modo o controlo deste processo de forma a garantir uma gelificação adequada é essencial ^[30, 24].

O produto final adquire boas propriedades mecânicas mesmo sem alcançar um grau de gelificação máximo, ou seja, o grau de gelificação ideal não corresponde ao máximo, no qual haveria uma homogeneidade completa. Estudos indicam que um grau de gelificação ideal deverá rondar os 60% - 70% ^[24].

As propriedades como tensão e alongamento à rotura, propriedades relacionadas com a resistência, aumentam com o grau de gelificação, atravessam um valor máximo ou atingem um patamar. Os parâmetros relacionados com a cedência, tensão e alongamento de cedência, parecem ser independentes do grau de gelificação ^[25]. Quando se ultrapassa o grau de gelificação ótimo forma-se uma matriz vítrea de PVC, na qual não existem vazios estruturais, que seriam benéficos no alívio de tensões. Deste modo o produto torna-se mais frágil uma vez que existem zonas de tensões acumuladas o que contribui para fraturas, tornando o produto final mais frágil e menos resistente ao impacto ^[1].

3. Trabalho experimental

3.1. Amostras

Na tabela 1 encontram-se especificadas os provetes usados neste ensaio bem como o resultado do ensaio de resistência ao diclorometano previamente efetuado.

Tabela 1 - Amostras usadas nos diversos ensaios realizados

	Provetes	Resultado do ensaio resistência ao DCM	Local de preparação do provete	Local de ensaio	
Tração	TL1	Não atacado	NMO - LNEC	NMO - LNEC	
	TC5				
	SA1	Não atacado	FERSIL	LNEC	
	SA2	De T1 a T5	Atacado	CIC - LNEC	NMO - LNEC
		De T6 a T10		FERSIL	NMO - LNEC
		De T11 a T13		FERSIL	FERSIL
	SC2	De T1 a T5	Não atacado	CIC - LNEC	NMO - LNEC
		De T5 a T10		FERSIL	NMO - LNEC
		De T11 a T13		FERSIL	FERSIL
	SA3	De T1 a T5	Atacado	CIC - LNEC	NMO - LNEC
		De T6 a T11		FERSIL	NMO - LNEC
		De T12 a T14		FERSIL	FERSIL
SC3	Atacado	FERSIL	NMO - LNEC		
SL4	Não atacado	POLITEJO	NMO - LNEC		
SL2	Não atacado	POLITEJO	NMO - LNEC		
DSC	SA1	Não atacado	NMO - LNEC	IST	
	SC2				
	SA2	Atacado			
	SA3				
	SC3				
SEM	SA1	Não atacado	NMO - LNEC	NMO - LNEC	
	SC3	Atacado			

Para os ensaios realizados para os diferentes métodos foram usados tubos previamente ensaiados de acordo com a norma NP ISO 9852. Este ensaio prevê dois resultados, o que revela um bom grau de gelificação, que implica que a amostra não sofre ataque por parte do solvente diclorometano e aquele em que a amostra demonstra ter um baixo grau de gelificação, no qual ocorre a formação de um precipitado nas paredes da amostra.

As figuras 6 e 7 mostram dois amostras após a realização deste ensaio. No primeiro caso uma amostra que não sofreu ataque (bem gelificada) e no segundo caso uma amostra que sofreu ataque (com um baixo grau de gelificação).



Figura 6 - Amostra sem ataque DMC



Figura 7 - Amostra atacada pelo DMC

3.2. Material e equipamentos utilizados

Para a realização dos ensaios de tração foram preparados provetes no LNEC (no núcleo de materiais orgânicos e no centro de instrumentação científica), na fábrica FERSIL e ainda na fábrica POLITEJO. Os equipamentos de preparação envolvem uma fresa (figuras 6 e 8) que, com auxílio de uma matriz própria (figuras 7 e 9), corta pequenas tiras de PVC dando-lhes a forma semelhante a um “haltere”.



Figura 8 - Fresa para a preparação de provetes do NMO LNEC



Figura 9 - Matriz para a preparação de provetes no NMO do LNEC



Figura 10 - Fresa usada para preparação de provetes nas oficinas do LNEC



Figura 11 - Matriz usada para a preparação de provetes no LNEC

Na FERSIL e na POLITEJO os provetes foram preparados através de um equipamento com CNC, que se encontra na figura 10.



Figura 12 - Equipamento usado na preparação de provetes na FERSIL

Para testar os provetes, foram usados dois equipamentos distintos no LNEC: *Inston 4302* para cargas máximas de 10 kN (provetes de menor espessura) e *Instron 4483* para cargas máximas de 100 kN (provetes de maior espessura). Estes equipamentos estão ambos acoplados a um software de análise *Bluehill*. Estes equipamentos encontram-se nas figuras 11 e 12.



Figura 13 - Equipamento de tração INSTRON 4302



Figura 14 - Equipamento de tração INSTRON 4483

Os tubos de diâmetro inferior a 110 cm foram planificados. Neste procedimento as amostras dos tubos foram aquecidas, e posteriormente sujeitas a pressão, de modo a ficarem planificadas. O aquecimento foi efetuado na estufa *Heraeus*, que se mostra na figura 13.



Figura 15 - Estufa Heraeus

Para a microscopia eletrônica de varrimento foi usado microscópio eletrônico *Jeol JSM6400* acoplado com um sistema detetor de microanálise *Oxford INCA X-Sight*. Estes instrumentos encontram-se na figura 14.

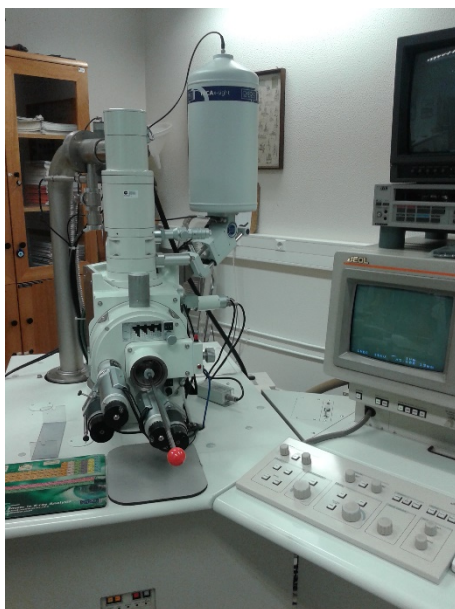


Figura 16 - Microscópio eletrônico Jeol JSM6400 do NMO – LNEC

Para a pesagem preparação das provetes de PVC usados nos ensaios de calorimetria foi usada uma balança METTLER AE240 ($e = \pm 0,01$ mg), que se encontra na figura 15.



Figura 17 - Balança METTLER AE240

A calorimetria diferencial de varrimento foi realizada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. O equipamento usado foi *TA Instruments - 2920 MTDSC*, que se encontra na figura 16.



Figura 18 - Equipamento DSC 2920 - TA Instruments

3.3. Procedimentos

3.3.1. Ensaios de tração

Na primeira etapa deste trabalho foram ensaiados provetes do tipo 1BA preparados por maquinação. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 527^[31], e os provetes foram preparados em duas direções distintas, longitudinal e transversal. Posteriormente foram comparados os resultados a fim de se verificar qual a influência da direção na preparação de provetes nas propriedades de tração: tensão no ponto de cedência e alongamento à rotura. Para este procedimento foi usada a fresa representada na figura 6 e a matriz representada na figura 7, no NMO do LNEC.

As propriedades de tração foram realizadas de acordo com a norma ISO 6259 - Tubos termoplásticos – determinação das propriedades em tração^[32]. Para a determinação de parâmetros de tração. A norma ISO 6259 estabelece a metodologia de determinação de parâmetros de tração dando particular relevância aos parâmetros de tensão no ponto de cedência (propriedade relacionada com as características de cedência do material) e alongamento na rotura (propriedade relacionada com as características de resistência da amostra), bem como todo o processo relacionado com a preparação de provetes.

A preparação dos provetes deve ser feita de forma cuidada pois o procedimento poderá alterar as propriedades da amostra e conseqüentemente influenciar o resultado dos ensaios a realizar. A referida norma não estabelece um intervalo de velocidade para a fresa, no caso dos provetes preparados por maquinação. Este parâmetro deverá ser selecionado, pelo operador, de forma a não provocar um aquecimento excessivo. É também necessário evitar que durante este processo a amostra fique danificada com arranhões ou fraturas.

Para esta técnica foram preparados provetes recorrendo a um processo de maquinação, com recurso a uma matriz na qual foi colocada uma amostra de PVC que ao entrar em contacto com uma fresa em rotação iria adquirir a forma pretendida por desgaste do material (provetes preparados no núcleo de materiais orgânicos do LNEC, e no centro de instrumentação científica do LNEC). Para possibilitar a análise do método de preparação de provetes, foram também preparados alguns através de um aparelho de CNC (provetes preparados na FERSIL). A figura 17 mostra dois dos provetes preparados.



Figura 19 - Provetes preparados no núcleo de materiais orgânicos do LNEC

3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (*scanning electron microscopy* – SEM) é uma técnica que permite a obtenção de imagens tridimensionais de alta resolução. Desta técnica são obtidos dados como a morfologia e a composição química da amostra a analisar. A microscopia eletrónica de varrimento permite ainda a análise de zonas específicas da amostra recorrendo à técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS).

Neste trabalho as observações foram efetuadas num microscópio eletrónico *Jeol JSM6400* acoplado com um sistema de microanálise de raios x por dispersão de energia Oxford INCA X-Sight, já apresentada na figura 14.

Para quebrar as amostras de modo a analisar a zona interior das mesmas, estas foram submetidas a azoto líquido.

As amostras a analisar foram previamente pulverizadas com ouro para facilitar a captação da radiação. Na figura 18 é possível observar as mesmas antes de serem introduzidas no microscópio eletrónico.

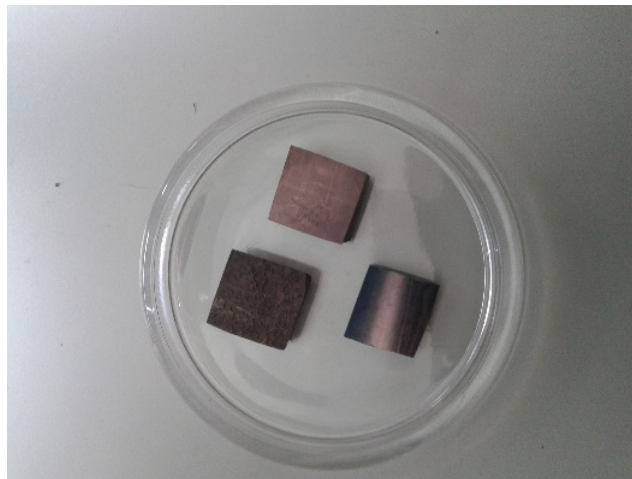


Figura 20 - Amostras usadas na Microscopia eletrónica de varrimento com cobertura em ouro

3.3.3. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (*differential scanning calorimetry* - DSC) é particularmente útil para determinar o grau de gelificação de compostos de PVC com pequenas quantidades de amostra. A preparação da amostra é bastante simples e não envolve nenhum tipo de processamento que poderia alterar as propriedades da mesma. Esta técnica mede o fluxo térmico de uma amostra que é submetida a um programa de aquecimento ou arrefecimento. Como resultado, é obtido um termograma semelhante ao representado na figura 19.

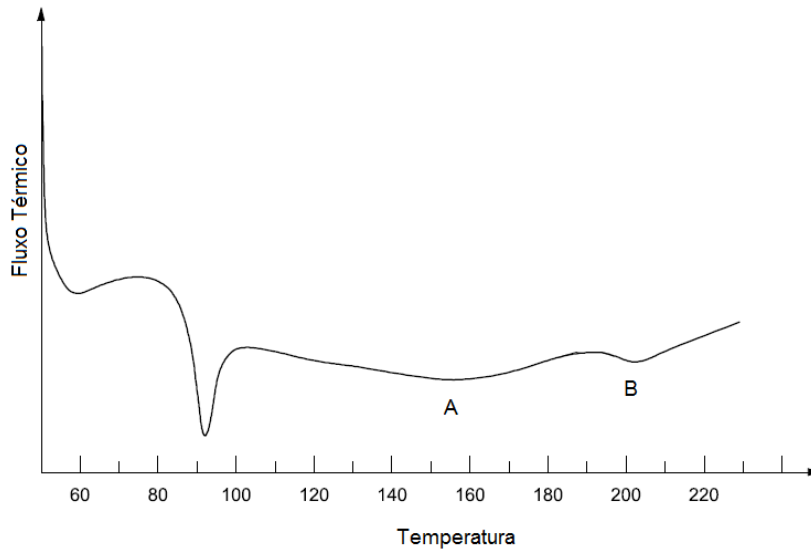


Figura 21 - Curva típica de termograma obtido por DSC

Nos termogramas obtidos nos ensaios de calorimetria são visíveis dois picos endotérmicos que se encontram representados na figura anterior por A e B. O endotérmico A corresponde à fusão dos cristais secundários, que são gerados durante o arrefecimento da amostra processada, e o endotérmico B corresponde à fusão dos cristais primários, formados durante a polimerização. A integração de cada um destes endotérmicos corresponde à entalpia de fusão do processo correspondente e conseqüentemente permite o cálculo do grau de gelificação da amostra. A expressão numérica (1) indica como determinar o grau de gelificação de uma amostra.

$$\text{grau de gelificação} = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_A + \Delta H_B} \times 100 \quad (1)$$

Os ensaios de DSC neste trabalho foram realizados de acordo com o procedimento indicado na norma ISO 18373 ^[33].

As amostras foram preparadas no LNEC e os ensaios foram realizados no complexo interdisciplinar do IST. Foram sujeitas a um programa de aquecimento entre 20°C até 260 °C com uma velocidade de aquecimento de 25 °C/min. O gás inerte usado foi azoto tendo sido introduzido entre 20-25 ml/min.



Figura 22 – Célula do equipamento de DSC

Neste processo a amostra, que se encontra dentro de um cadinho próprio, é colocada na célula, como a que mostra a figura 20, juntamente com a referência que é um cadinho vazio. Uma vez que a degradação do PVC ocorre, aproximadamente, a uma temperatura que ronda os 210 °C, é importante que o procedimento seja efetuado em cápsula fechada, para evitar a eventual evaporação de HCl. Para estes ensaios e para o respetivo cálculo da entalpia é necessário medir a massa de cada provete.

Na tabela 2 são referidos os dados relativos a cada um dos provetes preparados para os ensaios DSC.

Tabela 2 - Massa das amostras para DSC

Proвете	Massa cadinho (g)	Massa provete + cadinho (g)	Massa do provete (g)
SA1 – DSC1	0,0396	0,0522	0,0126
SA1 – DSC2	0,0395	0,0514	0,0119
SA2 – DSC1	0,0399	0,0524	0,0125
SA2 – DSC2	0,0395	0,0517	0,0122
SC2 – DSC1	0,0397	0,0513	0,0116
SC2 – DSC2	0,0399	0,0522	0,0123
SA3 – DSC1	0,0399	0,0511	0,0112
SA3 – DSC2	0,0396	0,0514	0,0188
SC3 – DSC1	0,0399	0,0516	0,0117
SC3 – DSC2	0,0394	0,0516	0,0122
REF	0,0298		

4. Resultados e discussão

O primeiro ensaio realizado no âmbito deste trabalho consistiu em analisar os resultados obtidos com provetes preparados de acordo com a norma ISO 527, partes 1 e 2. Os provetes, do tipo 1BA, foram preparados segundo duas direções distintas: direção longitudinal (de extrusão do tubo) e direção transversal (perpendicular à direção de extrusão). Deste modo foi possível analisar se a possibilidade de a orientação de extrusão influenciar os resultados obtidos no teste de tração, pois embora se assuma que o polímero é um material isotrópico, o alinhamento das cadeias segundo uma dada direção pode alterar este pressuposto.

Posteriormente, realizaram-se ensaios de tração (de acordo com norma ISO 6259,) e calorimetria diferencial de varrimento (norma ISO 18373) a diversos provetes de várias amostras. Os ensaios focam-se na análise de dois parâmetros principais. A referida norma estabelece os limites mínimos para os parâmetros tensão no ponto de cedência: 45 MPa e alongamento à rotura: 80%. Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento permitem o calculo direto do grau de gelificação, a partir da determinação das entalpias de fusão obtidas.

