

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho final de mestrado só possível devido ao apoio de inúmeras pessoas, sem o contributo das quais este relatório não teria sido possível.

À Doutora Isabel Maria da Silva João, pela competência com que coordenou a minha tese, pelo tempo que dedicou no meu auxílio, pelo acesso a uma pesquisa mais alargada e enriquecedora, pelas críticas construtivas durante a elaboração do relatório final.

Ao Doutor Luís Eduardo Pimentel Real, pela competência com que orientou a minha tese, pelo tempo que dedicou no meu auxílio, pelo apoio constante durante todo o estágio, pela partilha dos conhecimentos que me transmitiu, pela oportunidade e boa vontade demonstrada ao acolher-me no LNEC e pelas críticas construtivas durante todo o estágio.

A todos os funcionários do Núcleo de Materiais Orgânicos – Departamento de Materiais, em especial à Assistente Técnica Filomena Maria Nobre, pelo apoio e ajuda diária, pela partilha de conhecimentos que me transmitiu.

Aos meus pais e à minha namorada, pelo apoio, conforto, confiança e coragem que sempre me transmitiram, permitindo a minha constante motivação.

O meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste relatório, estimulando-me tanto intelectual como emocionalmente. Muito Obrigado.

RESUMO

O presente trabalho teve como objectivos avaliar a influência de diversas grandezas e parâmetros de ensaio no índice de fluidez de termoplásticos e calcular a incerteza associada às determinações.

Numa primeira fase, procedeu-se à identificação dos principais parâmetros que influenciam a determinação do índice de fluidez, tendo sido seleccionados a temperatura do plastómetro, o peso de carga, o diâmetro da feira, o comprimento da medição, o tipo de corte e o número de provetes. Para avaliar a influência destes parâmetros na medição do índice de fluidez, optou-se pela realização de um planeamento de experiências, o qual foi dividido em três etapas. Para o tratamento dos resultados obtidos utilizou-se como ferramenta a análise de variância. Após a completa análise dos desenhos factoriais, verificou-se que os efeitos dos factores temperatura do plastómetro, peso de carga e diâmetro da feira apresentam um importante significado estatístico na medição do índice de fluidez.

Na segunda fase, procedeu-se ao cálculo da incerteza associada às medições. Para tal seleccionou-se um dos métodos mais usuais, referido no Guia para a Expressão da Incerteza da Medição, conhecido como método GUM, e pela utilização da abordagem “passo a passo”. Inicialmente, foi necessária a construção de um modelo matemático para a medição do índice de fluidez que relacionasse os diferentes parâmetros utilizados. Foi estudado o comportamento de cada um dos parâmetros através da utilização de duas funções, recorrendo-se novamente à análise de variância. Através da lei de propagação das incertezas foi possível determinar a incerteza padrão combinada, $u_c(y) = 0,06$, e após estimativa do número de graus de liberdade, foi possível determinar o valor do coeficiente de expansão, $k = 2$. Finalmente determinou-se a incerteza expandida da medição, $U_{95\%} = \pm 0,12$, relativa à determinação do índice de fluidez em volume.

Palavras-chave: Índice de Fluidez; Termoplásticos; Planeamento de Experiências; Análise de Variância; Incerteza da Medição

ABSTRACT

The present work had as main goals the evaluation of the influence of several variables and testing parameters in the flow index of thermoplastics and to determine the uncertainty associated to the measurements.

Initially, we proceeded to the identification of the main parameters that influence the determination of the flow index. The temperature of the plastometer, the load weight, the diameter of the die, the length of the measurement, the type of cut and the number of samples have been selected. To evaluate the influence of these parameters in the measurement of the melt index, it was decided to carry out a design of experiments, which was divided into three steps. Results were analyzed using as a tool the analysis of variance. After a full analysis of factorial designs, it was found that the effects of factors temperature of the plastometer, load weight and diameter of the die showed an important statistical significance in the measurement of the flow index.

After words we proceeded to the calculation of the measurement uncertainty. For this purpose, we selected one of the most common methods given in the “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, known as GUM, and the use of a “bottom-up” approach. Initially, it was necessary to build a mathematical model for measuring the melt index in order to relate the different parameters in use. The behavior of each of the parameters was studied through the use of two functions, and analysis of variance was again applied. Through the law of propagation of uncertainty it has been possible to determine the combined standard uncertainty, $u_c(y) = 0,06$ and, after estimating the number of degrees of freedom, it was possible to determine the coverage factor, $k = 2$. Finally the expanded uncertainty of the measurements, related to the determination of melt volume rate, $U_{95\%} = \pm 0,12$, was determined.

Keywords: Melt Index; Thermoplastics; Design of Experiments; Analysis of Variance; Measurement Uncertainty

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objectivos do TFM.....	1
1.2. Enquadramento do Tema	1
1.3. Estrutura do TFM.....	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Termoplásticos.....	4
2.1.1. Definição de termoplásticos	4
2.1.2. Descrição básica do polietileno.....	4
2.1.3. Tipos e nomenclatura de polietilenos	5
2.1.4. Propriedades do polietileno	6
2.2. Índice de Fluidez.....	7
2.2.1. Introdução	7
2.2.2. Definição.....	7
2.2.3. Importância do índice de fluidez para o controlo da qualidade.....	8
2.2.4. Importância do índice de fluidez para a caracterização das propriedades do polietileno ...	9
2.2.5. Instrumento de medição do índice de fluidez.....	10
2.2.6. Parâmetros influenciadores dos resultados na medição do índice de fluidez	11
2.3. Incerteza da Medição	12
2.3.1. Definição de incerteza.....	13
2.3.2. Fontes de incerteza	13
2.3.3. Categorias da incerteza.....	14
2.3.4. Tipos de erros que afectam a incerteza.....	15
2.3.5. Princípios de estimativa de erros e incertezas na medição	17
2.3.6. Métodos de cálculo de incerteza	18
2.3.7. Abordagens / metodologias para a quantificação da incerteza da medição	19
2.3.8. Reportar a incerteza.....	24
2.3.9. Redução da incerteza numa medição	25
2.3.10. Outras boas práticas de medição	26
3. Metodologia	27
3.1. Procedimento Experimental.....	27
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Avaliação da influência de diversas grandezas e parâmetros de ensaio no índice de fluidez ...	31
4.1.1. Aplicação de um desenho factorial fraccionado do tipo $2\sqrt{5-1}$ – Fase I.....	33
4.1.2. Aplicação de um desenho factorial completo do tipo 2^3 – Fase II	43
4.1.3. Aplicação de um desenho factorial completo do tipo 2^3 – Fase III	47
4.2. Calculo da incerteza associada às medições	51

4.2.1.	Determinação das funções caracterizadoras do índice de fluidez em função de cada variável	52
4.2.2.	Validação das funções determinadas	67
4.2.3.	Cálculo da incerteza expandida	67
4.3.	Objectivo complementar: Determinação da energia de activação e da incerteza associada à sua determinação	76
4.4.	Síntese da Análise de Resultados	78
5.	Considerações Finais	82
	Bibliografia	85
	ANEXOS	89
	Anexo A	90
	Anexo B	93
	Anexo C	95
	Anexo D	98
	Anexo E	99
	Anexo F	100
	Anexo G	101
	Anexo H	103

Lista de Abreviaturas

- ANOVA – Analysis of Variance
ASTM – American Society for Testing and Materials
DQM – Desvio Quadrático Médio
EA – Energia de Activação
FLC – First and Last Cut
GL – Graus de Liberdade
GUM – Guide of Uncertainty Measurement
ICI – Imperial Chemical Industries
ISO – International Organization for Standardization
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
JCGM - Joint Committee for Guides in Metrology
LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MC – Measurement Cut
MFR – Melt Flow Rate
MFI – Melt Flow Index
MVR – Melt Volume Rate
SIAM – Society for Industrial and Applied Mathematics
SPI – Society of the Plastics Industries
SS – Sum of Squares