Algumas amostras foram ainda observadas pelo método de microscopia eletrónica de varrimento. Todas as amostras submetidas a estes ensaios foram previamente sujeitas ao ensaio de determinação da resistência ao diclorometano (de acordo com a norma NP ISO 9852). Desta forma tornou-se possível relacionar os resultados obtidos pelos diferentes ensaios de modo a ir ao encontro de um dos objetivos deste trabalho.

4.1. Análise da orientação na preparação de provetes

As tabelas 3 e 4 mostram os resultados obtidos para os ensaios de tração, realizados de acordo com a norma ISO 527, e com provetes provenientes de diferentes amostras, do tipo 1BA preparados na forma longitudinal e na forma transversal.

Tabela 3 - Tração no ponto de cedência e alongamento à rotura para provetes do tipo 1BA preparados em direções distintas para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao DCM (amostra TL1)

Longitudinal			Transversal		
Provete	Tensão no ponto de cedência (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Provete	Tensão no ponto de cedência (MPa)	Alongamento à rotura (%)
TL1.L1	54,2	145,5	TL1.T1	45,9	98,5
TL1.L2	52,3	131,5	TL1.T2	41,7	86,3
TL1.L3	46,6	108,6	TL1.T3	44,4	120,4
TL1.L4	47,0	131,8	TL1.T4	46,0	95,6
TL1.L5	47,9	130,3	--	--	--
TL1.L6	49,8	99,9	--	--	--
\bar{x}	49,1	124,6	\bar{x}	44,5	100,2
s	3,1	16,9	s	2,0	14,4

Tabela 4 - Tração no ponto de cedência e alongamento à rotura para provetes do tipo 1BA preparados em direções distintas para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao DCM (amostra TC5)

Longitudinal			Transversal		
Provete	Tensão no ponto de cedência	Alongamento à rotura	Provete	Tensão no ponto de cedência	Alongamento à rotura
TC5.L1	39,6	34,2	TC5.T1	38,2	32,0
TC5.L2	31,8	31,5	TC5.T2	37,7	21,8
TC5.L3	37,0	27,3	TC5.T3	39,0	34,2
TC5.L4	36,1	36,7	TC5.T4	31,4	35,8
\bar{x}	36,1	32,4	\bar{x}	36,6	36,1
s	3,2	4,0	s	3,5	6,3

Na amostra TL1 verificou-se alguma diferença nos resultados obtidos, tendo os provetes preparados na direção transversal apresentado valores ligeiramente abaixo dos que foram preparados na direção vertical. No caso da amostra TC5 não se verifica o mesmo, uma vez que os valores obtidos não apresentam discrepâncias significativas.

Contudo, os resultados obtidos são inconclusivos, pois o número de provetes testados é reduzido.

4.2. Testes estáticos para detecção e rejeição de *outliers*.

Os resultados obtidos para os ensaios de tração foram analisados, com recurso aos testes estatísticos *teste T* e *teste Dixon*, tendo sido excluídos os provetes que foram considerados *outliers*.

Um *outlier* é um resultado anómalo que apresenta um desvio considerável quando comparado com os demais resultados obtidos. É importante identificar estes valores e estudar a sua proveniência, uma vez que estes podem ser surgir apenas como um resultado mais extremo da amostra ou derivar de erros mais grosseiros realizados durante a execução experimental. Para a determinação de *outliers* recorreu-se a dois métodos estatísticos: o *teste t* e o *test Dixon*^[34].

Ambos os testes estatísticos referidos anteriormente envolvem a realização de cálculos cujo o resultado é posteriormente comparado com cada um valor teórico tabelado. Caso se verifica que um resultado em questão exceda este valor, esse resultado deverá ser rejeitado. De seguida são apresentados os cálculos efetuados em cada um dos testes estatísticos, para uma amostra de n elementos, colocados por ordem crescente de modo que $x_1 < x_2 < \dots < x_n$.

Teste t

Para este teste estatístico, recorreu-se à seguinte fórmula matemática para a determinação do valor a ser comparado:

$$T_n = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (2)$$

onde:

T_n é o valor de teste t

x_i é valor suspeito: maior ou menor valor da série ordenada que mais se afasta da média

\bar{x} é a média aritmética

s é o desvio padrão

O desvio padrão é calculado de acordo com a expressão numérica (3):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

Sempre que o valor T_n é superior a um valor crítico que se encontra tabelado o valor em questão é considerado *outlier*.

Teste Dixon

Para o teste estatístico de *Dixon* foram aplicadas as expressões matemáticas 4 e 5 de modo a obter o valor correspondente ao resultado. Os cálculos matemáticos a realizar basearam-se estas expressões uma vez que o número total de provetes analisados é inferior a oito.

Caso o valor inferior seja o suspeito aplica-se a expressão matemática 4:

$$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (4)$$

Caso o valor suspeito seja o superior aplica-se a expressão matemática 5.

$$r_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (5)$$

Sempre que o valor r é superior a um valor crítico que se encontra tabelado o valor em questão é considerado *outlier*.

Após os testes estatísticos e a respetiva rejeição de *outliers*, cujos resultados encontram-se em anexo, foi ainda calculada a média e o desvio padrão, para cada uma das amostras.

Os resultados obtidos para ambos os testes foram coerentes entre si.

Os testes estatísticos foram todos realizados para um intervalo de confiança de 95 %.

4.3. Ensaio de calorimetria diferencial de varrimento

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento permitem o cálculo do grau de gelificação de cada uma das amostras, através das entalpias de fusão, correspondentes à integração dos picos endotérmicos. A figura 21 mostra o termograma e o cálculo realizado para o caso do provete SA1 – DSC1. A tabela 5 contém os restantes resultados.

O grau de gelificação é determinado com base na expressão numérica (1), já referida anteriormente.

$$\text{grau de gelificação} = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_A + \Delta H_B} \times 100 \quad (1)$$

Para o provete SA1 – DSC1 foi obtido o termograma apresentado na figura 22:

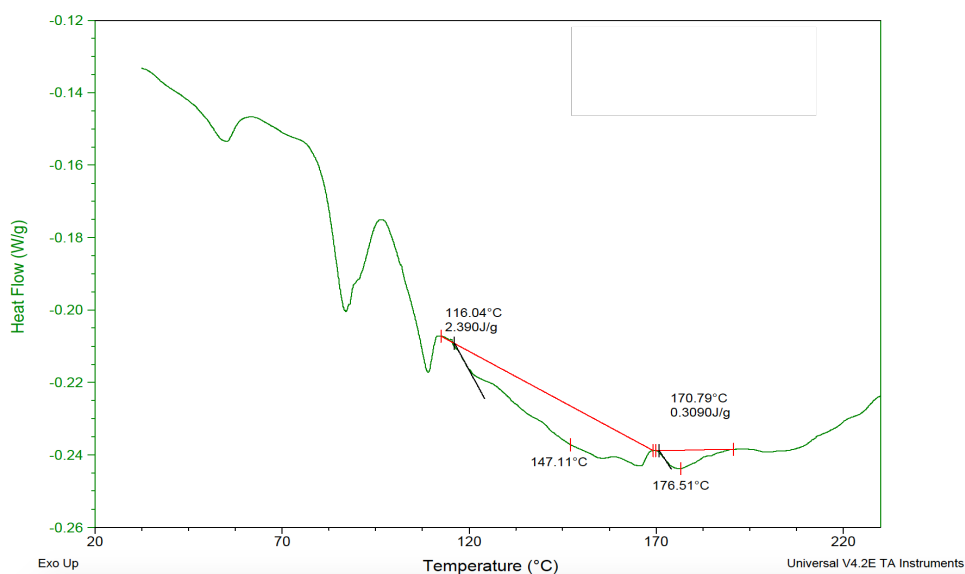


Figura 23 - Termograma obtido para a amostra SA1

Como se pode verificar os valores das entalpias de fusão para este provete são:

$$\Delta H_A = 2,3900 \text{ J/g e } \Delta H_B = 0,3090 \text{ J/g}$$

Aplicando a expressão matemática (1) obtém-se:

$$\text{grau de gelificação} = \frac{2,3900}{2,3900 + 0,3090} \times 100 = 88,55 \%$$

Tabela 5 - Valores das entalpias de fusão (em J/g) e o respectivo grau de gelificação obtidos através do ensaio DSC

Provete	ΔH_A (J/g)	ΔH_B (J/g)	Grau de gelificação (%)
SA1 – DSC1	2,3900	0,3090	88,55
SA1 – DSC2	3,4480	0,2574	93,05
SA2 – DSC1	2,7000	2,5880	51,06
SA2 – DSC2	2,2850	3,0300	42,99
SC2 – DSC1	3,8200	1,2900	74,76
SC2 – DSC2	4,2150	1,7910	70,18
SA3 – DSC1	2,4120	4,0560	37,29
SA3 – DSC2	3,2180	3,177	50,32
SC3 – DSC1	1,5910	2,1990	41,98
SC3 – DSC2	2,2660	2,9040	43,83

4.4. Ensaio de tração, calorimetria diferencial de varrimento e microscopia eletrónica de varrimento

Amostra SA1

Os provetes da amostra SA1 para os ensaios de tração foram preparados na FERSIL. As tabelas 6 e 7 mostram os resultados para a tensão no ponto de cedência e alongamento na rotura.

Tabela 6 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA1

PROVETE	SA1-T1	SA1-T2	SA1-T3	SA1-T4	SA1-T5	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	48,8	52,0	49,0	49,9	49,2	49,9	1,1

Tabela 7 - Alongamento à rotura (em %) - SA1

PROVETE	SA1-T1	SA1-T2	SA1-T3	SA1-T4	SA1- T5	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	156,7	225,9	220,8	221,5	104,5	185,9	48,1

Todos os resultados obtidos encontram-se dentro dos valores estipulados pela norma de referencia (ISO 6259 parte 2).

No ensaio de determinação da resistência ao diclorometano verificou-se que a amostra não sofreu ataque.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram realizados a dois provetes, retirados de zonas aleatórias da superfície externa desta amostra. Os resultados encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1

	Grau de gelificação (%)	Temperatura "onset" (°C)
SA1-DSC1	88,6	170,8
SA1-DSC2	93,1	189,8

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, realizados com provetes da amostra SA1, evidenciam um bom grau de gelificação.

Os resultados dos três ensaios efetuados são coerentes entre si, uma vez que para todos os provetes registados foram obtidos resultados que estão de acordo com o que é referido pelas normas de referência dos respetivos ensaios.

Esta amostra foi analisada por SEM.

De uma observação da matriz geral da amostra obteve-se a imagem que mostra a figura 22.

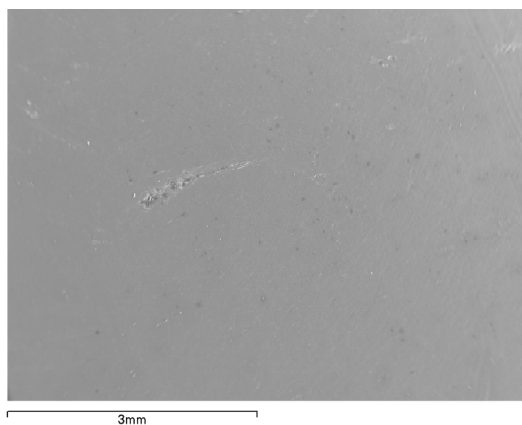


Figura 24 – Observação microscópica da matriz principal da amostra SA1 (ampliação 20x)

Foi também obtido o espectro EDX para esta amostra, que se encontra na figura 23.

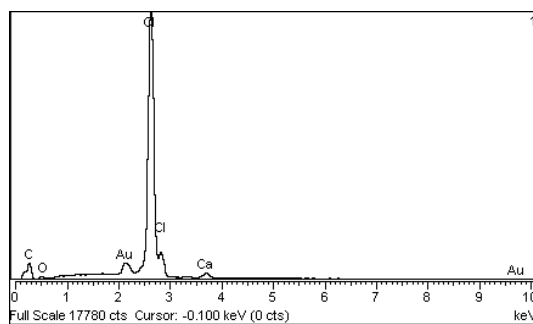


Figura 25 – Espectro EDX da matriz principal da amostra SA1

Na figura 24 encontra-se observação à mesma amostra com uma ampliação superior).

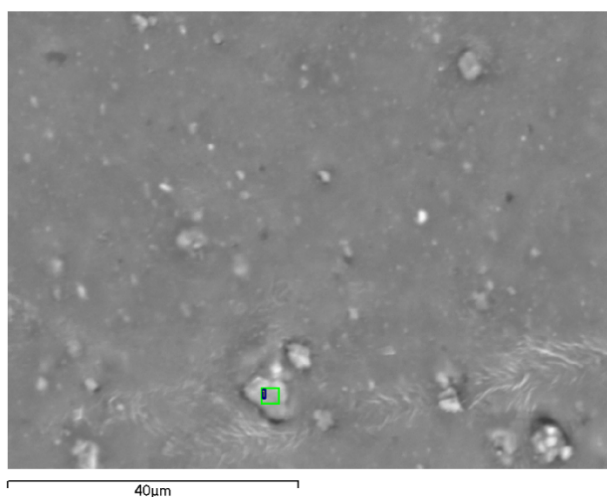


Figura 26 – Amostra SA1 (ampliação 1500 x)

Apesar desta amostra não ter apresentado ataque no ensaio de determinação da resistência ao diclorometano é possível identificar diversos aglomerados. Essas zonas contêm quantidades mais elevadas de cálcio, tal como se pode confirmar na figura 25.

A análise pormenorizada a um aglomerado permitiu obter o espectro EDX que se encontra na figura 25.

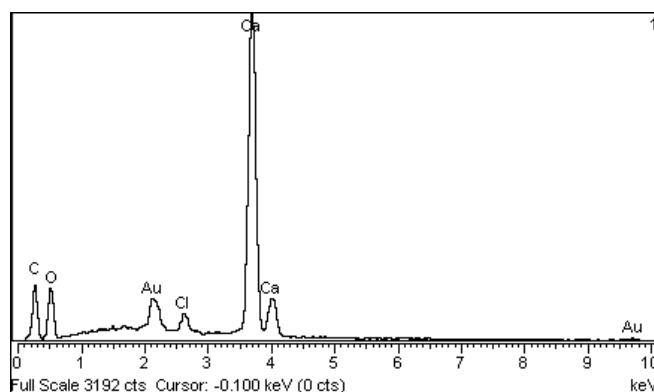


Figura 27 – Espectro EDX de um aglomerado da amostra SA1

O espectro apresentado permite-nos verificar que na zona assinalada existe maior concentração de cálcio, possivelmente proveniente de aditivos usado como estabilizantes térmicos ou cargas de CaCO_3 .

Amostra SA2

A partir da amostra SA2 foram preparados provetes no centro de instrumentação científica do LNEC e na FERSIL, para os ensaios de tração. Parte dos provetes

preparados na FERSIL foi ensaiada nesta empresa, outra parte foi ensaiada no LNEC. As tabelas entre 9 e 14 mostram os resultados para a tensão no ponto de cedência e alongamento na rotura.

Tabela 9 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SA2-T1	SA2-T2	SA2-T3	SA2-T4	SA2-T5	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	51,9	52,0	51,6	52,7	52,0	52,1	0,4

Tabela 10 – Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SA2-T1	SA2-T2	SA2-T3	SA2-T4	SA2-T5	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	5,6	13,3	3,4	11,1	7,3	8,1	4,1

Tabela 11 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SA2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Provete	SA2-T6	SA2-T7	SA2-T8	SA2-T9	SA2-T10	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	48,8	49,0	47,3	47,4	48,5	48,2	0,8

Tabela 12 - Alongamento à e rotura (em %), para provetes da amostra SA2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Provete	SA2-T6	SA2-T7	SA2-T8	SA2-T9	SA2-T10	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	191,3	214,2	192,0	174,1	215,0	197,3	17,3

Tabela 13 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados na FERSIL

Provete	SA2-T11	SA2-T12	SA2-T13	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	47,7	49,7	51,6	49,7	2,0

Tabela 14 – Alongamento à rotura (%) para provetes da amostra SA2 preparados e ensaiados na FERSIL

Provete	SA2-T11	SA2-T12	SA2-T13	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	216,0	144,1	230,5	196,8	46,3

Os resultados obtidos para os ensaios de tração a provetes preparados no LNEC para o alongamento à rotura encontram-se bastante abaixo do estabelecido pela norma ISO 6259. Os restantes valores alcançados encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela mesma norma.

Esta amostra não cumpre o requisito estabelecido pela norma, aquando da realização do ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, uma vez que ocorreu a formação de um precipitado branco nas paredes do tubo.

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram realizados a dois provetes, retirados de zonas aleatórias da superfície externa desta amostra. Os resultados encontram-se na tabela 15.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1

	Grau de gelificação (%)	Temperatura “onset” (°C)
SA2 – DSC 1	51,10	186,30
SA2 – DSC 2	42,99	185,24

Os resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento demonstram que esta amostra apresenta valores baixos para o grau de gelificação.

Na globalidade dos ensaios realizados, verificou-se que os resultados DSC e DCM são totalmente compatíveis entre si e em ambos é evidenciada uma má gelificação. Em relação aos ensaios de tração, apenas aqueles que foram realizados a provetes preparados nas oficinas do LNEC apresentam valores abaixo do estabelecido pela norma ISO 6259 e só para o alongamento à rotura.

Amostra SC2

Do mesmo modo que a amostra SA2, também foram preparados provetes da amostra SC2 no LNEC e na FERSIL. Destes provetes parte foi ensaiada na FERSIL e outra parte no LNEC. Os resultados destes ensaios são apresentados nas tabelas de 16 a 21.

Tabela 16 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SC2-T1	SC2-T2	SC2-T3	SC2-T4	SC2-T5	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	39,9	41,6	41,5	40,6	39,9	40,7	0,8

Tabela 17 – Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SC2-T1	SC2-T2	SC2-T3	SC2-T4	SC2-T5	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	68,2	46,2	41,2	39,4	55,9	50,2	11,9

Tabela 18 - Tensão no ponto de cedência (em MPa), para provetes da amostra SC2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Provete	SC2-T6	SC2-T8	SC2-T9	SC2-T10	SC2-T11	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	39,1	38,8	39,3	38,9	39,2	39,1	0,2

Tabela 19 - Alongamento à rotura (em %), para provetes da amostra SC2 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Provete	SC2-T6	SC2-T8	SC2-T9	SC2-T10	SC2-T11	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	104,5	89,9	131,7	92,3	131,5	110,0	20,5

O provete SC2-T7 foi considerado como *outlier* pelo que não foi considerado no estudo (tensão no ponto de cedência 40,14 MPa e alongamento à rotura 34,54 %).

Tabela 20 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados na FERSIL

Provete	SC2-T12	SC2-T13	SC2-T14	SC2-T15	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	46,7	46,1	42,2	42,2	44,3	2,4

Tabela 21 – Alongamento na rotura (em %) para provetes da amostra SC2 preparados e ensaiados na FERSIL

Provete	SC2-T12	SC2-T13	SC2-T14	SC2-T15	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	151,1	163,7	64,3	67,1	111,5	53,2

O resultado para a tensão no ponto de cedência da amostra CS2-T7 foi excluído pelos ensaios t e ensaio Dixon, pelo que o seu resultado não foi considerado.

Os resultados do ensaio de tração realizados aos provetes preparados no LNEC apresentam valores que estão abaixo dos estipulados pela norma ISO 6259. Os provetes preparados na FERSIL apenas cumprem a norma, na sua maioria para os resultados do alongamento na rotura. Os resultados da tensão no ponto de cedência encontram-se abaixo do estabelecido pela norma.

No ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, não ocorreu a formação de precipitado nas paredes do tubo. Deste modo a amostra cumpre o requisito, ou seja, não atacada.

Relativamente ao ensaio de calorimetria diferencial de varrimento, os resultados obtidos são apresentados na tabela 22.

Tabela 22 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1

	Grau de gelificação (%)	Temperatura “onset” (°C)
SC2-DSC1	74,75	187,35
SC2-DSC2	70,2	189.35

O grau de gelificação para ambas as amostras ronda valores que atingem o objetivo.

Os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento são coerentes com os resultados obtidos para o ensaio do diclorometano: amostra não

atacada. Este resultado é indicativo de que a amostra se encontra bem gelificada. Porém, existem diversas amostras cujos valores das propriedades em tração não atingem os valores mínimos estabelecidos pela norma ISO 6259.

Amostra SA3

À semelhança das amostras SA2 e SC2 os provetes para os ensaios de tração foram preparados no LNEC e na FERSIL, sendo que os parte dos provetes preparados na FERSIL foram ensaiados no LNEC e outra parte na FERSIL.

Os resultados aos ensaios de tração para provetes desta amostra encontram-se registados nas entre a 23 a 28.

Tabela 23 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SA3-T1	SA3-T2	SA3-T3	SA3-T4	SA3-T5	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	50,0	50,1	50,5	49,3	50,6	50,1	0,5

Tabela 24 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados no LNEC

Provete	SA3-T1	SA3-T2	SA3-T3	SA3-T4	SA3-T5	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	55,9	53,1	72,1	73,5	73,6	65,6	10,2

Tabela 25 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Provete	SA3-T6	SA3-T7	SA3-T8	SA3-T9	SA3-T10	SA3-T11	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	49,9	49,7	49,7	49,3	49,1	49,4	49,5	0,3

Tabela 26 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SA3 preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC

Proвете	SA3-T6	SA3-T7	SA3-T8	SA3-T9	SA3-T10	SA3-T11	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	102,4	93,7	150,3	151,8	115,5	102,0	119,3	25,6

Tabela 27 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados na FERSIL

Proвете	SA3-T12	SA3-T13	SA3-T14	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	50,9	51,7	52,6	51,7	0,9

Tabela 28 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SA3 preparados e ensaiados na FERSIL

Proвете	SA3-T12	SA3-T13	SA3-T14	\bar{x}	s
Alongamento na rotura (%)	191,0	86,0	135,4	137,5	52,5

Os resultados obtidos para os ensaios de tração a provetes desta amostra preparados no LNEC revelam valores de alongamento à rotura que se encontram abaixo do estabelecido pela norma ISO 6259. Os restantes valores alcançados de acordo com os limites estabelecidos pela mesma norma.

Esta amostra não cumpre o requisito do ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, uma vez que se verificou a formação de um precipitado branco, nas paredes do tubo. Assim, apresenta uma fraca gelificação.

Os resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, que foi realizada a dois provetes desta amostra, encontram-se descritos na tabela 29.

Tabela 29 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SA1

	Grau de gelificação (%)	Temperatura “onset” (°C)
SA3-DSC1	37,30	181,60
SA3-DSC2	50,32	183,11

Nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento realizados com provetes da amostra SA3 revelam uma fraca gelificação desta.

Os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento são coerentes com os resultados obtidos para o ensaio do diclorometano: amostra atacada.

Amostra SC3

Os provetes da amostra SC3 para os ensaios de tração foram preparados na FERSIL e ensaiados no LNEC. As tabelas 30 e 31 mostram os resultados para a tensão no ponto de cedência e alongamento na rotura para esta amostra.

Tabela 30 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SC3

Provete	SC3-T1	SC3-T2	SC3-T3	SC3-T4	SC3-T5	SC3-T6	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	37,9	37,8	38,0	37,4	37,5	38,7	37,9	0,5

Tabela 31 - Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SC3

Provete	SC3-T1	SC3-T2	SC3-T3	SC3-T4	SC3-T5	SC3-T6	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	46,9	74,6	77,6	53,4	83,9	72,7	68,2	14,6

Os valores obtidos para os ensaios de tração da amostra SC3 não atingem o limite estabelecido pela norma ISO 6259, com exceção do provete SC3-T5 para o caso do alongamento à rotura.

A amostra SC3 não cumpre com o requisito do ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, uma vez que se formou um precipitado branco nas paredes do tubo.

Os resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, que foi realizada a dois provetes desta amostra, encontram-se descritos na tabela 32.

Tabela 32 - Resultados dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SC3

	Grau de gelificação (%)	Temperatura "onset" (°C)
SC3-DSC1	42,00	185,98
SC3-DSC2	43,50	180,68

No ensaio de calorimetria diferencial de varrimento para a amostra SC3 foram obtidos valores baixos para o grau de gelificação.

Os valores obtidos para os ensaios de determinação da resistência ao diclorometano são coerentes entre si e evidenciam uma fraca gelificação. Os ensaios de tração realizados com provetes desta amostra apresentam valores abaixo do estabelecido pela norma ISO 6259.

A observação por SEM desta amostra permitiu obter a figura 26 e o respectivo espectro EDX que se encontra na figura 27.

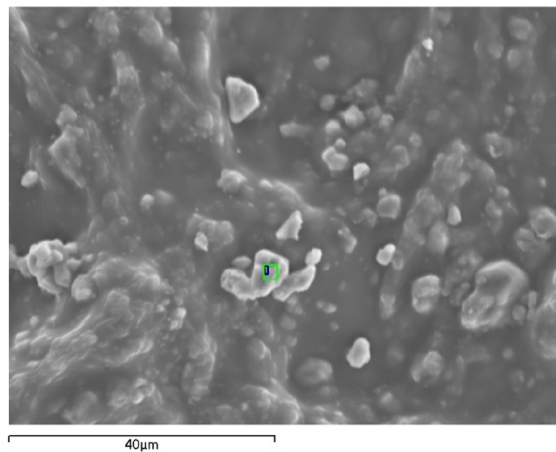


Figura 28 – Observação microscopia eletrônica de varrimento da amostra SC3

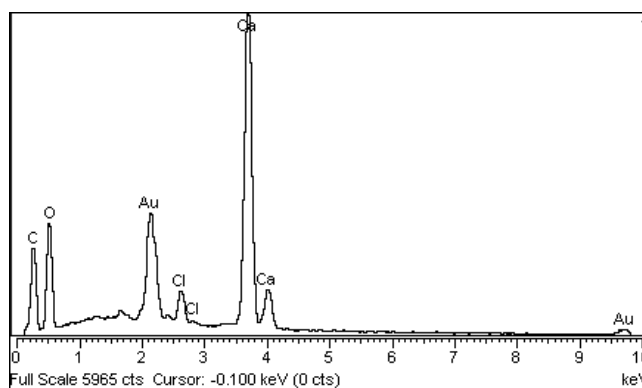


Figura 29 – EDX obtido para a amostra SC3

Amostra SL4

Os provetes das amostras SL4 foram preparados na POLITEJO e ensaiados no LNEC. Os provetes destas amostras dividem-se em dois grupos uma vez que foram recolhidos de zonas distintas do tubo. O grupo um é constituído pelos provetes SL4-T1 a SL4-T5 e os restantes provetes, entre T6 e T10, pertencem ao grupo dois. Os resultados obtidos encontram-se registados nas tabelas 33, 34, 35 e 36.

Tabela 33 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL4 (grupo 1)

Provete	SL4-T1	SL4-T2	SL3-T4	SL4-T4	SL4-T5	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	44,2	44,7	44,8	44,1	45,1	44,6	0,4

Tabela 34 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL4 (grupo 1)

Provete	SL4-T1	SL4-T2	SL4-T3	SL4-T4	SL4-T5	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	160,3	174,8	145,6	181,4	140,7	160,6	17,7

Tabela 35 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL4 (grupo 2)

Provete	SL4-T6	SL4-T7	SL4-T8	SL4-T9	SL4-T10	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	44,9	45,2	44,3	44,4	44,6	44,7	0,4

Tabela 36 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL4 (grupo 2)

Provete	SL4-T6	SL4-T7	SL4-T8	SL4-T9	SL4-T10	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	177,4	164,6	170,1	194,7	143,5	170,1	18,7

O ensaio de determinação da resistência ao diclorometano indicou que a amostra detém um bom grau de gelificação uma vez que em ambos os casos não ocorreu ataque do diclorometano (não foi verificada a formação de precipitado nas paredes do tubo).

Nos ensaios de tração foram obtidos como resultados valores ligeiramente abaixo do estipulado pela norma para a tensão no ponto de cedência. Para o alongamento à rotura os valores estão de acordo com o estabelecido pela norma ISO 6256.

Amostra SL2

Os provetes das amostras SL2 foram preparados pela POLITEJO e ensaiadas no LNEC. Estas amostras dividem-se em dois grupos distintos. O primeiro grupo contém os provetes de T1 a T4. Os provetes restantes, entre T5 a T8, integram-se no grupo 2. Os resultados são apresentados nas tabelas 37, 38, 39 e 40.

Tabela 37 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL2 (grupo 1)

Provete	SL2A-T1	SL2A-T2	SL2A-T3	SL2A-T4	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	51,8	52,6	48,2	53,4	51,5	2,3

Tabela 38 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL2 (grupo 1)

Provete	SL2A-T1	SL2A-T2	SL2A-T3	SL2A-T4	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	142,2	69,5	171,8	65,1	2,3	53,2

No ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, a amostra não foi atacada, pelo que cumpre com os requisitos estabelecidos para a norma de referência deste ensaio.

No caso da tração, verificou-se que alguns dos provetes ensaiados apresentaram valores baixos para o alongamento à rotura.

Tabela 39 - Tensão no ponto de cedência (em MPa) para provetes da amostra SL2 (grupo 2)

Provete	SL2B-T1	SL2B-T2	SL2B-T3	\bar{x}	s
Tensão no ponto de cedência (MPa)	53,9	50,8	53,9	52,9	1,8

Tabela 40 – Alongamento à rotura (em %) para provetes da amostra SL2 (grupo 2)

Provete	SL2B-T1	SL2B-T2	SL2B-T3	\bar{x}	s
Alongamento à rotura (%)	113,67	176,08	150,78	146,9	31,0

Esta amostra não mostrou ataque no ensaio de determinação da resistência ao diclorometano.

Os valores obtidos através do ensaio de tração estão de acordo com os limites estabelecidos pela amostra.

5. Conclusões e perspetivas futuras

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a adequabilidade dos ensaios de tração, calorimetria diferencial de varrimento e microscopia eletrónica de varrimento como processos alternativos ao ensaio de determinação da resistência ao diclorometano, para averiguar a qualidade de tubos de PVC. Todas as amostras analisadas foram previamente ensaiadas de acordo com o método de determinação da resistência ao diclorometano.

Os testes de tração realizados permitiram não só averiguar a adequabilidade deste ensaio como alternativo ao ensaio de resistência ao diclorometano, mas também realizar a comparação de resultados obtidos com dois métodos de preparação de provetes (por maquinaria e por CNC). Verificou-se que os resultados obtidos nos ensaios de tração, de um modo geral, não foram coerentes com os resultados obtidos no ensaio de resistência ao diclorometano. Os resultados obtidos para os dois métodos evidenciaram diferenças consideráveis, principalmente no parâmetro alongamento à rotura. Assim é possível concluir que a forma de preparação de provetes tem influência nos resultados obtidos nos ensaios de tração. Deste modo torna-se fundamental um controlo adequado das condições de preparação dos provetes.

O método de calorimetria diferencial de varrimento apresenta a vantagem de permitir quantificar o grau de gelificação de uma amostra de PVC, através da determinação das entalpias de fusão, em vez de fazer essa avaliação de forma meramente qualitativa. De entre os diversos métodos de ensaio usados no âmbito deste trabalho, foi a calorimetria diferencial de varrimento aquele que permitiu obter resultados mais coerentes com os resultados obtidos pelo ensaio de resistência ao diclorometano. Contudo este método de ensaio apresenta a desvantagem de apenas serem ensaiadas pequenas amostras retiradas ao longo de partes do tubo não permitindo assim uma análise do tubo na sua globalidade. Este facto retira alguma representatividade ao ensaio DSC e poderá mesmo conduzir a conclusões não coerentes entre os dois métodos em estudo, caso se estejam a analisar zonas diferentes do tubo.

A microscopia eletrónica de varrimento é, sem dúvida, útil na análise do grau de gelificação de compostos de PVC, sendo possível distinguir entre tubos bem gelificados e mal gelificados, mas não permite obter conclusões concretas sobre o grau de gelificação das amostras, na sua globalidade, e conseqüentemente concluir sobre a qualidade das mesmas para efeitos de conformidade com a norma de especificação de produto.

Deste modo, não é possível afirmar que um dos ensaios seja alternativo ao da resistência ao diclorometano. Os ensaios não são alternativos entre si, mas sim complementares.

A substituição do ensaio de resistência ao diclorometano é necessária. O uso de diclorometano acarreta problemas a vários níveis, pelo que encontrar uma alternativa adequada é muito importante e este trabalho permitiu desde já confirmar que a técnica de calorimetria diferencial de varrimento, embora mais trabalhosa e demorada, é a mais adequada para o efeito.