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ – Fase I.....	33
Tabela 2 - Efeitos confundidos para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ com I = ABDEF – Fase I	34
Tabela 3 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ – Fase I	35
Tabela 4 - Análise de variância para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ – ANOVA – Fase I	36
Tabela 5 - Análise de variância relativa à melhoria da estimativa do erro para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ – Fase I	38
Tabela 6 - Análise de variância relativa à comprovação dos efeitos significativos para o planeamento factorial fraccionado $2\sqrt{5-1}$ – Fase I.....	38
Tabela 7 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II.....	43
Tabela 8 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II..	44
Tabela 9 - Análise de variância para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II	44
Tabela 10 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase III	47
Tabela 11 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase III	48
Tabela 12 - Análise de variância para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase III.....	48
Tabela 13 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo da temperatura.....	53
Tabela 14 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo do peso de carga	53
Tabela 15 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo do diâmetro da feira.....	53
Tabela 16 - Coeficiente de determinação das diversas funções para os casos em estudo.....	54
Tabela 17 - Validação das equações.....	67
Tabela 18 - Erro máximo do equipamento	70
Tabela 19 - Incerteza expandida do equipamento	70
Tabela 20 - Incerteza associada às equações	70
Tabela 21 - Condições utilizadas e respostas obtidas para a determinação da energia de activação	77
Tabela 22 - Sumário dos resultados obtidos	81

Lista de Figuras

Figura 1 - Processo de estimativa da incerteza expandida.....	20
Figura 2 - Plastómetro de extrusão, marca CEAST.....	27
Figura 3 - Fieira.....	28
Figura 4 - Massa estabilizadora.....	28
Figura 5 - Carga.....	28
Figura 6 - Polietileno utilizado.....	28
Figura 7 - Haste de carregamento.....	28
Figura 8 - Êmbolo.....	29
Figura 9 - Balança analítica, marca Mettler.....	29
Figura 10 - Haste de metal.....	30
Figura 11 - Lâmina de bisturi.....	30
Figura 12 - Calibre passa/não passa.....	30
Figura 13 - Distribuição dos efeitos normalizados para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I....	37
Figura 14 - Relação do índice de fluidez com a temperatura para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I.....	39
Figura 15 - Relação do índice de fluidez com o peso de carga para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I.....	40
Figura 16 - Relação do índice de fluidez com a interacção entre a temperatura e o peso de carga para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I.....	40
Figura 17 - Distribuição residual para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I.....	41
Figura 18 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I....	42
Figura 19 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I.....	43
Figura 20 - Distribuição dos efeitos normalizados para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II.....	45
Figura 21 - Distribuição residual para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II.....	45
Figura 22 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II.....	46
Figura 23 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II.....	46
Figura 24 - Distribuição dos efeitos normalizados para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III.....	49
Figura 25 - Distribuição residual para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III.....	49
Figura 26 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III.....	50
Figura 27 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III.....	50
Figura 28 - Avaliação da incerteza da medição utilizando o método de trabalho do GUM, adaptado de (JCGM 104:2009).....	52
Figura 29 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo da temperatura.....	55
Figura 30 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo da temperatura.....	55
Figura 31 - Distribuição residual para o estudo da temperatura.....	56

Figura 32 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo da temperatura.....	56
Figura 33 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo da temperatura.....	57
Figura 34 - Histograma residual para o estudo da temperatura	57
Figura 35 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo do diâmetro da feira....	59
Figura 36 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo do diâmetro da feira.....	59
Figura 37 - Distribuição residual para o estudo do diâmetro da feira.....	60
Figura 38 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo do diâmetro da feira.....	60
Figura 39 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo do diâmetro da feira	61
Figura 40 - Histograma residual para o estudo do diâmetro da feira.....	62
Figura 41 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo do peso de carga	63
Figura 42 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo do peso de carga	63
Figura 43 - Distribuição residual para o estudo do peso de carga	64
Figura 44 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo do peso de carga	65
Figura 45 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo do peso de carga.....	65
Figura 46 - Histograma residual para o estudo do peso de carga	66
Figura 47 - Correlação entre a temperatura e o peso de carga.....	72
Figura 48 - Correlação entre a temperatura e o diâmetro da feira	73
Figura 49 - Correlação entre o peso de carga e o diâmetro da feira	73
Figura 50 - Determinação da energia de activação.....	77

1. Introdução

1.1. Objectivos do TFM

O presente trabalho final de mestrado tem como principais objectivos avaliar a influência de diversas grandezas e parâmetros de ensaio no índice de fluidez de termoplásticos e calcular a incerteza associada às determinações.

Na primeira fase, o objectivo passa pela identificação dos principais parâmetros que influenciam a determinação do índice de fluidez. O planeamento de experiências será utilizado na persecução deste objectivo. A condução das experiências e o tratamento estatístico dos resultados alcançados permitirá obter informação relevante.

Na segunda fase, tem-se por objectivo desenvolver um modelo matemático para a determinação da incerteza da medição do índice de fluidez. O método escolhido é conhecido por GUM e para a sua aplicação utilizar-se-á a abordagem “passo a passo”. A incerteza global será estimada através da lei da propagação das incertezas.

1.2. Enquadramento do Tema

Os termoplásticos são uma classe de polímeros que apresentam como principal característica a capacidade de serem fundidos e transformados numa forma desejada, sendo este um processo reversível. A moldagem por injeção¹ e a extrusão² são os processos mais comuns para se obter esse mesmo fim (Bolgar et al, 2008).

O termoplástico utilizado no presente trabalho foi o polietileno, considerado um dos principais termoplásticos a nível mundial, o qual apresenta como principais qualidades, o equilíbrio das suas propriedades físicas no estado sólido e a sua inércia química. Em conjunto com estas qualidades, o baixo custo e a sua rápida capacidade de processamento torna-o num material de referência para uma ampla variedade de utilizações (Peacock, 2000).

Um parâmetro que desempenha um papel importante na indústria dos plásticos é o índice de fluidez (Wong, 1998). Para o fabrico de um polímero, o índice de fluidez é o único parâmetro do fluxo ao qual o operador tem acesso imediato, possibilitando a fabricação de polímeros que diferem entre si em termos de índice de fluidez (Shenoy e Saini, 1986a). Durante a produção de polímeros, tanto a qualidade do material como a especificação da categoria do polímero podem ser ajustadas através da medição do índice de fluidez, uma vez que este se relaciona eficazmente com importantes parâmetros, uns referentes à qualidade do material, tais

¹ O processo de moldagem por injeção é uma técnica de moldagem na qual o material termoplástico é introduzido no interior de um cilindro quente, misturado e forçado para o interior de um molde, no qual arefece e adquire a forma do molde (Todd et al, 1994).

² A extrusão é igualmente uma técnica de moldagem na qual o material termoplástico fundido é continuamente forçado através de um molde, adquirindo assim a forma do molde (Todd et al, 1994).

como a temperatura ou pressão da reacção, outros referentes à especificação da categoria do polímero, como por exemplo o peso molecular ou a temperatura de transição vítrea, entre outros (Shenoy e Saini, 1986b).

Foi nos laboratórios da ICI (Imperial Chemical Industries), que tiveram origem os primeiros ensaios relativos à medição deste índice (Shenoy e Saini, 1986a), medição esta uma técnica de caracterização reológica³ utilizada desde há várias décadas com o intuito de caracterizar a viscosidade no estado fundido de poliolefinas. Entre as principais características desta técnica, realça-se a facilidade de operação, boa repetibilidade e baixos custos (Cáceres e Canevarolo, 2006), motivos mais do que suficientes para a solicitação e difusão da sua aplicação como uma técnica extremamente útil para o controlo e garantia da qualidade (Rides et al, 2009).

Quando se reporta o resultado de uma medição de uma grandeza física, como é o caso do índice de fluidez, é obrigatório que alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado seja fornecida para que quem o utilize possa avaliar a sua fiabilidade. Sem essa indicação, os resultados da medição não podem ser comparados entre si ou com valores de referência de uma especificação ou norma. Portanto, é necessário que exista um procedimento de fácil implementação, de simples compreensão e generalizadamente aceite de forma a caracterizar a qualidade do resultado de uma medição, isto é, para avaliar e expressar a sua incerteza, a qual não é mais do que a dúvida que existe acerca do resultado de qualquer medição (JCGM 100:2008).

De forma a se proceder à estimativa da incerteza da medição, existem diversos métodos possíveis de utilização, os quais na maioria das vezes possuem um grau de dificuldade que pode requerer pessoal com adequados conhecimentos de estatística (Jornada e Caten, 2007). Entre os mais comuns e usualmente aplicados, surge o método que se encontra no Guia para a Expressão da Incerteza da Medição, conhecido por método GUM (JCGM 100:2008).