Em síntese, destaca-se que embora melhores conclusões pudessem ser possíveis através de um estudo mais aprofundado, envolvendo um leque mais alargado de amostras e o recurso a outros métodos que não foram abordados no âmbito desta dissertação (como por exemplo, a determinação do grau de gelificação por ultrassons, entre outros), o objetivo delineado para este trabalho foi alcançado com êxito.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Marques, P.; Covas, J. A., "Processing Characteristics of u - PVC Compounds," Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Cires S.A., 2003.
- [2] Real, L. E. P., "Degradação de Materiais plásticos em aplicações externas", Lisboa, LNEC, 2001.
- [3] Alves, P. D. J.; Rodolfo Jr., A., "Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC", Polimeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, pp. 165 - 173, 2006..
- [4] Grossmann, R. F.; Nass, L. I., Resin Manufacture and Proprieties, Encyclopedia of PVC, 2ª ed., vol. 4, 1998.
- [5] Mishra, M.; Yagci Y., Handbook of Vynil Polymers - Radical Polimerization Process and Technology, 2 ed., 2008.
- [6] "Endo, K., "Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)", Progress in Polymer Science, 2001, 27, 2021-2054,". *Progress in Polymer Science*.
- [7] Daniels, Paul H., "A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interacion", *Jornal of Vynil: Additive Technology*", 2009, 15, 219-223.
- [8] D. Braun, J., Poly(vinyl chloride) on the Way from 19th Century to 21st Century" *Jornal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*", 2003, 42, pp. 578 - 586.
- [9] Rocha, A. C. P.F., "Durabilidade do poli(cloreto de vinilo)", L. Lisboa, Ed., 1984.
- [10] Montelobo, L., "O PVC matéria-prima para a indústria de plásticos", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*", 1986, 24, 58 - 59.
- [11] Wiley-VCH, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, a21, 1-23.
- [12] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, European Commision, 2003.
- [13] Willey - VHC, Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, 8, 2007, 57 - 65.
- [14] Ebewele, R., "Polymer Science and Technology", CRC Press, New York, 2000.
- [15] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers , European Commision, 2006.
- [16] S. William, Princípios de ciência e engenharia dos materiais, 3ª edição, Lisboa: McGraw-Hill, 1998.
- [17] www.pvc.org (consultado em dezembro 2016).

- [18] Hinrichsen, E. Thorsteinsen P., Effects of Processing and Degree of Fusion on the Rheology of PVC, *Jornal of vinyl & Additive Tchnology*, 1996, 2, 18-29.
- [19] Allsopp, M., "The Development And Importance Of Suspension PVC Morphology", *Pure and Appl Chem*, 1981, 53, 449 - 465.
- [20] Terselius, B., Rangby, b, "Phase Struture of Polivinyll Chloride (PVC) and PVC/Polymers Belnds" *Pure and Appl. Chem.*, 1981, 53, 421-448.
- [21] Sieglaff, C. L., "The Morphology, Rheology and Processing Proprieties of Polyvinyl Chloride" *Pure & Appl. Chem.* 1981, 53, 509-520.
- [22] M. Gilbert, "Fusion of PVC compounds" *Plastic and Rubber International*, 1985, 10, 16 - 19.
- [23] Hajji, L., Filliot, L, Gautherine, C., Masenelli-Varlot, K. "U-PVC Gelation Level assessment, part 1: Comparison of different Techniques", *Jornal of Vinyl & Additive Technology*", 2006, 12, 98-107.
- [24] Allsopp, M., "Mechanism of Gelation of Rigid PVC During Processing" *Imperial Chemical Industries*, 1982.
- [25] Covas, J. A. "Qualidade de Produtos em PVC" *Cires*, 1990.
- [26] Moghri, H., Garmabi, H., Akbarian M., "Effects of Processing Parameters on Fusion and MEchanical Proprieties of a Twin-Screw Extruded Rigid PVC Pipe" *Jornal of Vinyl & Trchnology*, 2003, 9, 81-89.
- [27] Akay, M., "Introduction to Polymer Science and Technology" *Bookbonn*, 2012.
- [28] Mark H., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", *John Wiley & Sons edição*, 4ªEd, New York, 2014.
- [29] Polymer Porocessing: Information, education, resources and expertise in the field of polymer processing: <http://www.polymerprocessing.com/operations/tscrew/big.html> (consultado em outubro de 2016).
- [30] Castro, A. G., Covas, J. A., Diogo, A. C., "Reologia e suas Aplicações Industriais" *Ciência e Técnica*, 2001, 7, 219-266.
- [31] ISO 527 Determination of tensile proprieties - Part 1 (2012): General principles; Part 2 (2012): Test conditions for moulding and extrusion plastics..
- [32] ISO 6259 Thermoplastics pipes —Determination of tensile properties – Part 1 (2015): General test method; part 2 (1997): Pipes made of unplasticized poly(vinyl chloride (PVC-U), chlorinated poli(vinyl chloride) (PVC-C) and high-impact poly/vinyl chloride)(PVC-HI).
- [33] ISO 18373 Rigid PVC pipes – Differential scanning calorimetry (DSC) method – Part 1(2007): Measurement of the processing temperature; Part 2 (2008): Measurement od the enthapy of fusion crystallites..

- [34] American National Standard: E178, Standard Practice for Dealing With Outlying Observations.

Anexos

Anexo I

SC2 – OL

Nome do Provete	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	4067,264	823,89	39,93	1,9	2,37	37,91	54,54	782,28	68,17
2	3752,024	845,9	41,59	1,94	2,42	34,71	36,97	706,04	46,22
3	3936,868	849,93	41,51	1,98	2,48	34,73	32,98	711,14	41,23
4	3772,553	879,19	40,6	2,1	2,62	34,18	31,52	740,13	39,4
5	3736,936	825,23	39,89	1,97	2,46	36,75	44,73	760,26	55,92
\bar{x}	3853,129	844,83	40,7	1,98	2,47	35,66	40,15	739,97	50,19
s	144	23	1	0	0	2	10	32	12

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	39,9	39,9	-0,81	0,814	0,989	1,672 (95%)
2	41,6	39,9	-0,77	0,774	0,941	
3	41,5	40,6	-0,10	0,104	0,126	
4	40,6	41,5	0,81	0,806	0,980	
5	39,9	41,6	0,89	0,886	1,077	
n		5				
	n ^{1/2}	2,24				
	SUM	203,52				
	Média, xm	40,70				
	desvio padrão	0,822666				

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,023529412	0,047058824	1 só extremo
	> r _{ij} tab?		0,642(95%)	

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	68,2	39,4	-10,79	10,788	0,905	1,672 (95%)
2	46,2	41,2	-8,96	8,958	0,751	
3	41,2	46,2	-3,97	3,968	0,333	
4	39,4	55,9	5,73	5,732	0,481	
5	55,9	68,2	17,98	17,982	1,508	
n		5				
n ^{1/2}		2,24				
SUM		250,94				
Média, xm		50,19				
desvio padrão		11,92246				

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,063607925	0,425790754	1 só extremo
		> r _{ij} tab?	0,642(95%)	

SA3 – OL

Nome do Provete	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	1905,749	5063,02	49,95	3,33	4,16	36,31	44,71	3680,48	55,89
2	2251,344	4985,17	50,13	3,22	4,03	35,98	42,48	3578,47	53,1
3	1901,929	5012,01	50,49	3,29	4,11	40,46	57,65	4016,05	72,06
4	1864,255	4952,95	49,3	3,18	3,97	39,7	58,77	3989,21	73,46
5	1946,533	5049,59	50,55	2,98	3,72	39,94	58,86	3989,21	73,57
	1973,962	5012,55	50,08	3,2	4	38,48	52,49	3850,68	65,62
	158	45	1	0	0	2	8	205	10

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	50,0	49,3	-0,78	0,784	1,555	1,672 (95%)
2	50,1	50,0	-0,13	0,134	0,266	
3	50,5	50,1	0,05	0,046	0,091	
4	49,3	50,5	0,41	0,406	0,805	
5	50,6	50,6	0,47	0,466	0,924	

n 5
 $n^{1/2}$ 2,24
 SUM 250,42
 Média, xm 50,08
 desvio padrão 0,504163

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,52	0,048	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	55,9	53,1	-12,52	12,516	1,225	1,672 (95%)
2	53,1	55,9	-9,73	9,726	0,952	
3	72,1	72,1	6,44	6,444	0,631	
4	73,5	73,5	7,84	7,844	0,768	
5	73,6	73,6	7,95	7,954	0,778	
n		5				
n ^{1/2}		2,24				
SUM		328,08				
Média, xm		65,62				
desvio padrão		10,2172				

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,13629702	0,005373718	1 só extremo
		> r _{ij} tab?	0,642(95%)	

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

SA2 – FL

Nome do Provede	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima a/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima a/rotura	Alongamento à rotura	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	1212,35	1666,0	48,84	2,6	18,01	7,88	45,99	63,14	1568,85	191,32
2	954,119	1742,8	49,03	2,85	18,01	8,63	47,05	70,67	1672,48	214,16
3	993,429	1636,5	47,26	2,64	18,01	7,99	46,16	63,36	1598,38	192,01
4	927,273	1681,6	47,44	2,72	18,01	8,25	44,46	57,46	1575,83	174,13
5	1000	1721,3	48,48	2,77	18,01	8,4	47,42	70,96	1683,75	215,04
	1017,43	1689,6	48,21	2,72	18,01	8,23	46,21	65,12	1619,86	197,33
	113	43	1	0	0	0	1	6	54	17

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	48,8	47,3	-0,95	0,95	1,170	1,672 (95%)
2	49,0	47,4	-0,77	0,77	0,948	
3	47,3	48,5	0,27	0,27	0,332	
4	47,4	48,8	0,63	0,63	0,776	
5	48,5	49,0	0,82	0,82	1,010	

n = 5
 $n^{1/2} = 2,24$
 SUM = 241,05
 Média, xm = 48,21
 desvio padrão = 0,812034

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,101694915	0,107344633	1 só extremo
	> r_{ij} tab?		0,642(95%)	

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	191,32	174,13	-23,20	23,202	1,340	1,672 (95%)
2	214,16	191,32	-6,01	6,012	0,347	
3	192,01	192,01	-5,32	5,322	0,307	
4	174,13	214,16	16,83	16,828	0,972	
5	215,04	215,04	17,71	17,708	1,023	
n		5				
n ^{1/2}		2,24				
SUM		986,66				
Média, xm		197,33				
desvio padrão		17,31729973				

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior		
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,420190662	0,021510633	1 só	extremo
		> r _{ij} tab?	0,642(95%)		

SC2 – FL

Nome do Provet e	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima a/ cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/ cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/ Rotura	Força Máxima a/ rotura	Alongamento à rotura	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	1292,817	910,33	39,09	2,05	0	6,21	34,23	34,47	797,04	104,47
2	1205,478	903,62	40,14	2	0	6,05	31,83	11,4	716,51	34,54
3	1189,159	828,18	38,79	1,92	0	5,83	32,9	29,67	702,28	89,92
4	1168,064	871,94	39,25	1,92	0	5,83	34,13	43,47	758,12	131,74
5	1156,638	849,12	38,94	1,89	0	5,71	31,98	30,45	697,18	92,27
6	1264,377	886,97	39,19	1,92	0	5,83	35,96	43,39	813,95	131,47
	1212,755	875,03	39,23	1,95	0	5,91	33,5	32,14	747,51	97,4
	54	32	0	0	0	0	2	12	50	36

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provet e nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	39,1	38,8	-0,44	0,443333	0,934	1,822 (95%) EXISTE 1 VALOR A REJEITAR
2	40,1	38,9	-0,29	0,293333	0,618	
3	38,8	39,1	-0,14	0,143333	0,302	
4	39,3	39,2	-0,04	0,043333	0,091	
5	38,9	39,3	0,02	0,016667	0,035	
6	39,2	40,1	0,91	0,906667	1,909	
n		6				
n ^{1/2}		2,45				
SUM		235,40				
Média, xm		39,23				
desvio padrão		0,474833				

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,111111	0,659259259	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,560 (95%)	para n=6

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	104,5	34,5	-62,90	62,895	1,754	1,822 (95%)
2	34,5	89,9	-7,47	7,475	0,208	
3	89,9	92,3	-5,13	5,125	0,143	
4	131,7	104,5	7,08	7,075	0,197	
5	92,3	131,5	34,08	34,075	0,950	
6	131,5	131,7	34,35	34,345	0,958	

n	6
$n^{1/2}$	2,45
SUM	584,37
Média, xm	97,40
desvio padrão	35,85711

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,56993	0,002776635	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,560 (95%)	para n=6

SA3 – FL

Nome do Provete	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	1105,81	4934,16	49,93	3,31	10,03	36,13	33,77	3570,42	102,35
2	952,45	4995,9	49,65	3,9	11,81	35,45	30,92	3567,73	93,71
3	1068,3	5017,38	49,74	3,49	10,57	39,84	49,59	4018,74	150,28
4	1153,81	4979,8	49,3	3,47	10,52	39,6	50,1	3999,94	151,82
5	996,323	4880,47	49,14	3,94	11,95	36,14	38,13	3589,21	115,53
6	873,532	4778,46	49,4	3,4	10,29	35,33	33,65	3417,4	101,98
	1025,04	4931,03	49,53	3,58	10,86	37,08	39,36	3693,91	119,28
	104	89	0	0	1	2	8	252	26

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	49,9	49,1	-0,39	0,386667	1,303	1,822 (95%)
2	49,7	49,3	-0,23	0,226667	0,764	
3	49,7	49,4	-0,13	0,126667	0,427	
4	49,3	49,7	0,12	0,123333	0,416	
5	49,1	49,7	0,21	0,213333	0,719	
6	49,4	49,9	0,40	0,403333	1,359	

n 6
 $n^{1/2}$ 2,45
 SUM 297,16
 Média, xm 49,53
 desvio padrão 0,29676

Dixon

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

			suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,202532	0,240506329		1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,560 (95%)		para n=6

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	102,4	93,7	-25,57	25,56833	0,999	1,822 (95%)
2	93,7	102,0	-17,30	17,29833	0,676	
3	150,3	102,4	-16,93	16,92833	0,662	
4	151,8	115,5	-3,75	3,748333	0,146	
5	115,5	150,3	31,00	31,00167	1,212	
6	102,0	151,8	32,54	32,54167	1,272	
n		6				
$n^{1/2}$		2,45				
SUM		715,67				
Média, xm		119,28				
desvio padrão		25,58771				

Dixon

			suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,142316	0,026501463		1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,560 (95%)		para n=6

SC3 – FL

Nome do Provede	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %	Força máxima / cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima / cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima / Rotura	Força Máxima / rotura	Alongamento à rotura	Nome do Provede
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)	(%)
1	1104,88	2267,1	37,94	2,45	18,01	7,42	31,65	15,47	1891,27	46,89
2	1100,13	2355,7	37,81	2,72	18,01	8,25	31,84	24,61	1983,89	74,58
3	929,37	2375,3	38,02	2,8	18,01	8,48	32,29	25,61	2017,44	77,61
4	1011,66	2263,0	37,38	2,61	18,01	7,9	31,44	17,63	1903,35	53,44
5	803,323	2320,8	37,46	2,75	18,01	8,33	32,17	27,7	1993,28	83,93
6	958,172	2204,0	38,73	2,72	18,01	8,25	32,57	23,97	1853,69	72,65
	984,589	2297,8	37,89	2,68	18,01	8,11	31,99	22,5	1940,49	68,18
	114	65	0	0	0	0	0	5	66	15

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	37,9	37,4	-0,51	0,51	1,051	1,822 (95%)
2	37,8	37,5	-0,43	0,43	0,886	
3	38,0	37,8	-0,08	0,08	0,165	
4	37,4	37,9	0,05	0,05	0,103	
5	37,5	38,0	0,13	0,13	0,268	
6	38,7	38,7	0,84	0,84	1,732	

n 6
 $n^{1/2}$ 2,45
 SUM 227,34
 Média, xm 37,89
 desvio padrão 0,485057

Dixon

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,059259	0,525925926	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,560 (95%)	para n=6