A elaboração do GUM teve por base dois objectivos, nomeadamente, promover a completa informação sobre como os registos da incerteza são efectuados e, fornecer uma base para a comparação internacional dos resultados da medição (JCGM 100:2008). A implantação do GUM parte da análise do modelo matemático da medição (equação da medição propriamente dita) o qual deve incluir todas as contribuições relevantes para o ensaio ou calibração. A incerteza global é então estimada através da lei da propagação das incertezas, seguindo a identificação e a quantificação da incerteza individual dos factores de influência (Barwick e Ellison, 1998).

³ A reologia é um ramo da física, definida como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria (Rheology School).

1.3. Estrutura do TFM

O presente trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos principais, nomeadamente, introdução, revisão da literatura, metodologia, resultados e respectiva discussão e conclusões.

O primeiro capítulo, introdução, inicia-se pela descrição dos objectivos inerentes à realização deste trabalho, após a qual será efectuado o enquadramento do respectivo tema, terminando com uma breve descrição de todos os capítulos realizados.

No segundo capítulo, revisão da literatura, será realizada uma descrição detalhada dos temas sob os quais o presente trabalho incide, nomeadamente, termoplásticos, índice de fluidez e incerteza da medição. O subcapítulo relativo aos termoplásticos inicia-se pela definição dos mesmos, prosseguindo-se com a descrição do termoplástico utilizado, o polietileno, abordando-se as suas propriedades bem como os diferentes tipos e nomenclatura. No subcapítulo seguinte, índice de fluidez, será efectuada uma breve introdução, procedendo-se de seguida à distinção entre índice de fluidez em massa e em volume. Será abordada a importância deste índice no controlo da qualidade dos polímeros bem como na caracterização do polietileno, realiza-se a descrição do instrumento de medição, nomeadamente o plastómetro e, por fim, será efectuada uma alusão aos parâmetros influenciadores do resultado da medição. No último subcapítulo, abordar-se-á a envolvente relacionada com a incerteza da medição. A incerteza será definida, serão indicadas as formas sob as quais ela surge, os tipos de erros que a podem afectar e identificadas as suas diferentes categorias. Por fim, serão abordados os métodos de cálculo da incerteza, as abordagens para a sua quantificação, a forma de a reportar e algumas recomendações de maneira a reduzi-la.

No terceiro capítulo, metodologia, será explicado o procedimento experimental utilizado para a determinação do índice de fluidez, quer seja em termos mássicos ou volúnicos, ao longo do qual se encontrarão todos os equipamentos e materiais utilizados aquando da sua medição.

O quarto capítulo, resultados e discussão, aborda toda a envolvente relacionada com os resultados obtidos e respectiva discussão. Inicia-se pela avaliação da influência de diversas grandezas e parâmetros de ensaio no índice de fluidez, de forma a verificar quais os parâmetros que produzem um efeito significativo na determinação deste índice, procedendo-se para tal à realização de um planeamento de experiências. Após estes parâmetros terem sido avaliados, serão efectuados os cálculos que permitem determinar e avaliar a incerteza da medição, através da aplicação da lei da propagação das incertezas.

No quinto e último capítulo, conclusões, serão apresentadas as conclusões relativas à escolha dos parâmetros utilizados e respectiva incerteza da medição obtida.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Termoplásticos

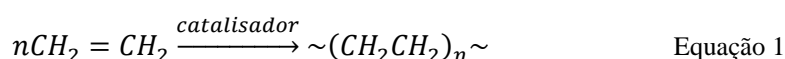
2.1.1. Definição de termoplásticos

Por definição, os termoplásticos são polímeros que se fundem ao serem aquecidos, podendo ser moldados e, ao arrefecerem adquirem uma nova forma, sendo este um processo reversível. O seu processamento numa forma desejada pode ser obtido através de diversos processos, sendo os mais comuns, a moldagem por injeção e a extrusão (Bolgar et al, 2008).

2.1.2. Descrição básica do polietileno

O etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), a mais simples das olefinas, pode ser polimerizado por meio da acção de iniciadores⁴ e catalisadores⁵. Como iniciadores mais comuns encontram-se os peróxidos orgânicos, os quais são eficazes porque geram radicais livres⁶ que polimerizam o etileno através de uma reacção em cadeia. Os catalisadores de metais de transição (principalmente Ziegler-Natta e Phillips) são amplamente utilizados na indústria, mas produzem polietileno de diferentes propriedades e por diferentes mecanismos (Malpass, 2010).

As condições para a polimerização variam amplamente e as composições de polietileno diferem substancialmente na estrutura e propriedades. A expressão seguinte traduz a formação do polietileno, na qual o subscrito n é denominado por grau de polimerização (Malpass, 2010):



Na sua fórmula mais simples, a molécula de polietileno consiste numa longa coluna de um dado número de átomos de carbono ligados covalentemente entre si, a cada um dos quais se encontra ligado um par de átomos de hidrogénio, sendo as extremidades da cadeia formadas por grupos metilo ($-\text{CH}_3$) (Peacock, 2000).

Tal como todos os materiais termoplásticos, o polietileno ao ser aquecido, funde, possibilitando moldá-lo numa forma pretendida, a qual se obterá após o seu arrefecimento,

⁴ Os iniciadores são moléculas capazes de formarem radicais livres (Chang, 1994).

⁵ Um catalisador é uma substância que modifica a velocidade de uma reacção química, sem ser consumida durante essa reacção (Chang, 1994).

⁶ Os radicais (também chamados de radicais livres) são fragmentos moleculares com um ou mais electrões desemparelhados (Chang, 1994).

processo este reversível. Tipicamente, não apresenta um ponto de fusão específico, devido às diferenças no peso molecular, cristalinidade⁷ (ou conteúdo amorfo), à ramificação das cadeias, etc. No entanto, os diferentes pontos de fusão situam-se entre os 120 e os 140 °C. Devido a ser usualmente processado acima dos 190 °C, onde é completamente amorfo, as gamas de fusão possuem um menor significado que as características do polímero fundido. O polietileno é um líquido viscoso e é um exemplo do que são habitualmente designados de “fluidos não newtonianos”, isto é, o fluxo não é directamente proporcional à pressão aplicada (Malpass, 2010).

2.1.3. Tipos e nomenclatura de polietilenos

Os polietilenos industriais são usualmente classificados e nomeados com siglas que incorporem a densidade da resina ou o peso molecular, não se utilizando normalmente a classificação IUPAC (Malpass, 2010).

A SPI, uma associação comercial da indústria formada em 1937, identifica três categorias principais de polietileno com base na densidade (Malpass, 2010):

- Baixa densidade: 0.910 a 0.925 g/cm³;
- Média densidade: 0.926 a 0.940 g/cm³;
- Alta densidade: 0.941 a 0.965 g/cm³.

A ASTM também definiu vários tipos de polietileno. Uma publicação da mesma, intitulada “Padrões de Terminologia Associados a Plásticos” (ASTM D883-11), fornece as seguintes classificações, igualmente baseadas na densidade (Malpass, 2010):

- Polietileno de alta densidade: > 0.941 g/cm³;
- Polietileno linear de média densidade: 0.926 a 0.940 g/cm³;
- Polietileno de média densidade: 0.926 a 0.940 g/cm³;
- Polietileno linear de baixa densidade: 0.919 a 0.925 g/cm³;
- Polietileno de baixa densidade: 0.910 a 0.925 g/cm³.

Embora ambas sejam úteis como pontos de partida, as classificações da SPI e da ASTM não são suficientes para descrever a ampla gama de polietilenos disponíveis na indústria. As referidas classificações foram subdivididas para que fosse possível a transmissão de

⁷ Por cristalinidade entenda-se o grau de ordem de longo alcance tridimensional atingido no estado sólido. Quanto maior for a cristalinidade, maior é a organização das cadeias do polímero (Atkins e Paula, 2004).

informações adicionais, tais como o peso molecular. Além disso, os fabricantes utilizam a sua própria nomenclatura e nomes comerciais. Uma visão geral de várias classificações de polietileno de uso comum na indústria poderá ser visualizada num livro de referência (Malpass, 2010).

2.1.4. Propriedades do polietileno

O principal valor do polietileno reside no desejável equilíbrio das propriedades físicas no estado sólido e na sua inércia química. Estas qualidades, em conjunto com o baixo custo e a sua rápida capacidade de processamento torna-o no material de referência para uma ampla variedade de utilizações. O equilíbrio das propriedades físicas pode ser controlado por uma selecção criteriosa da resina e dos parâmetros de processamento e, assim, torna-se possível a produção de diversos produtos para uma gama extremamente ampla de aplicações (Peacock, 2000).

As propriedades do polietileno sólido são determinadas pela sua natureza semi-cristalina, pois em relação a este polímero deve sempre ser tido em consideração que grande parte das suas principais características é atribuível a uma combinação das características dos seus componentes cristalinos e não cristalinos e às ligações estabelecidas entre ambos. Se pelo lado positivo, o polietileno é um material altamente resistente e flexível, quimicamente inerte e com uma elevada resistência eléctrica, contra isto tem que se ter em consideração a sua instabilidade dimensional perante uma carga prolongada e a sua temperatura de amolecimento relativamente baixa (Peacock, 2000).

A inércia química do polietileno e a excelente resistência eléctrica são resultado das ligações covalentes entre os átomos de carbono e das ligações carbono-hidrogénio. Sob o ponto de vista da polaridade eléctrica⁸, os dois principais tipos de ligações no polietileno encontram-se eficazmente relacionados com um momento dipolar⁹ pequeno, resultando, assim, que as moléculas de polietileno sejam amplamente resistentes a um ataque químico e pouco afectadas pelos campos eléctricos (Peacock, 2000).

⁸ A polaridade eléctrica é a diferença de cargas ou diferença de densidade de carga entre os constituintes de uma molécula (Chang, 1994).

⁹ O momento dipolar é descrito como o produto da carga pela distância entre as cargas, é uma medida quantitativa da polaridade de uma ligação (Chang, 1994).

2.2. Índice de Fluidez

2.2.1. Introdução

O índice de fluidez é um parâmetro que desempenha um papel importante na indústria dos plásticos, particularmente para as poliolefinas. É habitualmente interpretado como uma alternativa à viscosidade, particularmente quando as medições desta são difíceis de realizar. (Wong, 1998).

Para a sua determinação aplica-se uma técnica de caracterização reológica utilizada há várias décadas com o intuito de caracterizar a viscosidade no estado fundido de poliolefinas (Cáceres e Canevarolo, 2006). Os primeiros ensaios relativos a esta técnica tiveram origem nos laboratórios da ICI (Imperial Chemical Industries), utilizados principalmente para a caracterização e especificação de polietilenos (Shenoy e Saini, 1986a).

2.2.2. Definição

É possível determinar o índice de fluidez em massa (MFR) e o índice de fluidez em volume (MVR) (NP EN ISO 1133:2007).

Por índice de fluidez entende-se a velocidade de extrusão de uma resina fundida através de uma fieira de comprimento e diâmetro especificados, sob condições previamente estabelecidas de temperatura, peso de carga e distância percorrida pelo êmbolo (no interior do cilindro do plastómetro de extrusão), expresso em termos de massa extrudida por intervalo de tempo especificado, no caso do índice de fluidez em massa e, expresso em termos de volume extrudido por intervalo de tempo especificado, no caso do índice de fluidez em volume (NP EN ISO 1133:2007).

O índice de fluidez em massa, expresso em grama por 10 minutos, é dado pela equação:

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{600m}{t} \quad \text{Equação 2}$$

Em que T é a temperatura do ensaio, em graus Celsius, m_{nom} é a carga nominal, em kg, m é a massa obtida dos extrudidos cortados, em grama, t é o intervalo de tempo entre dois cortes de um extrudido, em segundos e 600 é o factor utilizado para converter grama por segundo em grama por 10 minutos (600 segundos) (NP EN ISO 1133:2007).

O índice de fluidez em volume, expresso em centímetros cúbicos por 10 minutos, é dado pela equação:

$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{A600l}{t} \quad \text{Equação 3}$$

Em que T é a temperatura do ensaio, em graus Celsius, m_{nom} é a carga nominal, em kg, A é a média das secções do êmbolo e do cilindro, em centímetros quadrados (valor nominal 0,711 cm²), t é o tempo predeterminado da medição ou o valor médio das medições individuais do tempo, em segundos, l é a distância predeterminada percorrida pelo êmbolo ou o valor médio das medições individuais da distância, em centímetros e 600 é o factor utilizado para converter centímetros cúbicos por segundo em centímetros cúbicos por 10 minutos (600 segundos) (NP EN ISO 1133:2007).

A relação entre as definições atrás descritas é dada pela seguinte equação:

$$MVR = \frac{MFR}{\rho} \quad \text{Equação 4}$$

Em que ρ é a massa volúmica do material fundido, em grama por centímetros cúbicos, à temperatura e pressão do ensaio (NP EN ISO 1133:2007).

2.2.3. Importância do índice de fluidez para o controlo da qualidade

O índice de fluidez tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar as propriedades de fluxo dos polímeros (Rocha et al, 1994), devido à facilidade de operação, boa repetibilidade dos resultados e baixo custo (Cáceres e Canevarolo, 2006), motivos mais do que suficientes para a solicitação e difusão da sua aplicação como um método básico para o controlo da qualidade (Locati et al, 1996).

Os resultados obtidos através da técnica utilizada para a determinação do índice de fluidez possibilitam estimar a viscosidade no estado fundido de poliolefinas, indicando a técnica de processamento mais apropriada para o mesmo (Cáceres e Canevarolo, 2006).

O índice de fluidez é considerado uma propriedade fundamental do polímero. É um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material no estado fundido, a uma dada temperatura e a uma dada tensão de corte¹⁰ especificada pelas condições operacionais da medição (Rocha et al, 1994).

¹⁰ A tensão de corte é a força necessária que possibilita rasgar ou quebrar um dado material.

Por ser mundialmente utilizada na indústria de polímeros, é provável que a medição do índice de fluidez se mantenha ao longo do tempo como uma técnica extremamente útil para o controlo e garantia da qualidade, uma vez que possibilita a rápida caracterização dos materiais, especialmente a verificação da qualidade do material e a avaliação da capacidade de processamento (Rides et al, 2009).

A falta de rastreabilidade¹¹ e de padrões de referência para a medição do índice de fluidez torna difícil garantir a exactidão das medições por parte dos laboratórios de controlo da qualidade. Uma das hipóteses para a resolução deste problema passa pela organização de ensaios de colaboração destinados à comparação dos resultados entre os laboratórios, a fim de se obterem valores consensuais que possam servir como padrão para um dado parâmetro. Os programas interlaboratoriais são ferramentas estatísticas utilizadas para comparar os resultados dos diferentes laboratórios para o mesmo material, de forma a determinar a exactidão de um método padrão de medição, para avaliar o desempenho do laboratório e atribuir valores aos materiais. É incorrecto avaliar os desempenhos laboratoriais com base em amostras de desconhecida homogeneidade e qualidade, uma vez que só perante a correcta identificação e caracterização das amostras se poderá proceder às referidas comparações (Rosa et al, 2007).

2.2.4. Importância do índice de fluidez para a caracterização das propriedades do polietileno

Para o fabrico de um produto polimérico, o único parâmetro do fluxo ao qual o operador tem acesso imediato é o índice de fluidez. A possibilidade de fabricar polímeros diferindo entre si em termos de índice de fluidez, permite aos produtores prepararem diferentes tipos de polímeros adequados a campos de aplicação específicos (Shenoy e Saini, 1986a). Durante a produção de polímeros, a qualidade do material pode ser monitorizada pela temperatura da reacção, pela temperatura de activação do catalisador, pela pressão da reacção, etc. Estes importantes parâmetros apresentam uma relação com o índice de fluidez do polímero resultante e, portanto, podem ser facilmente ajustados de forma a obter-se uma dada categoria específica do polímero através da medição do índice de fluidez. A especificação da categoria do polímero inclui propriedades estruturais fundamentais, tais como o peso molecular, a distribuição do peso molecular, as ramificações, a temperatura de transição vítrea¹², etc., as quais também se relacionam eficazmente com o índice de fluidez (Shenoy e Saini, 1986b).

¹¹ Capacidade para acompanhar o percurso de um “produto”, desde a matéria-prima ao produto final.

¹² Temperatura à qual os polímeros sofrem uma transição de um estado de baixa mobilidade para um estado de alta mobilidade das cadeias (Atkins e Paula, 2004).

Da mesma forma, as características reológicas de um polímero, tais como a “*zero shear viscosity*”¹³, a relação entre a tensão de corte e a viscosidade ou a elasticidade, a dilatação do polímero, etc., podem ser todas determinadas simplesmente através do índice de fluidez (Shenoy e Saini, 1986a).