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	46,9	46,9	-21,29	21,29333	1,457	1,822 (95%)
2	74,6	53,4	-14,74	14,74333	1,009	
3	77,6	72,7	4,47	4,466667	0,306	
4	53,4	74,6	6,40	6,396667	0,438	
5	83,9	77,6	9,43	9,426667	0,645	
6	72,7	83,9	15,75	15,74667	1,077	

n	6
$n^{1/2}$	2,45
SUM	409,10
Média, xm	68,18
desvio padrão	14,61821

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,176836	0,17062635	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,560 (95%)	para n=6

SA1 - FL

Nome do Provete	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima / cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima / cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima / Rotura	Força Máxima / rotura	Alongamento à rotura	Nome do Provete
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)	(%)
1	1357,21	951,94	48,82	2,26	0	6,85	42,43	51,71	827,38	156,7
2	1334,68	972,88	51,97	74,01	0	224,28	51,75	74,54	968,59	225,87
3	1285,85	907,65	49,03	71,91	0	217,91	48,92	72,85	905,5	220,75
4	1322,56	966,97	49,85	72,8	0	220,6	49,63	73,1	962,68	221,52
5	1260,25	931	49,92	2,46	0	7,46	39,35	34,47	733,95	104,47
	1312,11	946,09	49,92	44,69	0	135,42	46,42	61,33	879,62	185,86
	39	27	1	39	0	117	5	18	99	54

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T TA
1	48,8	48,8	-1,10	1,098	0,881	1,672 (95%)
2	52,0	49,0	-0,89	0,888	0,713	
3	49,0	49,9	-0,07	0,068	0,055	
4	49,9	49,9	0,00	0,002	0,002	
5	49,9	52,0	2,05	2,052	1,647	

n	5
n ^{1/2}	2,24
SUM	249,59
Média, xm	49,92
desvio padrão	1,245941

Provetes preparados na FERSIL e testados no LNEC

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,066666667	0,650793651	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	156,7	104,5	-81,39	81,392	1,514	1,672 (95%)
2	225,9	156,7	-29,16	29,162	0,542	
6	220,8	220,8	34,89	34,888	0,649	
7	221,5	221,5	35,66	35,658	0,663	
8	104,5	225,9	40,01	40,008	0,744	

n	5
$n^{1/2}$	2,24
SUM	929,31
Média, xm	185,86
desvio padrão	53,76892

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,430230643	0,03583196	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

Provete	Tensão cedência (Mpa)	Alongamento rotura (%)
1	46,7	151,08
2	46,1	163,72
3	42,2	64,28
4	42,2	67,08
Média	44,3	111,54
Desv. Pad	2,4372	53,2177

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	46,7	42,2	-2,10	2,1	0,862	1,463 (95%)
2	46,1	42,2	-2,10	2,1	0,862	
3	42,2	46,1	1,80	1,8	0,739	
4	42,2	46,7	2,40	2,4	0,985	

n	4
$n^{1/2}$	2,00
SUM	177,20
Média, xm	44,30
desvio padrão	2,437212

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0	0,13333333	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,765 (95%)	para n=4

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	151,1	64,3	-47,26	47,26	0,888	1,463 (95%)
2	163,7	67,1	-44,46	44,46	0,835	
3	64,3	151,1	39,54	39,54	0,743	
4	67,1	163,7	52,18	52,18	0,981	

n 4
n^{1/2} 2,00
SUM 446,16
Média, xm 111,54
desvio padrão 53,21768

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,028157683	0,127111826	1 só extremo
		> r _{ij} tab?	0,765 (95%)	para n=4

Provetes preparados na politejo

SL4 (grupo 1)

Nome do Provede	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	1251,926	1888,85	44,2	3,12	9,46	40,98	52,9	1751,4	160,31
2	1213,503	1846,97	44,7	3,17	9,61	42,39	57,67	1751,4	174,76
3	879,573	1900,67	44,76	3,31	10,03	37,14	48,06	1576,91	145,64
4	1397,999	1845,36	44,12	2,88	8,74	41,35	59,85	1729,39	181,35
5	1040,34	1866,84	45,14	3,07	9,3	38,6	46,43	1596,24	140,71
	1156,668	1869,74	44,59	3,11	9,43	40,09	52,98	1681,07	160,55
	201	25	0	0	0	2	6	87	18

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	44,2	44,1	-0,46	0,464	1,096	1,672 (95%)
2	44,7	44,2	-0,38	0,384	0,907	
6	44,8	44,7	0,12	0,116	0,274	
7	44,1	44,8	0,18	0,176	0,416	
8	45,1	45,1	0,56	0,556	1,314	

n 5

$n^{1/2}$ 2,24

SUM 222,92

Média, xm 44,58

desvio padrão 0,423178

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,078431373	0,37254902	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,642(95%)	

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	160,3	140,7	-19,84	19,844	1,122	1,672 (95%)
2	174,8	145,6	-14,91	14,914	0,843	
6	145,6	160,3	-0,24	0,244	0,014	
7	181,4	174,8	14,21	14,206	0,803	
8	140,7	181,4	20,80	20,796	1,176	

n 5
n^{1/2} 2,24
SUM 802,77
Média, xm 160,55
desvio padrão 17,6816

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,121309055	0,162155512	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,642(95%)	

SL4 (grupo 2)

Nome do Provede	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
2	1404,106	1854,49	44,85	3,2	9,68	41,86	58,55	1731	177,41
3	1057,404	1926,17	45,16	3,42	10,37	39,85	54,31	1699,86	164,58
4	948,777	1887,78	44,27	3,48	10,56	40,36	56,15	1721,34	170,14
5	994,657	1930,2	44,36	3,21	9,72	42,89	64,25	1866,3	194,69
6	984,849	1875,43	44,62	3,07	9,31	37,57	47,34	1579,06	143,45
	1077,959	1894,81	44,65	3,28	9,93	40,51	56,12	1719,51	170,05
	186	33	0	0	1	2	6	102	19

Tensão no ponto de cedência

Teste T

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	44,9	44,3	-0,38	0,382	1,050	1,672 (95%)
2	45,2	44,4	-0,29	0,292	0,803	
3	44,3	44,6	-0,03	0,032	0,088	
4	44,4	44,9	0,20	0,198	0,544	
5	44,6	45,2	0,51	0,508	1,396	

n	5
n ^{1/2}	2,24
SUM	223,26
Média, xm	44,65
desvio padrão	0,363827

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,101123596	0,348314607	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,642(95%)	

Alongamento na rotura

Teste T

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	177,4	143,5	-26,60	26,604	1,423	1,672 (95%)
2	164,6	164,6	-5,47	5,474	0,293	
3	170,1	170,1	0,09	0,086	0,005	
4	194,7	177,4	7,36	7,356	0,393	
5	143,5	194,7	24,64	24,636	1,317	
n		5				
$n^{1/2}$		2,24				
SUM		850,27				
Média, xm		170,05				
desvio padrão		18,70019				

Dixon

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,412373146	0,337236534	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,642(95%)	

Teste Longitudinal e transversal

TL1 - T

Nome do Provet e	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/ cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/ cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Curso r)	Deslocamento na força máxima/ Rotura	Força Máxima/ rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	2738,762	44,11	808,85	1,66	2,86	36,22	25,55	664,16	44,05
2	2517,146	45,93	958,92	2,09	3,6	36,9	57,14	770,46	98,51
3	2514,093	41,68	861,47	1,8	3,1	29,43	50,06	608,32	86,31
4	2419,127	43,27	989,53	1,94	3,34	36,07	69,85	824,69	120,43
5	2363,413	35,35	731,54	1,45	2,5	29,97	55,44	620,13	95,58
6	2535,344	46,03	952,48	1,94	3,34	35,08	55,42	725,9	95,56
	2514,647	42,73	883,8	1,81	3,12	33,94	52,24	702,28	90,07
	129	4	101	0	0	3	15	86	25

Tensão no ponto de cedência

Provet e nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	44,1	35,4	-7,33	7,333333333	1,860	1,822 (95%) EXISTE 1 VALOR A REJEITAR
2	45,9	41,7	-1,03	1,033333333	0,262	
3	41,7	43,3	0,57	0,566666667	0,144	
4	43,3	44,1	1,37	1,366666667	0,347	
5	35,4	45,9	3,17	3,166666667	0,803	
6	46,0	46,0	3,27	3,266666667	0,828	

n 6
n^1/2 2,45
SUM 256,40
Média, xm 42,73
desvio padrão 3,942926155

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,594339623	0,009433962	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,560 (95%)	para n=6

Alongamento à rotura

Provetes nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	44,05	44,1	-45,98	45,98333333	1,823	1,822 (95%)
2	98,51	86,3	-3,78	3,783333333	0,150	
3	86,31	95,6	5,52	5,516666667	0,219	
4	120,43	95,6	5,52	5,516666667	0,219	
5	95,58	98,5	8,42	8,416666667	0,334	
6	95,56	120,4	30,32	30,31666667	1,202	

EXISTE 1 VALOR A REJEITAR

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,553079948	0,287024902	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,560 (95%)	para n=6

TL1 - L

Nome do Provede	Módulo de Elasticidade de 0.05 % - 0.25 %	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Curso r)	Deslocamento na força máxima/ Rotura	Força Máxima/ rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	2643,92	54,23	1102,2	84,17	145,12	58	6	54,23	84,41
2	2733,31	51,27	929,39	75,86	130,79	58	5	51,18	76,25
3	2461,56	46,62	859,86	62,45	107,67	58	5	46,18	62,98
4	2610,07	46,98	1050,7	75,89	130,84	58	6	46,86	76,46
5	2548,14	47,87	971,27	75,12	129,52	58	6	47,71	75,6
6	2619,67	49,81	1000,2	2,7	4,65	58	6	45,7	57,94
	2565,81	48,92	967,6	47,58	82,03	58	6	46,63	65,87
	126	3	80	38	65	0	0	5	15

Tensão no ponto de cedência

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	54,23	46,62	-2,84	2,843333333	0,971	1,822 (95%)
2	51,27	46,98	-2,48	2,483333333	0,848	
3	46,62	47,87	-1,59	1,593333333	0,544	
4	46,98	49,81	0,35	0,346666667	0,118	
5	47,87	51,27	1,81	1,806666667	0,617	
6	49,81	54,23	4,77	4,766666667	1,627	

n 6
 $n^{1/2}$ 2,45
 SUM 296,78
 Média, xm 49,46
 desvio padrão 2,92901121

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,047306176	0,388961892	1 só extremo
		$>r_{ij}$ tab?	0,560 (95%)	para n=6

Alongamento à rotura

Proвете nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	145,53	99,89	-24,72	24,715	1,458	1,822 (95%)
2	131,46	108,58	-16,03	16,025	0,945	
3	108,58	130,34	5,74	5,735	0,338	
4	131,83	131,46	6,86	6,855	0,404	
5	130,34	131,83	7,23	7,225	0,426	
6	99,89	145,53	20,93	20,925	1,234	

n 6
 n^{1/2} 2,45
 SUM 747,63
 Média, xm 124,61
 desvio padrão 16,95623396

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,190403155	0,300175285	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,560 (95%)	para n=6

TC 5 - T

Nome do Provete	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %)	Força máxima/cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima/cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima/Rotura	Força Máxima/rotura	Alongamento à rotura
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)
1	3441,749	1381,47	37,6	3,85	3,84	33,17	10,87	1218,79	21,73
2	4467,489	1424,96	38,22	3,9	3,71	33,14	16	1235,43	32
3	3320,593	1386,84	37,7	3,57	3,61	32,66	10,89	1201,61	21,78
4	3435,389	1482,41	39,03	3,72	3,96	33,29	17,09	1264,42	34,17
5	3759,939	1234,89	31,43	2,87	2,72	26,9	17,9	1057,18	35,8
	3685,032	1382,11	36,79	3,58	3,57	31,83	14,55	1195,49	29,1
	467	92	3	0	0	3	3	81	7

Tensão no ponto de cedência

Provete nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	37,6	31,43	-5,37	5,366	1,758	1,672 (95%) EXISTE 1 VALOR A REJEITAR
2	38,22	37,6	0,80	0,804	0,263	
3	37,7	37,7	0,90	0,904	0,296	
4	39,03	38,22	1,42	1,424	0,466	
5	31,43	39,03	2,23	2,234	0,732	

n 5
 $n^{1/2}$ 2,24
 SUM 183,98
 Média, xm 36,80
 desvio padrão 3,052708633

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,811842105	0,106578947	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

Alongamento à rotura

Proveite nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	21,73	21,73	-7,37	7,366	1,078	1,672 (95%)
2	32,00	32	2,90	2,904	0,425	
3	21,78	21,78	-7,32	7,316	1,070	
4	34,17	34,17	5,07	5,074	0,742	
5	35,80	35,8	6,70	6,704	0,981	

n 5
 n^{1/2} 2,24
 SUM 145,48
 Média, xm 29,10
 desvio padrão 6,835644081

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,729921819	0,115849325	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

TC5 - L

Nome do Proveite	Módulo de Elasticidade 0.05 % - 0.25 %	Força máxima / cedência	Tensão Cedência	Deslocamento na força máxima / cedência	Extensão Fmax	Tensão rotura (Cursor)	Deslocamento na força máxima / Rotura	Força Máxima / rotura	Alongamento à rotura	Nome do Proveite
	(MPa)	(N)	(MPa)	(mm)	(%)	(MPa)	(mm)	(N)	(%)	(%)
1	4025,094	1358,92	39,59	3,89	3,74	3,74	34,35	17,11	1179,06	34,23
2	3438,12	1170,46	31,83	3	2,88	2,88	26,41	15,76	971,27	31,52
3	2850,484	559,19	16,45	1,09	0,62	0,62	16,05	0,3	545,5	0,6
4	3262,889	1328,32	36,95	3,75	3,55	3,55	30,72	13,62	1104,42	27,25
5	3395,101	1276,77	36,11	3,7	3,62	3,62	31,17	18,32	1102,28	36,63
	3394,338	1138,73	32,19	3,08	2,88	2,88	27,74	13,02	980,51	26,04
	422	332	9	1	1	1	7	7	254	15

Tensão no ponto de cedência

Proveite nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	39,59	16,45	-15,74	15,736	1,705	1,672 (95%) EXISTE 1 VALOR A REJEITAR
2	31,83	31,83	-0,36	0,356	0,039	
3	16,45	36,11	3,92	3,924	0,425	
4	36,95	36,95	4,76	4,764	0,516	
5	36,11	39,59	7,40	7,404	0,802	

n 5
 $n^{1/2}$ 2,24
 SUM 160,93
 Média, xm 32,19
 desvio padrão 9,228503671

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,664649957	0,114088159	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

Alongamento à rotura

Provede nº	Propriedade, xi	xi	xi-xm	ABS	Teste T	> T tab?
1	34,23	0,6	-25,45	25,446	1,738	1,672 (95%) EXISTE 1 VALOR A REJEITAR
2	31,52	27,25	1,20	1,204	0,082	
3	0,6	31,52	5,47	5,474	0,374	
4	27,25	34,23	8,18	8,184	0,559	
5	36,63	36,63	10,58	10,584	0,723	

n 5
 n^{1/2} 2,24
 SUM 130,23
 Média, xm 26,05
 desvio padrão 14,64506845

		suspeito menor	suspeito maior	
Dixon	$r_{10(n:3-7)}$	0,739661393	0,066611157	1 só extremo
		> r_{ij} tab?	0,642(95%)	

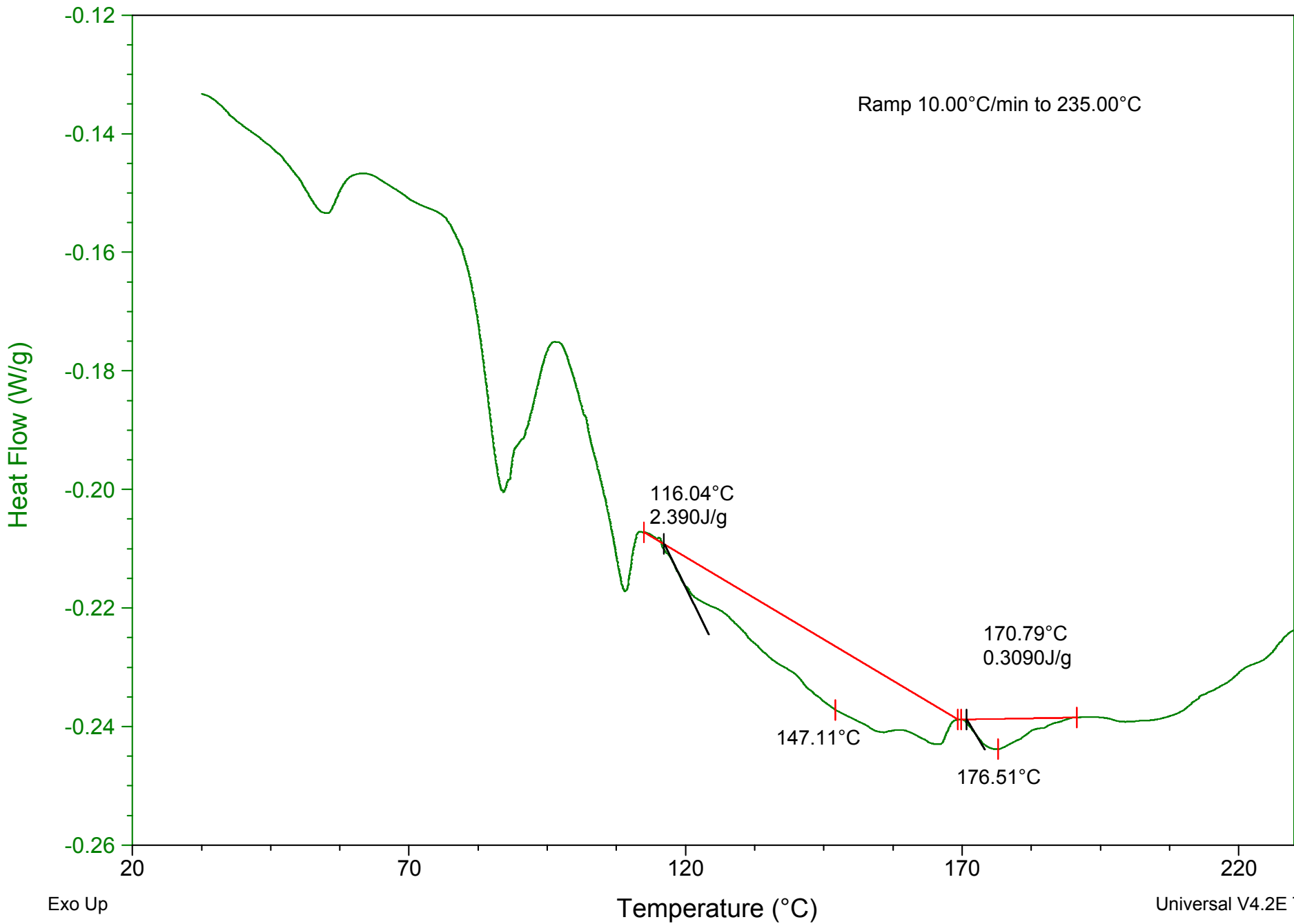
Anexo II

Anexo II

Sample: Amostra 1
Size: 12.6000 mg

DSC

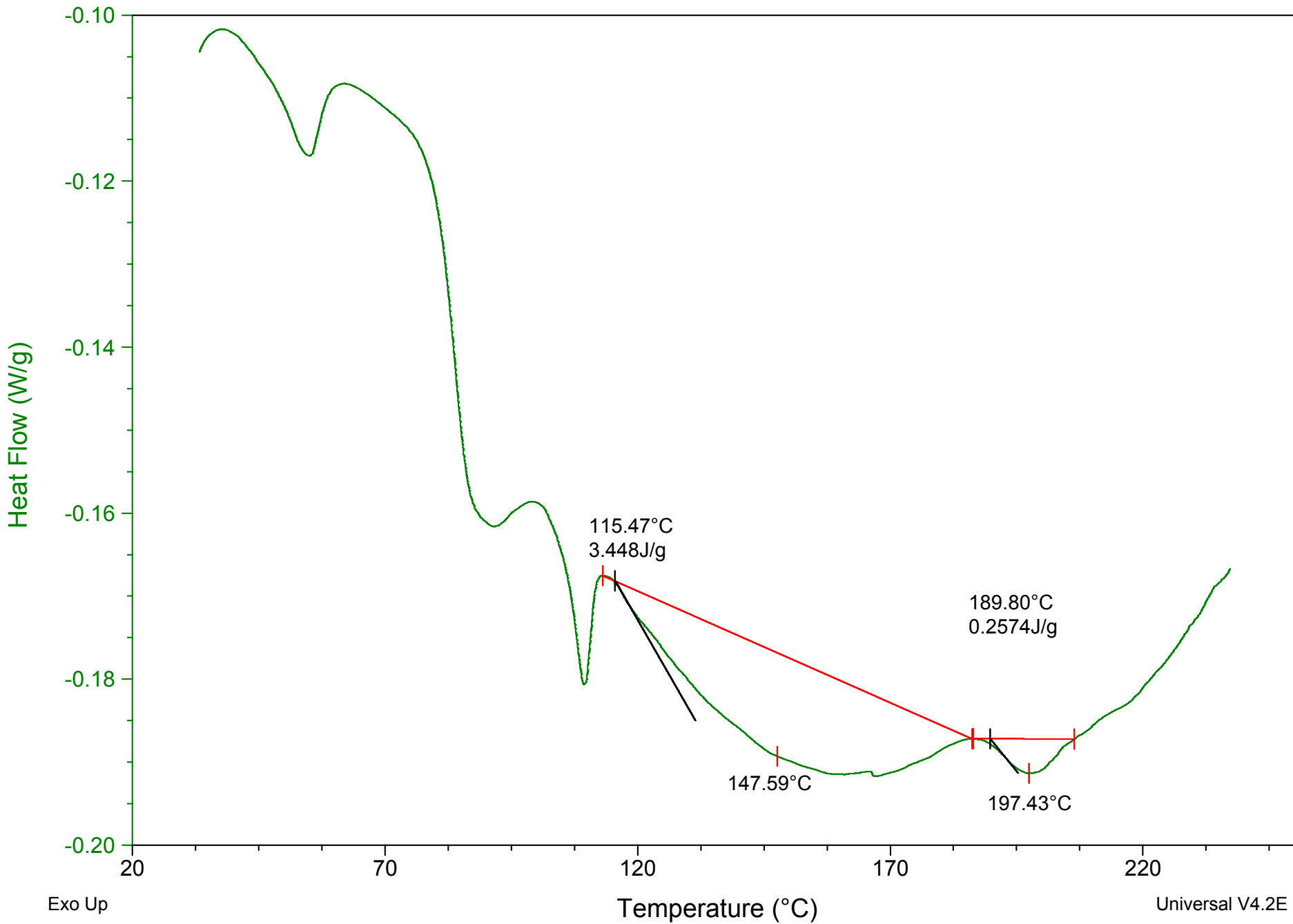
File: F:\Amostra 1-09-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 09-May-2016 14:32
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 4
Size: 11.9000 mg

DSC

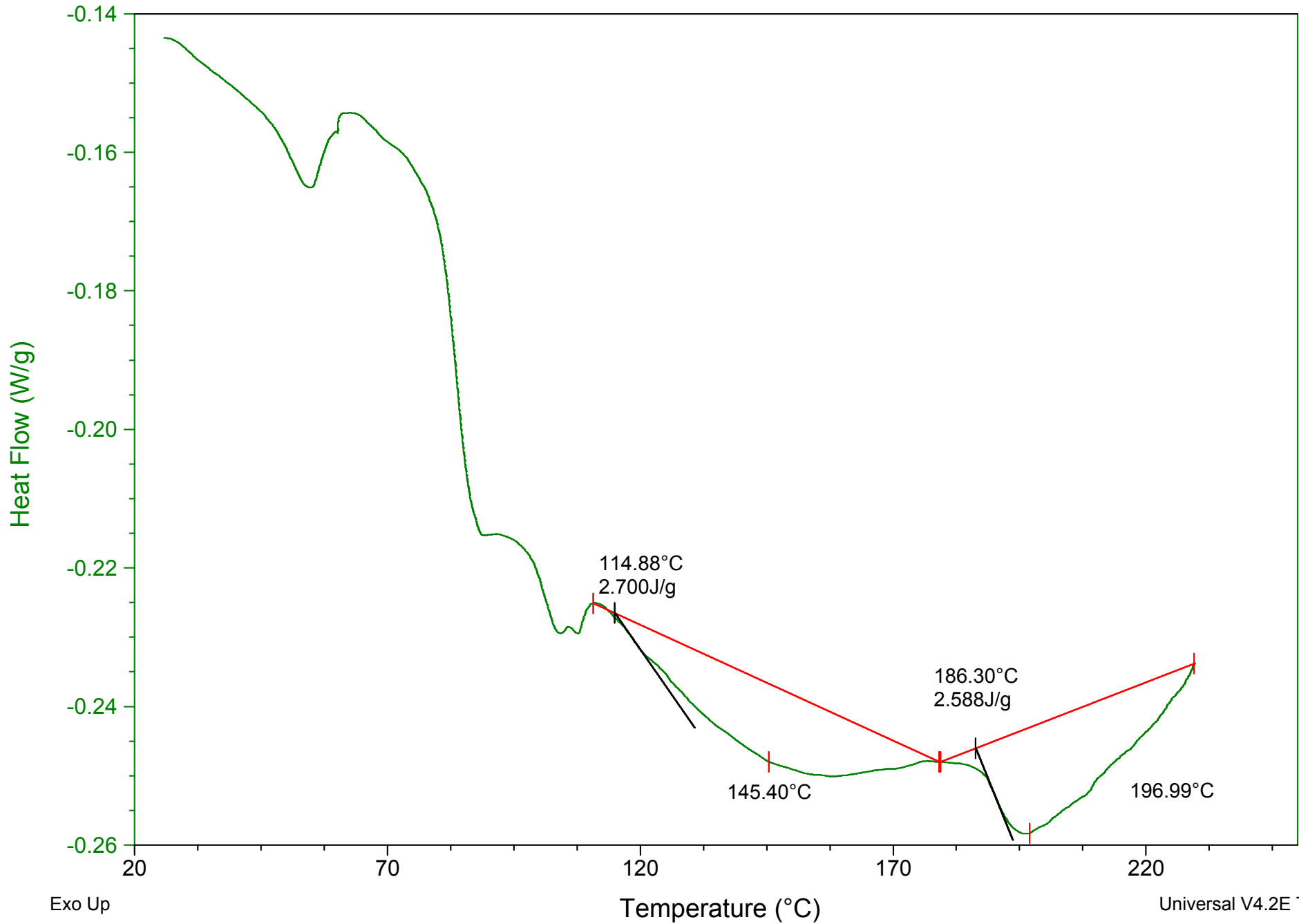
File: C:\...\Amostra 4-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 13:58
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 3
Size: 12.5000 mg

DSC

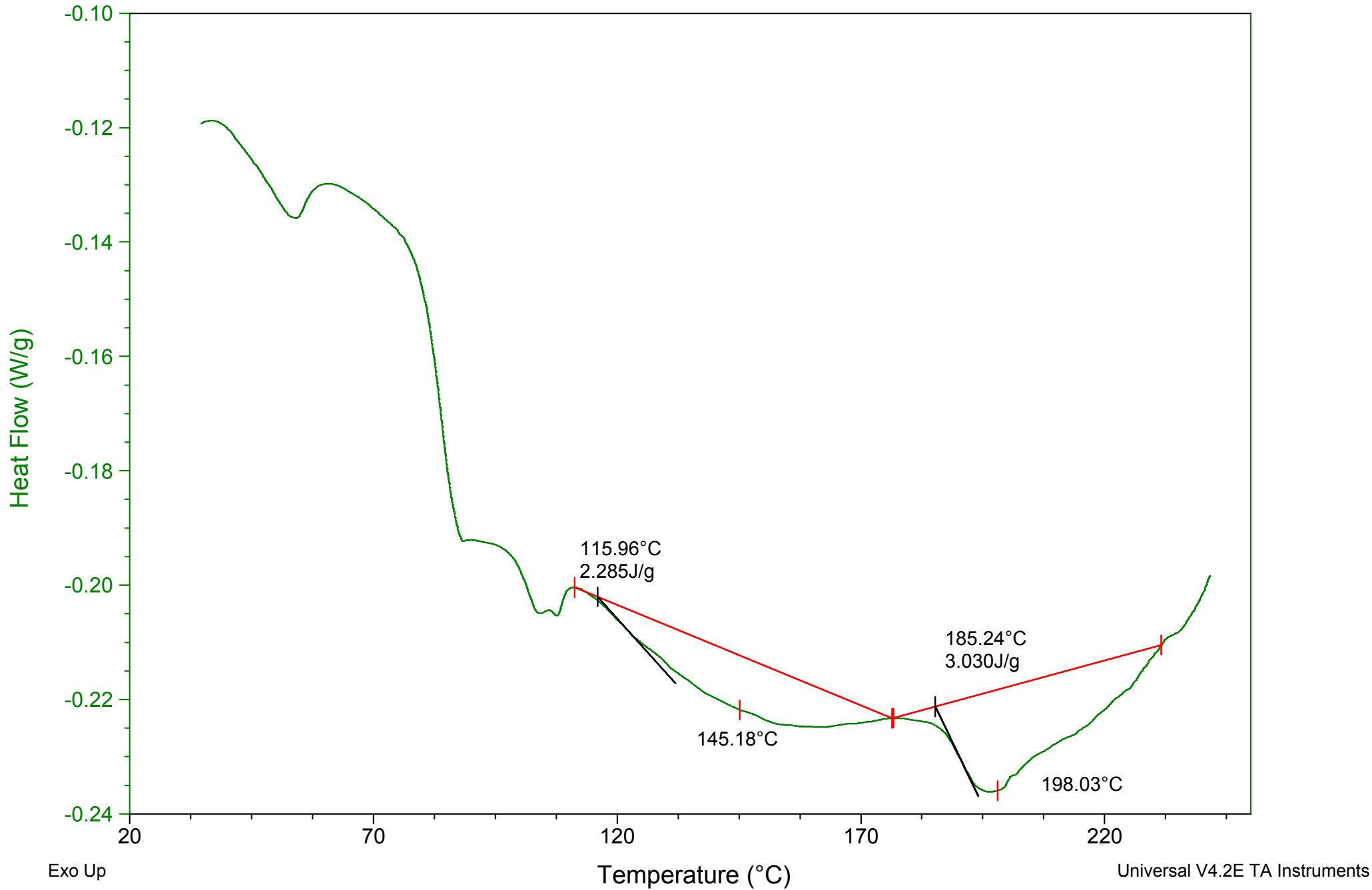
File: C:\...\Amostra 3-09-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 09-May-2016 16:46
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 6
Size: 12.2000 mg

DSC

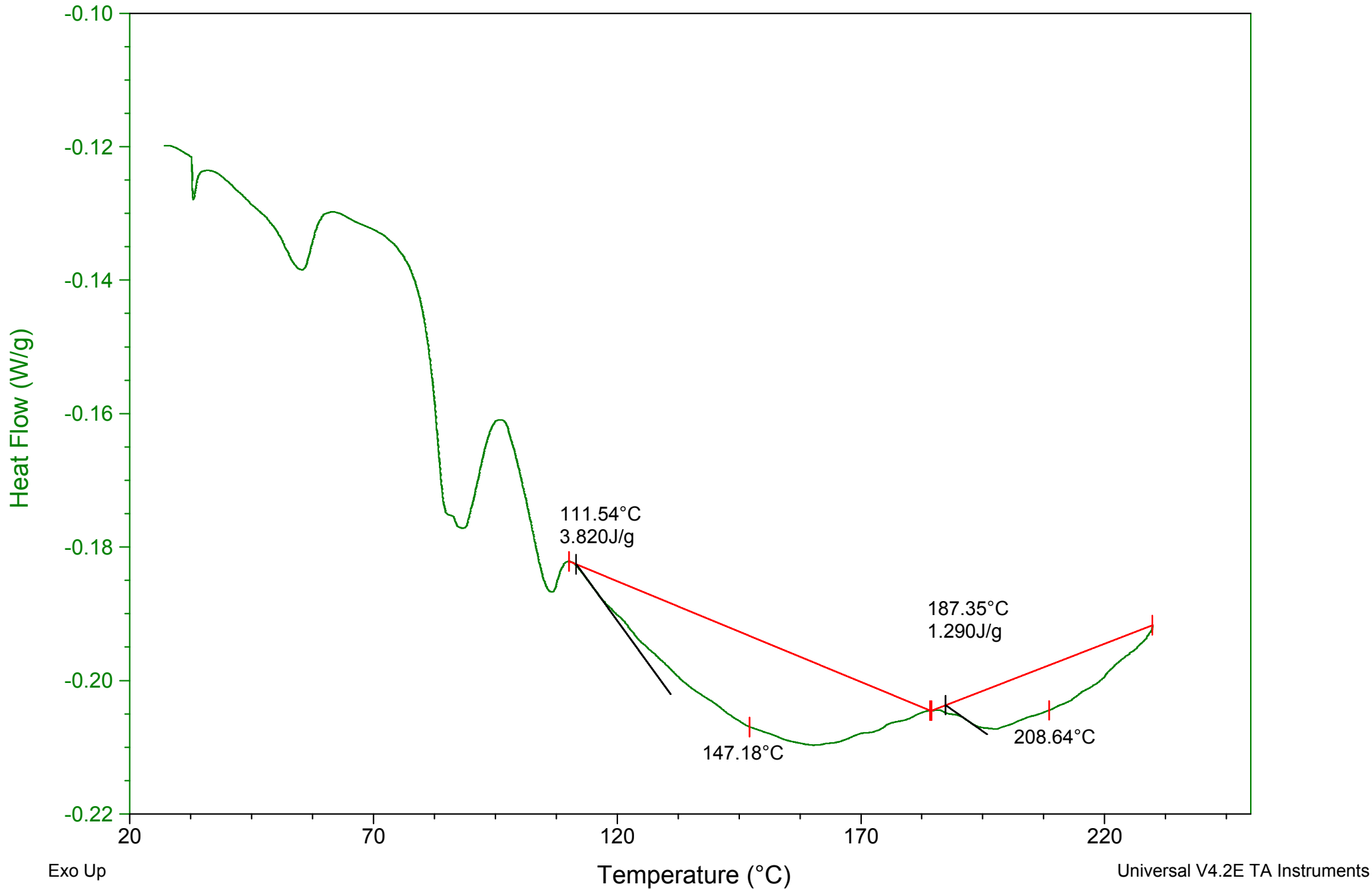
File: C:\...\Amostra 6-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 13:13
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 2
Size: 11.6000 mg