Propriedades importantes dos produtos, nomeadamente, a resistência à tracção¹⁴ ou à flexão¹⁵, ao corte ou mesmo ao impacto, bem como a tenacidade¹⁶ e o alongamento máximo são relacionados com o índice de fluidez (Shenoy e Saini, 1986b).

Desta forma, demonstra-se que o índice de fluidez não pode ser apenas considerado como um mero parâmetro reológico de controlo da qualidade, pois não só apresenta uma elevada versatilidade na sua utilização, como se correlaciona eficazmente com um número de parâmetros fundamentais envolvidos nas várias etapas de produção de um polímero (Shenoy e Saini, 1986b).

No anexo A encontram-se algumas das funções que caracterizam a relação do índice de fluidez com características atrás mencionadas, de forma a possibilitar uma melhor compreensão das mesmas.

2.2.5. Instrumento de medição do índice de fluidez

O instrumento utilizado para a medição do índice de fluidez é conhecido por plastómetro. Desde a sua concepção, este instrumento permaneceu substancialmente inalterado durante muitos anos e somente à cerca de pouco mais de três décadas foram introduzidas algumas modificações, nomeadamente, a aplicação de um sistema de corte automático e um sistema de célula fotoelétrica que permite seguir o deslocamento do êmbolo. Porém, enquanto o corte automático foi apenas uma melhoria instrumental, a introdução da célula fotoelétrica apresentou um enorme impacto sob a forma como a medição era realizada, já que possibilitou a transformação de uma medição em massa, numa medição em volume (Smith, 2001). Desde há cerca de duas décadas para cá que inúmeras melhorias foram adicionadas ao plastómetro, sobretudo a nível da automatização de todo o instrumento, convertendo-o de um mero instrumento de controlo da qualidade num potente sistema instrumental de análise (Locati et al, 1996).

¹³ Por “zero shear viscosity” entenda-se a viscosidade limite a uma baixa tensão de corte, ou seja, a viscosidade que um dado produto irá adquirir, quando se encontrar em repouso e sem perturbações (Rheology School).

¹⁴ É a resistência máxima de um material quando submetido a uma força.

¹⁵ A resistência à flexão representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a dobramento, e aplica-se aos materiais rígidos, ou seja, aqueles que não vergam excessivamente sob a acção de uma carga (ISO 1209-2:2007)

¹⁶ Diz respeito à forma ou facilidade com que um corpo se quebra ou se dobra.

2.2.6. Parâmetros influenciadores dos resultados na medição do índice de fluidez

A exacta medição do índice de fluidez exige um controlo rigoroso de todas as possíveis variáveis, e o ensaio, apesar de simples, deve ser realizado com elevada atenção (Shenoy e Saini, 1986a). A medição deve ser efectuada estritamente sob as condições especificadas em algumas normas – ASTM ou ISO (Shenoy e Saini, 1986b).

Analisando a variedade de equipamentos fornecidos, o recurso prático mais importante é o controlo estável de forma exacta e precisa da temperatura. O equipamento de medição do índice de fluidez deve dispor de meios para uma rápida e estável recuperação de calor na eventualidade de descidas bruscas na temperatura ambiente (Smith, 2001).

A possibilidade de obter um elevado número de valores possibilita a criação de uma base de dados para uma avaliação estatística, calculada automaticamente pelo computador associado ao equipamento. Esta avaliação irá indicar o índice de fluidez médio e o desvio padrão, bem como a tensão de corte e a viscosidade. Uma das vantagens de se obter uma série de medições é o facto de tornar fácil a detecção de valores aberrantes causados, por exemplo, pela formação de bolhas de ar, resultantes de uma incorrecta preparação do material (Smith, 2001). Esta incorrecta preparação do material pode ser evitada, se durante a introdução da amostra no cilindro do equipamento, o acondicionamento for uniforme e se evitar a presença de ar no seu interior (Shenoy e Saini, 1986b). De qualquer modo, estas manifestações podem ser excluídas quando são realizadas múltiplas medições, caso contrário, são incluídas nos cálculos e influenciam o resultado global (Smith, 2001).

Antes da realização de um ensaio é necessário proceder-se à compactação do material, a qual pode ser realizada manualmente, caso se esteja a manusear um equipamento mais simples, ou ser realizada de forma automática e consistente, no caso de se estar a utilizar um equipamento mais complexo. Uma força de compactação constante é essencial para obter uma boa repetibilidade nos resultados do ensaio, particularmente quando estão envolvidos materiais com um baixo índice de fluidez, nomeadamente, com um índice de fluidez na ordem dos 0,2 g/10 minutos (Smith, 2001), daí que, atrasos entre a compactação e o acondicionamento da amostra devam ser reduzidos ao mínimo (Shenoy e Saini, 1986b).

O início do ensaio, adiado por alguns minutos, com o intuito de permitir que o material a ser extrudido atinja a temperatura do ensaio, depende do comportamento humano no caso de se utilizar um equipamento simples e é, portanto, variável de operador para operador, mas controlável caso se utilize um equipamento mais complexo (Smith, 2001).

A limpeza do equipamento deve ser tida em consideração a fim de se obterem os melhores resultados possíveis. O cilindro e o êmbolo devem ser limpos, enquanto quentes, com pequenos pedaços de pano. A fieira pode ser limpa por meio de uma haste de cobre, broca de alta velocidade, haste de madeira bem ajustada ou através da utilização do calibre passa/não

passa, o qual, além de garantir a limpeza da fieira, garante que após cada determinação do índice de fluidez, o diâmetro interno da fieira permanece inalterável, ou seja, as dimensões internas da fieira continuam dentro das admissíveis nas normas. Não devem ser utilizados produtos abrasivos ou susceptíveis de danificar a superfície ou as dimensões do cilindro, êmbolo ou da fieira. Nos ensaios com poliolefinas, não se devem utilizar materiais que contenham cobre, porque os resíduos daí resultantes podem acelerar não só a degradação do polímero a ser ensaiado, como inclusive influenciar ensaios posteriores. Caso sejam utilizados solventes para limpar o cilindro, deve assegurar-se que a influência que os mesmos possam ter na determinação a efectuar seja negligível (NP EN ISO 1133:2007).

Para polímeros instáveis na presença de oxigénio e humidade, o equipamento de medição do índice de fluidez deve ser apropriadamente modificado de forma a possibilitar a realização de uma purga com azoto seco (Shenoy e Saini, 1986b).

No caso de dois polímeros semelhantes que apresentem valores idênticos de índice de fluidez, mas com inúmeras diferenças noutras propriedades, a carga a ser aplicada deve ser alterada até que os valores do índice de fluidez sejam significativamente diferentes (Shenoy e Saini, 1986b).

2.3. Incerteza da Medição

É compreensível que se pretende eliminar, ou pelo menos reduzir, a incerteza das medições. Mas, na realidade, o que significa incerteza? A palavra “incerteza” significa dúvida, e portanto, no seu sentido mais lato, a “incerteza da medição” significa a dúvida existente sobre a exactidão do resultado de uma dada medição (JCGM 100:2008).

No entanto, na ciência e na tecnologia a incerteza apresenta um significado mais limitado, criado pela necessidade de medições exactas. A medição exacta, que implica a existência de padrões de medição e a avaliação de incertezas num processo de medição é essencial para todas as áreas da ciência e da tecnologia. O ramo da ciência preocupado com a manutenção e com o aumento da exactidão da medição, em qualquer campo, é conhecido como metrologia. A metrologia inclui a identificação, análise e minimização dos erros e, o cálculo e a expressão das incertezas resultantes (Kirkup e Frenkel, 2006).

2.3.1. Definição de incerteza

O que é afinal a incerteza da medição? A incerteza da medição diz-nos algo acerca da qualidade da medição. É a dúvida que existe acerca do resultado de uma qualquer medição (Bell, 2001). De acordo com (Eurachem, 2000), a incerteza da medição:

“A parameter associated with the result of a measurement that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand”,

isto é, a incerteza da medição é um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem com razoabilidade ser atribuídos à mensuranda¹⁷.