DSC

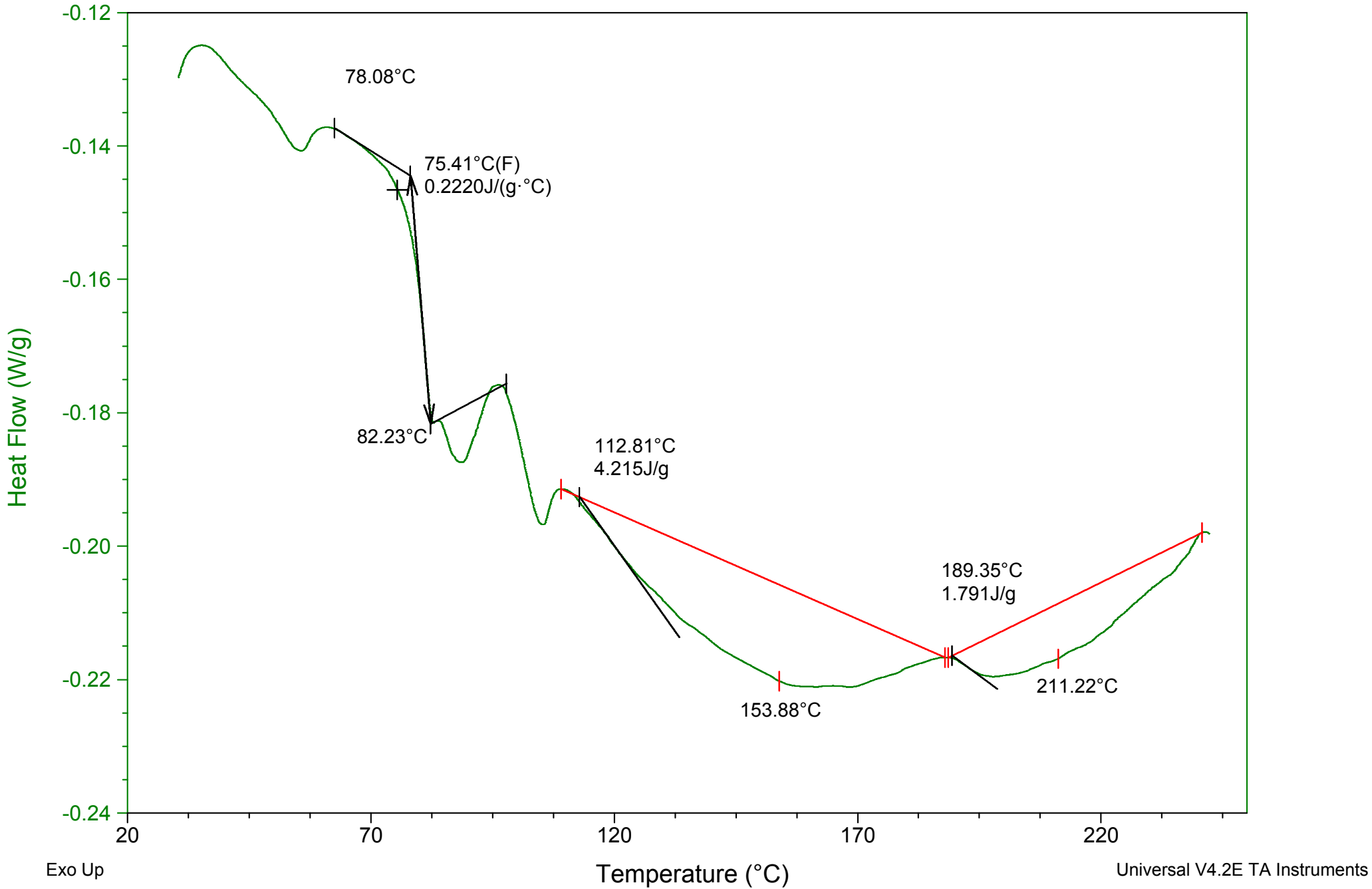
File: C:\...\Amostra 2-09-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 09-May-2016 15:39
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 5
Size: 12.3000 mg

DSC

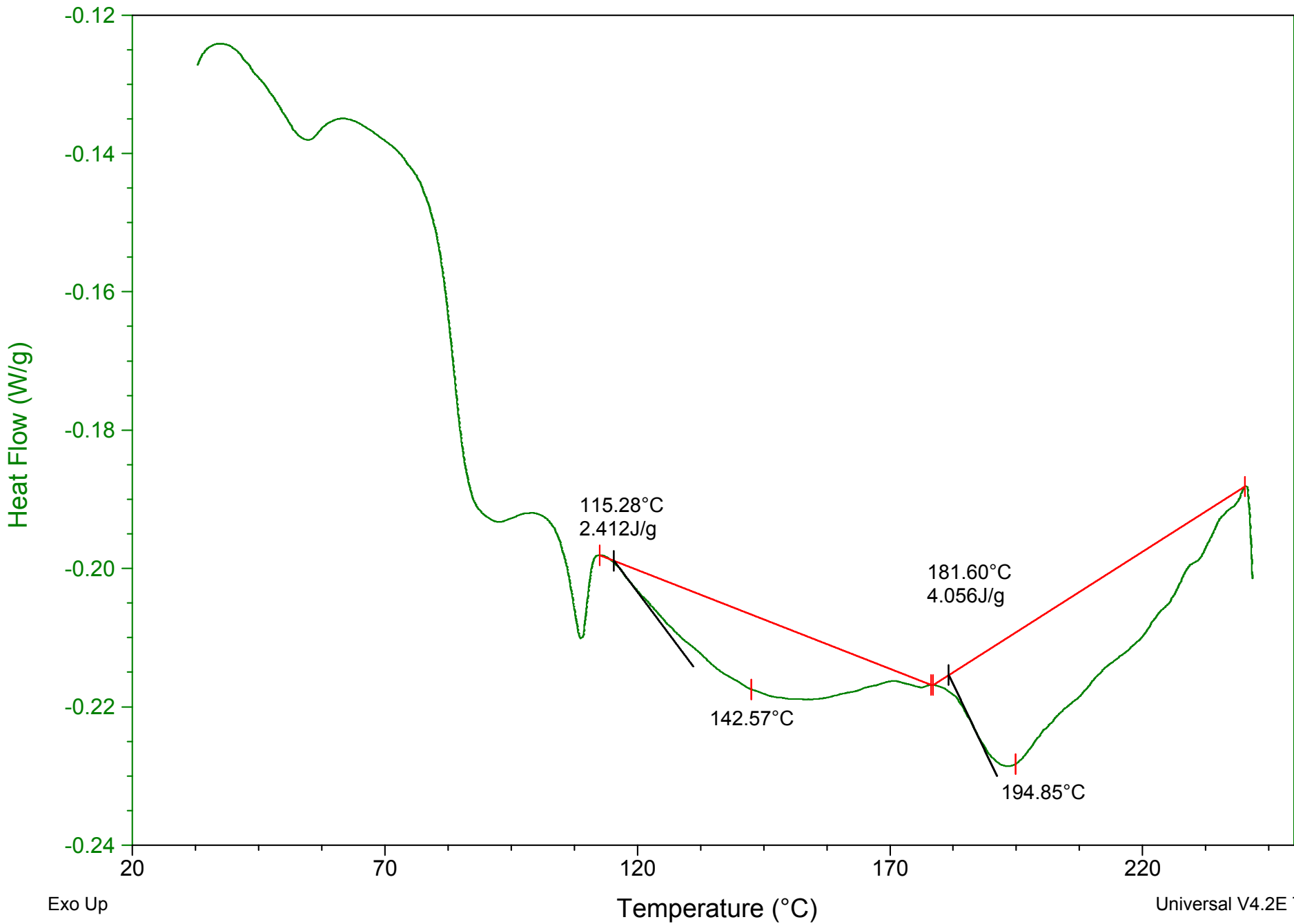
File: F:\...\Amostra 8-20-MAI-2016.002
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 12:18
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 8
Size: 11.2000 mg

DSC

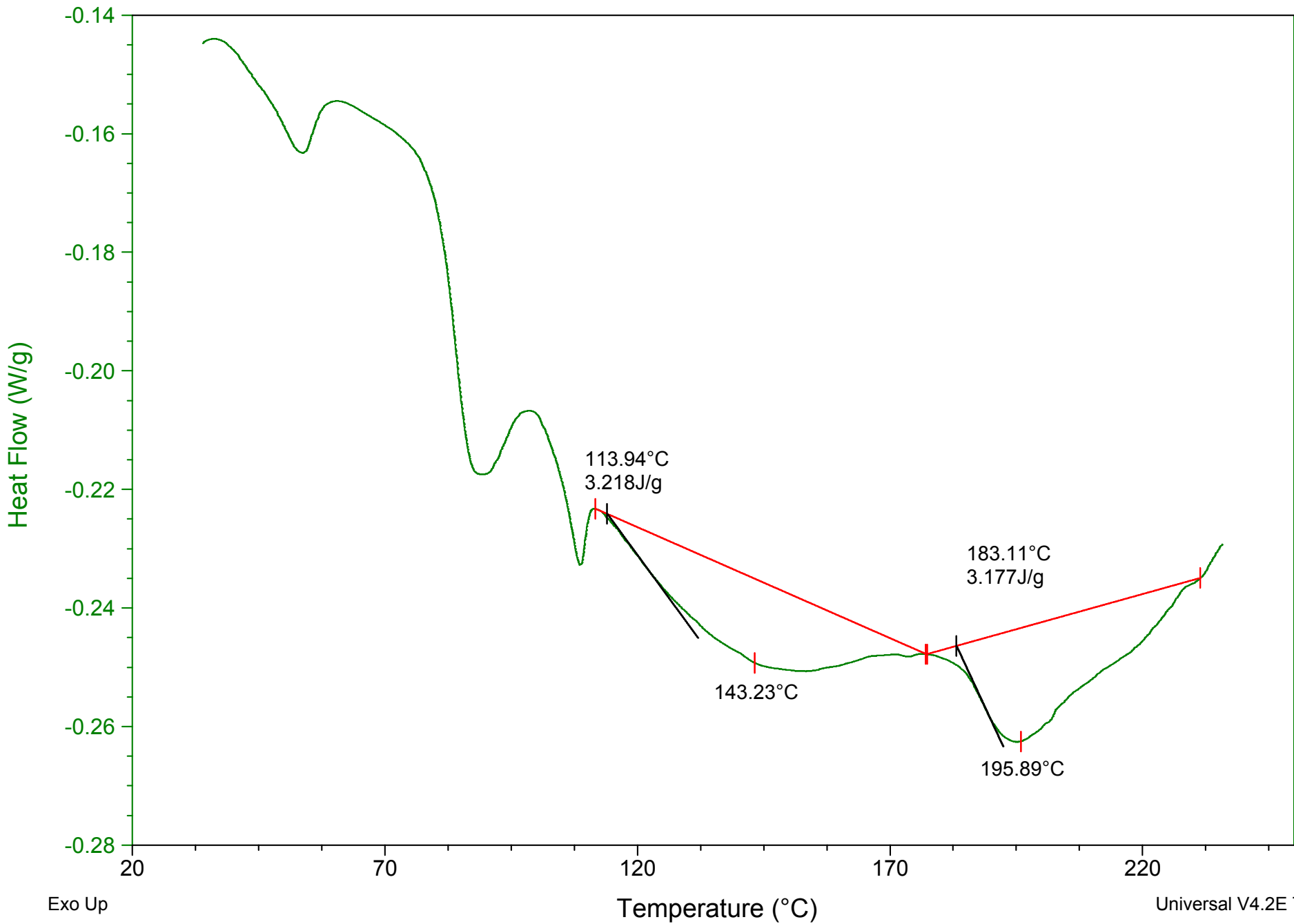
File: C:\...\Amostra 8-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 11:31
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 10
Size: 11.8000 mg

DSC

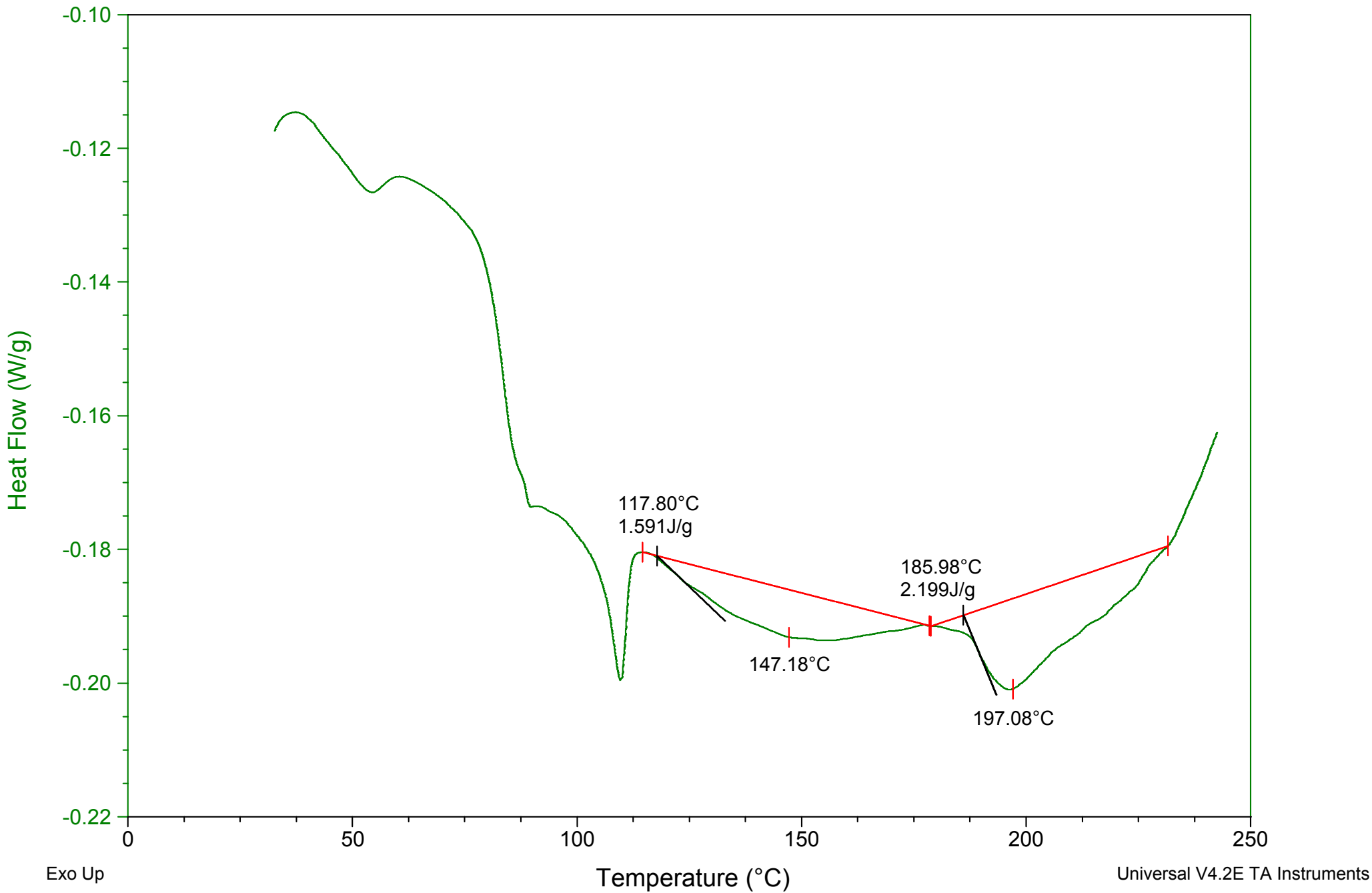
File: C:\...\Amostra 10-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 19:04
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 7
Size: 11.7000 mg

DSC

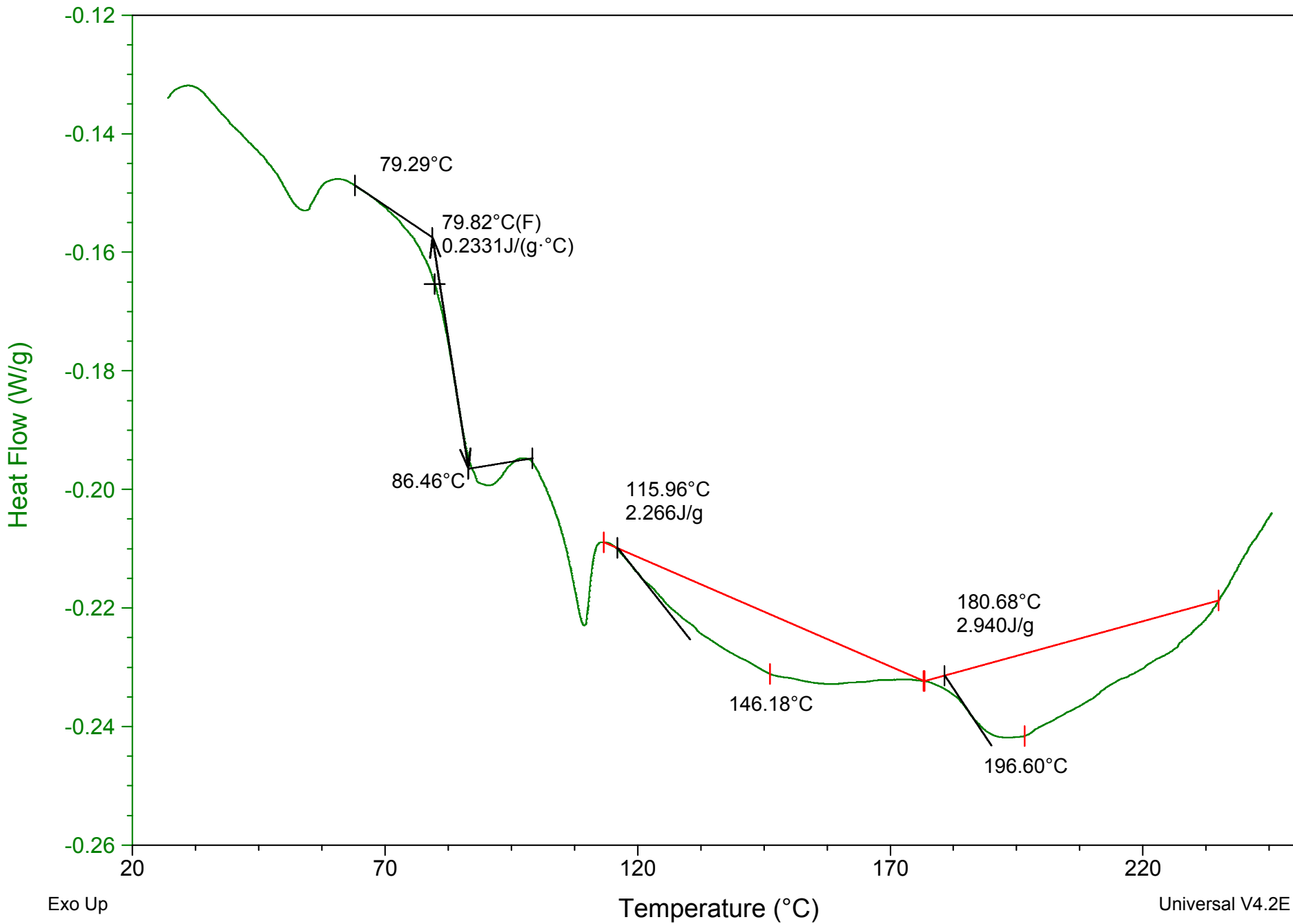
File: C:\...\Amostra 7-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 10:49
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Sample: Amostra 9
Size: 12.2000 mg

DSC

File: F:\...\Amostra 9-20-MAI-2016.001
Operator: HD/MR
Run Date: 20-May-2016 18:19
Instrument: 2920 MDSC V2.5F



Anexo III

Comunicações

- Pimenta, S., Real L.P., João, I., Avaliação do grau de gelificação do PVC, Fórum de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Maio 2016, Lisboa, Portugal.



Avaliação do grau de gelificação do PVC

Sara Pimenta¹, Isabel João¹, Luís Pimentel Real²

¹Área Departamental de Engenharia Química, ISEL-Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro 1959-007, Lisboa, Portugal

²Departamento de Edifícios, Núcleo de Acústica, Iluminação, Componentes e Instalações, LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Do Brasil, 1700-066, Lisboa, Portugal



INTRODUÇÃO

O PVC é um polímero bastante versátil utilizado em inúmeras aplicações entre as quais destaca-se a construção de tubos rígidos para canalizações. Para o fabrico de tubos rígidos o PVC é submetido a um processo de extrusão, no qual as condições de processamento têm grande influência na qualidade do produto final.

O grau de gelificação de compostos de PVC é um parâmetro que está diretamente relacionado com a qualidade de produto final. Neste trabalho realizaram-se dois tipos de ensaio, nos quais foram utilizadas amostras de tubos constituídos por PVC rígido: ensaios de tração, microscopia eletrónica de varrimento. Os resultados foram posteriormente comparados com os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao diclorometano.^[1]

METODOLOGIA

- Para os ensaios de tração prepararam-se, por maquinaria, provetes do tipo 1BA (norma ISO 527)^[2] e do tipo 1 (norma ISO 6259)^[3]. Os provetes do tipo 1BA foram preparados na direção longitudinal e na direção transversal. Testaram-se os parâmetros tensão no ponto de cedência e alongamento à rotura com recurso ao equipamento INSTRON 4302.
- Realizaram-se observações através de microscopia eletrónica de varrimento. Utilizou-se um microscópio eletrónico Jeol JSM6400 acoplado com um sistema detetor de microanálise Oxford INCA X-Sight.

RESULTADOS

Testes de tração

- Provetes do tipo 1BA (não atacados pelo diclorometano)

Tabela 1: Provetes do tipo 1BA (direção transversal)

	Tensão no ponto de cedência (MPa)	Alongamento na rotura (%)
1	44,11	44,05
2	45,93	98,51
3	41,68	86,31
4	43,27	120,43
5	35,35	95,58
6	46,03	95,56

Tabela 2: Provetes do tipo 1BA (direção longitudinal)

	Tensão no ponto de cedência (MPa)	Alongamento na rotura (%)
1	54,23	145,53
2	51,27	131,46
3	46,62	108,58
4	46,98	131,83
5	47,87	130,34
6	49,81	99,89

As discrepâncias detetadas indicam que o material não é isotrópico.

- Provetes do tipo 1 (atacado pelo diclorometano)

Tabela 3: Provetes do tipo 1

	Tensão no ponto de cedência (MPa)	Alongamento na rotura (%)
1	37,60	21,73
2	38,22	32,00
3	37,70	21,78
4	39,03	34,17
5	31,43	35,80
6	39,59	34,23
7	31,83	31,52
8	39,95	27,25
9	36,11	36,63

Os valores de referência para este estudo são^[3]:

- tensão no ponto de cedência $\geq 45\text{MPa}$
- alongamento na rotura $\geq 80\%$

Estas amostras não cumpriram os valores de referência estabelecidos pela norma internacional ISO 6259. Estes resultados mostram-se coerentes com a fraca resistência ao diclorometano observada anteriormente.

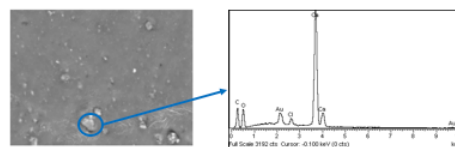
REFERÊNCIAS

- [1] NP 9852-2014 Tubos de policloreto de vinilo não plastificado (PVC-U). Resistência ao diclorometano (DCMT). Método de ensaio.
 [2] ISO 527 Determination of tensile properties – Part 1 (2012): General principles; Part 2 (2012): Test conditions for moulding and extrusion plastics.
 [3] ISO 6259 Poly(vinyl chloride) pipes – Determination of tensile properties – Part 1 (2015): General test method; part 2 (1997): Pipes made of unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U); chlorinated poly(vinyl chloride) (PVC-C) and high-impact poly(vinyl chloride) (PVC-H).

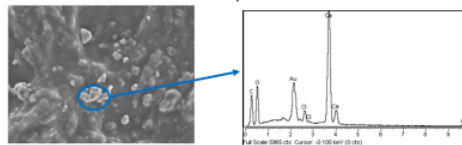
Testes de microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento permite

Amostra não atacada pelo diclorometano



Amostra atacada pelo diclorometano



Em ambas as amostras foram detetados aglomerados que corresponde a zonas com uma pior gelificação e maior concentração de cálcio proveniente do carbonato de cálcio usado no fabrico do PVC.

CONCLUSÃO

- A preparação dos provetes é um aspeto que pode influenciar os resultados e a qualidade dos testes de tração.
 - Os resultados obtidos com provetes do tipo 1BA, preparados na direção longitudinal e transversal não são semelhantes. Este facto deve-se a um diferente alinhamento da cadeia polimérica nas duas direções durante o processo de extrusão.
 - Os estudos realizados com os provetes do tipo 1 mostraram-se consistentes com os resultados dos testes de resistência ao diclorometano.
- As duas amostras observadas por microscopia eletrónica de varrimento mostraram as diferenças que eram espetáveis. Verificou-se que a amostra que não sofreu ataque pelo diclorometano apresentou algumas zonas menos bem gelificadas. Estes resultados não são contraditórios, uma vez que, para que as propriedades do produto final tenham a qualidade desejada, não é necessário que o PVC tenha um grau de gelificação máximo.

TRABALHO A DESENVOLVER

- Realizar ensaios de tração com provetes preparados por métodos diferentes.
- Recorrer à calorimetria diferencial de varrimento para a determinação do grau de gelificação do PVC.

Pimenta, S., Real L.P., João, I., Avaliação do grau de gelificação do PVC. Estudo de métodos alternativos ao ensaio de resistência ao diclorometano, XXIII Encontro Galego – Português de Química, Centro de Inovação e Serviços C.I.S, Novembro 2017, Galiza, Espanha



Avaliação do grau de gelificação do PVC. Estudo de métodos alternativos ao ensaio de resistência ao diclorometano



Sara Pimenta^{1*}, Luís Pimentel Real², Isabel M. João³
¹Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal
²Departamento de Edifícios, Núcleo de Acústica, Iluminação, Componentes e Instalações, INEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. Do Brasil, 1700-066, Lisboa, Portugal
³is0538@alunos.isel.pt

INTRODUÇÃO

O PVC é um polímero bastante versátil utilizado em inúmeras aplicações entre as quais destaca-se a construção de tubos rígidos para canalizações. Para o fabrico de tubos rígidos, o PVC é submetido a um processo de extrusão, no qual as condições de processamento têm grande influência na qualidade do produto final. O grau de gelificação de compostos de PVC é um parâmetro que está diretamente relacionado com a qualidade do produto final. Neste trabalho realizaram-se dois tipos de ensaio, nos quais foram utilizadas amostras de tubos constituídos por PVC rígido: ensaios de tração, calorimetria diferencial de varrimento. Os resultados foram posteriormente comparados com os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao diclorometano, que foram previamente realizados de acordo com a norma NP9852 2014 Tubos de polímero de vinilo não plastificado (PVC-U). Resistência ao diclorometano (DCM). Método de ensaio [1].

ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ISO 6250 [2]. Os provetes foram preparados por dois métodos distintos: com recurso a uma fresa e com recurso a um equipamento.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos nos testes de tração para uma amostra que não revelou ataque no ensaio de resistência ao diclorometano. Os valores de referência para este estudo são:

- tensão no ponto de cedência: 45MPa
- alongamento na rotura: 80%

Preparação com fresa		Preparação por CNC	
Tensão Cedência (Mpa)	Alongamento à rotura (%)	Tensão Cedência (Mpa)	Alongamento à rotura (%)
41,6	68,2	38,8	104,5
41,5	46,2	39,3	89,9
40,6	41,2	39,3	131,7
40,6	39,4	38,9	92,27
39,9	55,9	39,2	131,5

Tabela 1. Resultados dos ensaios de tração para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao diclorometano (amostra 1).

A tabela 2 mostra os resultados obtidos nos testes de tração para uma amostra que revelou ataque no ensaio de resistência ao diclorometano.

Preparação com fresa		Preparação por CNC	
Tensão Cedência (Mpa)	Alongamento à rotura (%)	Tensão Cedência (Mpa)	Alongamento à rotura (%)
41,6	68,2	38,8	104,5
41,5	46,2	39,3	89,9
40,6	41,2	39,3	131,7
40,6	39,4	38,9	92,27
39,9	55,9	39,2	131,5

Tabela 2. Resultados dos ensaios de tração para uma amostra não atacada no ensaio de resistência ao diclorometano (amostra 2).

ENSAIOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram realizados de acordo com a norma ISO 11357 [3]. Este método consiste em determinar a entalpia de fusão, que corresponde à fusão dos cristais secundários (SH), que são gerados durante o amolecimento da amostra processada, e a entalpia correspondente à fusão dos cristais primários (PH), formados durante a polimerização. Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento apresentam a grande vantagem de permitir o cálculo direto do grau de gelificação através da seguinte expressão:

$$\text{Grau de gelificação} = \frac{SH}{PH} \times 100$$

As figuras 1 e 2 representam os termogramas obtidos nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento para cada uma das amostras.

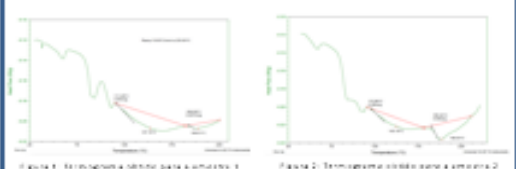


Figura 1. Termograma obtido para a amostra 1. Figura 2. Termograma obtido para a amostra 2.

Os resultados obtidos para o grau de gelificação das amostras 1 e 2 encontram-se na tabela 3.

	SH	PH	Grau de gelificação
Amostra 1	3,833	0,637	85,74
Amostra 2	2,285	3,030	42,99

Tabela 3. Resultados obtidos para a determinação do grau de gelificação a partir dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao diclorometano são coerentes com os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, mas não são coerentes com aqueles que foram obtidos para os ensaios de tração.

O método de preparação de provetes para os ensaios de tração tem influência nos resultados obtidos, principalmente no parâmetro de alongamento à rotura.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento às entidades envolvidas neste trabalho, nomeadamente ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (INEC), Fensil, Politejo e Instituto Superior Técnico (IST).

REFERÊNCIAS

- ISO 9852 2014 Tubos de polímero de vinilo não plastificado (PVC-U). Resistência ao diclorometano (DCM). Método de ensaio
- ISO 6250 2016 Teste de tração de materiais plásticos – Parte 1: Ensaio de tração de provetes de geometria normal
- ISO 11357 2016 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) – Parte 1: Método de ensaio
- ISO 11357 2016 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) – Parte 2: Método de ensaio