2.3.2. Fontes de incerteza

São muitos os aspectos que podem limitar uma medição. As falhas numa medição podem ser intuitivamente detectáveis ou encontrarem-se camufladas. Devido às medições nunca serem realizadas sob perfeitas condições, as incertezas podem surgir devido aos seguintes factores (Bell, 2001; JCGM 100:2008):

- Definição incompleta da mensuranda;
- Realização imperfeita da definição da mensuranda;
- Amostra não representativa – a amostra que é medida pode não representar a mensuranda definida;
- Conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais sobre a medição ou uma medição imperfeita das condições ambientais (temperatura, pressão atmosférica e humidade, entre outras);
- Sensibilidade e competências do operador, como por exemplo, tendências pessoais na leitura de instrumentos analógicos;
- Instrumentos de medição – os instrumentos podem apresentar erros¹⁸, onde se incluem as tendências, alterações devidas ao envelhecimento, desgaste, limitações de cálculo, incertezas, arredondamentos e outros erros associados ao método de cálculo e programas utilizados (software);
- Processo de medição – A medição poderá ser por si, difícil de realizar ou, envolver factores cuja influência é difícil de quantificar;

¹⁷ De acordo com (JCGM 200:2008), sempre que seja feita referência à expressão mensuranda, poder-se-ia igualmente referir como mensurando. Por mensuranda entenda-se a grandeza que se pretende medir.

¹⁸ É a diferença entre o resultado e o valor da mensuranda considerado como verdadeiro.

- Valores não exactos dos padrões de medição e materiais de referência;
- Valores não exactos de constantes e de outros parâmetros obtidos através de fontes externas e utilizados no algoritmo de redução de dados;
- Aproximações e suposições incorporadas no método de medição e no procedimento;
- Variações nas observações repetidas da mensuranda sob condições aparentemente idênticas.

2.3.3. Categorias da incerteza

As diferentes categorias da incerteza não variam na sua essência, mas são atribuídos nomes a fim de transmitir a noção de que elas são avaliadas de forma diferente (Kirkup e Frenkel, 2006).

Assim, e de acordo com (JCGM 100:2008), por incertezas do tipo A entenda-se:

“method of evaluation of uncertainty by the statistical analysis of series of observations”,

isto é, um método de avaliação da incerteza através da análise estatística de uma série de observações.

Numa situação comum, uma sequência de medições repetidas com valores ligeiramente diferentes devido aos erros aleatórios¹⁹, é analisada através do cálculo da média e, em seguida, considerando as diferenças individuais para a média. A dispersão dessas diferenças individuais é uma indicação aproximada da incerteza da medição: quanto maior a dispersão, mais incerta é a medição. O cálculo da média, obtido através da soma dos valores e dividindo esta soma pelo número total de valores, é talvez o exemplo mais simples de análise estatística. A dispersão em torno da média contribui com uma incerteza do tipo A para a incerteza da média (Kirkup e Frenkel, 2006).

Também de acordo com (JCGM 100:2008), por incertezas do tipo B entenda-se:

“method of evaluation of uncertainty by means other than the statistical analysis of series of observations”,

¹⁹ Erros que variam devido à variabilidade das medições, mesmo que sejam aplicadas as mesmas condições

isto é, um método de avaliação da incerteza por outros métodos para além da análise estatística de uma série de observações.

Uma incerteza do tipo B pode ser determinada pela procura de informação específica sobre uma mensuranda, tal como a informação disponível num certificado de calibração ou numa base de dados. Quando a informação específica consiste num certificado de calibração de um instrumento, o valor da mensuranda é indicado no certificado (designado por valor calibrado). O certificado de calibração também inclui a estimativa da incerteza no valor da mensuranda. O valor calibrado indica o erro sistemático²⁰ que existiria se o erro “não fosse corrigido”, e a obtenção desta informação é o principal objectivo para se calibrar um instrumento. A incerteza da grandeza calibrada é sempre do tipo B (Kirkup e Frenkel, 2006).

2.3.4. Tipos de erros que afectam a incerteza

É importante distinguir entre erro e incerteza. Por erro entende-se a diferença entre um resultado individual e o valor considerado como verdadeiro da mensuranda. Como tal, o erro é um valor único. A incerteza, por outro lado, toma a forma de uma gama de valores e, se avaliada para um procedimento analítico e para um dado tipo de amostra, pode aplicar-se a todas as determinações descritas dessa forma (Eurachem, 2000).

As duas classes de erros que interferem directamente com a incerteza são os erros aleatórios e os erros sistemáticos.

De acordo com (JCGM 100:2008), um erro aleatório é:

“result of a measurement minus the mean that would result from an infinite number of measurements of the same measurand carried out under repeatability conditions”,

isto é, o resultado de uma medição menos a média que resultaria de um número infinito de medições da mesma mensuranda sob condições de repetibilidade²¹.

E um erro sistemático, de acordo com (JCGM 100:2008), é:

“mean that would result from an infinite number of measurements of the same measurand carried out under repeatability conditions minus a true value of the measurand”,

²⁰ Erro que permanece constante quando a medição é repetida sobre as mesmas condições.

²¹ É a confirmação de um resultado a partir da repetição da experiência, com o mesmo operador, instalação ou período temporal, de forma a garantir a repetição dos resultados (Burdick et al, 2005).

isto é, a média que resultaria de um número infinito de medições da mesma mensuranda sob condições de repetibilidade menos o valor da mensuranda considerado como verdadeiro.

A distinção entre erros aleatórios e sistemáticos é compreendida de melhor forma, considerando a noção de “repetir a medição sobre as mesmas condições” ou tão perto quanto conseguirmos arranjar tais condições. Por “condições inalteráveis” considera-se uma mensuranda bem definida, um ambiente altamente controlado e o mesmo instrumento de medição. Sempre que se repetir a medição desta forma, iremos obter um valor diferente. A razão para esta falta de repetibilidade perfeita é que o instrumento utilizado ou a mensuranda, ou ambos, serão afectados por alterações ambientais pequenas e incontroláveis ou na própria mensuranda em si. Tais alterações podem ser devidas a interferências eléctricas, vibrações mecânicas, alterações da temperatura, entre outras. Portanto, ao realizar-se a medição 10 vezes, é provável obter 10 valores que, apesar de próximos, variam numa pequena quantidade. Os erros variam, caso contrário não se verificaria nenhuma variação nos valores. Erros que variam, devido à variabilidade das medições, mesmo sobre o que se considera dentro das mesmas condições, são designados por erros aleatórios. Em suma, os erros aleatórios resultam da incapacidade em se controlar totalmente quer o ambiente quer a mensuranda (Kirkup e Frenkel, 2006).

A realização de uma sequência razoável de medições estáveis é considerada uma maneira possível através da qual se pode obter o valor considerado como verdadeiro de uma mensuranda. São realizadas tantas medições quanto possíveis, sobre as mesmas condições, e calculada a sua média. Ao calcular-se a média, os erros aleatórios tendem a anular-se, o que produzirá um erro, que pode-se afirmar com elevada confiança, muito próximo de zero, desde que exista um número elevado de medições. A realização de muitas medições é, em geral, preferível do que realizar apenas algumas, desde que o tempo e os recursos o permitam. No entanto, muitas vezes é inútil a realização de várias medições para se verificar o valor considerado como verdadeiro da mensuranda. A razão é a provável existência de um outro tipo de erro: o erro sistemático (Kirkup e Frenkel, 2006).

Durante qualquer medição, haverá provavelmente um erro que permanece constante quando a medição é repetida sobre as mesmas condições. Ao contrário dos erros aleatórios, os erros sistemáticos não podem ser reduzidos pela repetição das medições (Kirkup e Frenkel, 2006).

Um erro sistemático pode ser revelado por um de dois métodos gerais. Por um lado pode-se procurar informação recolhida previamente dos instrumentos utilizados na medição. Esta informação pode assumir a forma de especificações de um fabricante ou fornecedor, localizar-se nas tabelas das constantes físicas dos materiais e, em medições previamente

documentadas após análise com dispositivos de maior exactidão. Qualquer discrepância entre esta informação específica e o resultado da medição em causa sugere a existência de um erro sistemático. O outro método de identificação de um erro sistemático é através da alteração das condições experimentais. A mudança pode ser intencional, de forma a se descobrir qualquer erro sistemático, ou pode ocorrer por outras razões, sendo o erro sistemático descoberto “por acidente” como resultado da mudança. A alteração também pode ocorrer como um processo lento, natural, gerando um erro sistemático crescente e significativo, o qual, no entanto, permanece insuspeito por um período prolongado (Kirkup e Frenkel, 2006).

A origem dos erros sistemáticos é devida a três componentes da medição: o método de medição, o instrumento de medição e o operador. Correspondentemente, são habitualmente designados por erros sistemáticos metodológicos, instrumentais ou pessoais. Os erros sistemáticos metodológicos resultam de imperfeições do método de medição e da exactidão limitada das fórmulas utilizadas para descrever os fenómenos em que a medição se baseia. Os erros sistemáticos instrumentais são erros resultantes de imperfeições do instrumento de medição. A calibração imprecisa do instrumento ou a deslocação da amplitude do instrumento acima ou abaixo do ponto ideal de ajuste são exemplos concretos deste tipo de erro. Os erros sistemáticos pessoais são erros oriundos das características individuais do operador (Rabinovich, 2005).

A eliminação/minimização dos erros sistemáticos pode ser efectuada de diversas formas. Uma correcta construção do processo de medição, uma correcta selecção do sistema de medição, a calibração do instrumento de medição bem como a formação do operador são alguns dos principais exemplos (Rabinovich, 2005).

Para a detecção dos dois tipos de erros é igualmente favorável a realização de ensaios interlaboratoriais, pois através da comparação de resultados provenientes de outros laboratórios mediante as mesmas condições de medição, é possível detectar a ocorrência de erros aleatórios e de erros sistemáticos. Uma outra forma de detecção é através da realização de ensaios de reprodutibilidade²², recorrendo a vários operadores do mesmo laboratório.

2.3.5. Princípios de estimativa de erros e incertezas na medição

As medições são consideradas metrologicamente melhores quanto menor for a sua incerteza. No entanto, as medições devem também ser reprodutíveis, caso contrário, perdem o seu carácter objectivo e, portanto, deixam de fazer sentido. A estimativa correcta da incerteza da

²² É a confirmação de um resultado a partir da repetição de uma experiência por diferentes operadores, utilizando não só diferentes amostragens como também diferentes equipamentos (Burdick et al, 2005).

medição permite comparar o resultado obtido por um operador com os resultados obtidos por outros operadores (Rabinovich, 2005).

A validade do valor da incerteza calculada para cada resultado da medição é baseada na validade das estimativas dos erros dessa medição. Portanto, deve ter-se em atenção a boa prática de estimativa dos erros da medição, uma vez que o erro da medição caracteriza a incerteza do resultado de uma medição, bem como a propagação da incerteza e a não reprodutibilidade da medição. Por esta razão, a estimativa do erro pode não ser exacta, e nem é necessário que o seja. Mas a sua incerteza, se assim se puder dizer, deve ser ponderada por sobreestimação e não por subestimação. De acordo com este princípio, é preferível majorar um erro do que subestimá-lo. No primeiro caso, a sobreestimação reduz a qualidade da medição, uma vez que a amplitude do erro em causa se torna maior, enquanto no segundo caso, toda a medição pode ser considerada sem efeito, pelo facto de o resultado obtido poder ultrapassar o valor previamente determinado de tolerância estimada. De qualquer das formas a sobreestimação deve ser mínima, para que a qualidade da medição não seja colocada em causa (Rabinovich, 2005).

2.3.6. Métodos de cálculo de incerteza

Existem vários métodos para o cálculo da incerteza da medição e esses muitas vezes apresentam um grau de dificuldade que pode requerer, por parte do laboratório, pessoal com adequados conhecimentos de estatística (Jornada e Caten, 2007). O método mais usual é o que vem referido no Guia para a Expressão da Incerteza na Medição, conhecido por método GUM (JCGM 100:2008). Em situações onde não é possível a aplicação deste, outros métodos poderão ser utilizados, nomeadamente, o Método de Monte Carlo (JCGM 101:2008), entre outros (JCGM 104:2009). No presente estudo, foi adoptado o método GUM, uma vez que é o mais difundido e universalmente reconhecido.

O GUM foi elaborado no sentido de promover a completa informação sobre como os registos da incerteza são efectuados e, fornecer uma base para a comparação internacional dos resultados da medição (JCGM 100:2008). O seu princípio consiste em demonstrar que a incerteza global do ensaio ou calibração incorpora diversas fontes de incerteza, que resultam de efeitos sistemáticos e aleatórios, propiciando, assim, a comparabilidade dos resultados de medições executadas por laboratórios distintos (Jornada e Caten, 2007).

A implantação do GUM parte da análise do modelo matemático da medição (equação da medição propriamente dita), o qual deve incluir todas as contribuições relevantes para o ensaio ou calibração. A incerteza global é então estimada pela lei da propagação das incertezas,

seguinte a identificação e a quantificação da incerteza individual dos factores de influência (Barwick e Ellison, 1998).

2.3.7. Abordagens / metodologias para a quantificação da incerteza da medição

A abordagem para o cálculo da incerteza da medição não se refere ao método de cálculo em si, mas sim, à estratégia utilizada para quantificar as fontes de incerteza relevantes para o ensaio ou calibração (Jornada e Caten, 2007).

Sob o ponto de vista prático, uma abordagem adequada é aquela que possibilita ao laboratório o cálculo da incerteza sem grandes esforços adicionais de obtenção das suas fontes (Sahuquillo e Rauret, 2006). Isso inclui a utilização dos dados de validação dos métodos e da garantia da qualidade e o uso de informações de ensaios de proficiência em que o laboratório tenha participado (Jornada e Caten, 2007).

As abordagens vulgarmente utilizadas na quantificação da incerteza da medição são as seguintes (OGC, 2007):

- Abordagem “passo a passo”, “componente a componente”, sub-analítica²³ ou, na linguagem inglesa, abordagem “*bottom-up*”;
- Abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial²⁴;
- Abordagem baseada em dados de validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente interlaboratorial ou mediante abordagem supra analítica.

No presente estudo, a abordagem utilizada foi a abordagem “passo a passo”.

A abordagem “passo a passo”, também conhecida na literatura como abordagem de modelação, teórica, predictiva ou tradicional (Ramsey e Ellison, 2007), é aquela clássica proposta do método GUM, na qual cada fonte de incerteza é quantificada individualmente e os seus efeitos são então combinados, com uma expansão da série de Taylor, normalmente de primeira ordem (Eurachem, 2000). É frequentemente utilizada na área de calibração. Na área de ensaios, muitas vezes pode ser de difícil implementação uma vez que as medições envolvem geralmente uma grande quantidade de factores de influência e quantificá-los individualmente pode ser técnica ou economicamente inviável. A abordagem “passo a passo” requer um conhecimento detalhado da equação da medição, de forma que todos os factores de influência

²³ Por abordagem sub-analítica entende-se a abordagem relacionada com os detalhes, iniciando-se o estudo pelo pormenor com vista a se atingir o todo.

²⁴ Na abordagem supralaboratorial, ou abordagem “top-down”, o estudo é iniciado tendo em consideração uma visão ampla do processo, sendo os detalhes apenas estudados no final.

têm que se encontrar explícitos no modelo matemático e possam, assim, ser aplicados os métodos de cálculo de incerteza apropriados (Jornada e Caten, 2007).

Na figura seguinte encontra-se o esquema geral do processo utilizado para o cálculo da incerteza expandida.

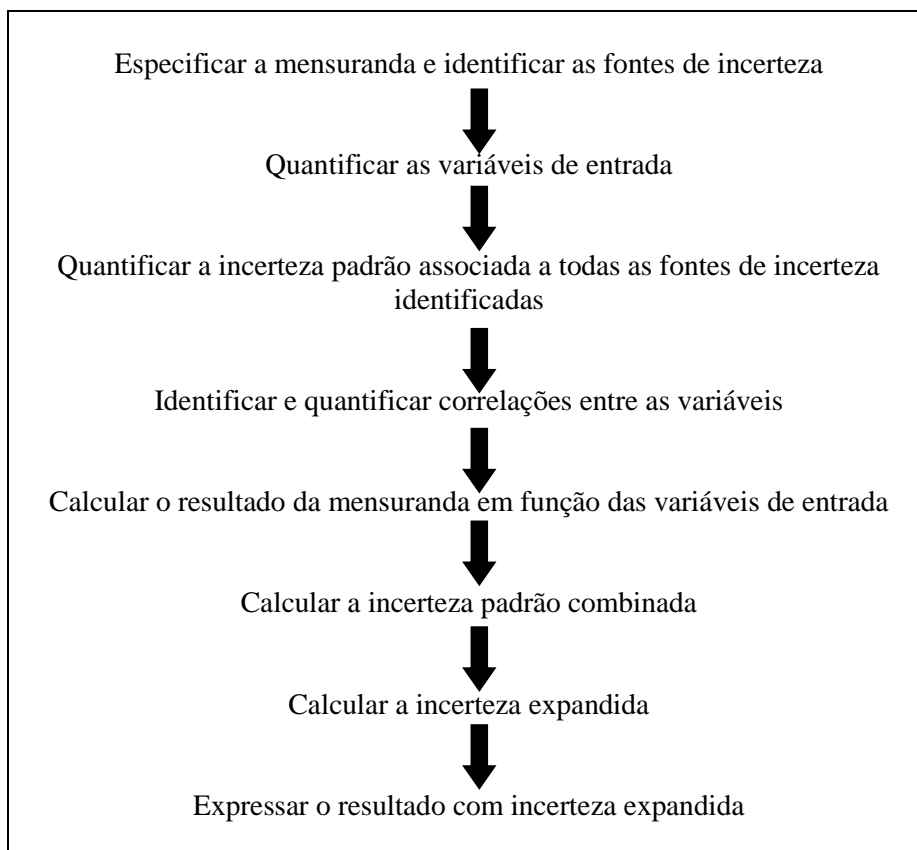


Figura 1 - Processo de estimativa da incerteza expandida

Descrição das várias “etapas” da abordagem “passo a passo”:

1ª Etapa: Especificar a mensuranda e identificar as fontes de incerteza

No contexto da estimativa da incerteza, a “especificação da mensuranda” requer tanto uma declaração clara e inequívoca do que se está a medir bem como uma expressão quantitativa que relacione o valor da mensuranda com os parâmetros dos quais ela depende. Estes parâmetros poderão ser outras mensurandas, quantidades que não sejam medidas directamente ou constantes (Eurachem, 2000). Assim, a mensuranda deve ser expressa através de uma equação matemática que a relacione com as diversas variáveis de entrada, assumindo a forma de uma função

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{Equação 5}$$

ou seja, o valor da mensuranda (y) depende das N variáveis de entrada (x_1, x_2, \dots, x_N). De seguida, procede-se com a identificação de todas as fontes de incerteza e, se necessário, deve-se alterar a expressão utilizada para calcular a mensuranda, de forma a incluir factores capazes de reflectir o impacto de todas as fontes de incerteza no valor medido. De forma a facilitar o processo de identificação e agrupamento das diversas fontes de incerteza, recomenda-se a construção dos chamados diagramas de “causa-efeito” (OGC, 2007).

2ª Etapa: Quantificar as variáveis de entrada

Determinar, para cada variável de entrada, o respectivo valor (OGC, 2007). Para tal, existem alguns métodos que podem ser utilizados, tais como (Eurachem, 2000):

- Proceder a uma variação experimental nas variáveis de entrada;
- Utilizar dados provenientes de certificados de medição e de calibração;
- Modelação a partir de princípios teóricos;
- Tomar decisões com base na experiência adquirida.

3ª Etapa: Quantificar a incerteza padrão associada a todas as fontes de incerteza identificadas

Existem duas formas de quantificar fontes de incerteza:

- Através da utilização de ferramentas estatísticas de forma a tratar os resultados dos ensaios experimentais (incertezas do tipo A). Quando um conjunto de várias leituras repetidas é tido em consideração, a média e o desvio padrão estimado, s , podem ser calculados para o conjunto. A partir deles, a incerteza padrão estimada, u , da média é calculada a partir de:

$$u = s / \sqrt{n} \quad \text{Equação 6}$$

em que n é o conjunto de medições do conjunto (Bell, 2001).

- Quantificar as fontes de incerteza por outros meios para além da análise estatística (incertezas do tipo B). Quando a informação é mais escassa, só será possível estimar

os limites superiores e inferiores da incerteza. Desta forma, terá de se assumir que o valor se encontra em qualquer lugar entre os limites, assumindo-se uma função de distribuição, que mais frequentemente toma a forma de triangular, rectangular e uniforme, entre outras. Por exemplo, a incerteza padrão para uma distribuição rectangular é obtida através de:

$$u = a/\sqrt{3} \quad \text{Equação 7}$$

em que a é o valor médio entre os limites superior e inferior (Bell, 2001).

As fontes de incerteza identificadas devem ser expressas sob a forma de uma incerteza padrão.

4ª Etapa: Identificar e quantificar correlações entre variáveis

Caso duas fontes de incerteza sejam afectadas pelo mesmo factor, como por exemplo, fontes de incerteza que sejam afectadas pela temperatura ambiente, a combinação destas fontes deve ter em consideração a anulação ou amplificação de efeitos produzidos pela acção de factores comuns. Nestes casos, estas fontes de incerteza não são independentes e dizem-se correlacionadas (OGC, 2007).

5ª Etapa: Calcular o resultado da mensuranda em função das variáveis de entrada

O resultado da mensuranda é obtido através da aplicação da equação 5.

6ª Etapa: Calcular a incerteza padrão combinada ($u_c(y)$)

Antes de se proceder à combinação, todas as contribuições da incerteza devem ser expressas como incertezas padrão, isto é, como desvios-padrão (Eurachem, 2000). No cálculo da incerteza combinada, poderão ser consideradas desprezáveis as componentes da incerteza que tenham uma dimensão inferior a 1/5 da fonte de incerteza mais elevada, se estas não existirem em número elevado. De seguida, é realizada uma descrição das regras de combinação de incertezas aplicáveis a variáveis de entrada independentes (OGC, 2007).

Regra 1: quando o cálculo da mensuranda envolve a adição e/ou subtração das variáveis de entrada (por exemplo, $y = p + q - r$) a incerteza combinada é calculada utilizando a seguinte equação:

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2} \quad \text{Equação 8}$$

Regra 2: quando o cálculo da mensuranda envolve a multiplicação e/ou divisão das variáveis de entrada (como por exemplo, $y = p \times q / r$) a incerteza padrão combinada é calculada utilizando a seguinte equação:

$$u_c(y) = y * \sqrt{[u(p)/p]^2 + [u(q)/q]^2 + [u(r)/r]^2} \quad \text{Equação 9}$$

Se o resultado do ensaio for calculado considerando a adição e/ou subtração de algumas variáveis de entrada e a multiplicação e/ou divisão de outras, na mesma expressão algébrica, e a mesma variável não surge mais que uma vez nesta expressão, a incerteza padrão combinada pode ser calculada considerando a combinação das regras atrás descritas (OGC, 2007).

As equações atrás fornecidas para o cálculo da incerteza padrão combinada apenas são consideradas correctas se as incertezas padrão não forem inter-relacionadas ou correlacionadas. Isto significa que é necessário averiguar se todas as contribuições da incerteza são independentes. Poderá um elevado erro numa das variáveis de entrada causar um erro significativo noutra? Poderá alguma influência externa, como por exemplo a temperatura, ter um efeito semelhante em vários aspectos da incerteza ao mesmo tempo, intuitivamente detectável ou de forma camuflada? Geralmente, os erros individuais são independentes. Mas se não forem, serão necessários cálculos complementares (Bell, 2001).

7º Etapa: Calcular a incerteza expandida

A incerteza expandida, representada por U, é uma medida da incerteza, dada para uma função de distribuição de probabilidade apropriada ao resultado (habitualmente distribuição normal), associada a um nível elevado de confiança (normalmente aproximadamente igual a 95% ou 99%). A incerteza expandida é igual à incerteza padrão combinada multiplicada por um coeficiente ou factor de expansão, usualmente situado entre 2 e 3, dependendo do número de observações ou dos graus de liberdade efectivos. Habitualmente é utilizado um factor de expansão igual a 2 ($k=2$) para converter uma incerteza padrão combinada, relativa a uma

distribuição normal, numa incerteza expandida associada a um nível de confiança aproximadamente igual a 95% (OGC, 2007).

8º Etapa: Expressar o resultado com incerteza expandida

Recomenda-se que a incerteza da medição seja apresentada, no máximo, com dois algarismos significativos, de forma a poder ser utilizada em cálculos subsequentes, procedendo-se no final a um arredondamento (OGC, 2007). Uma vez que existe sempre uma margem de dúvida acerca de qualquer medição, é essencial a utilização de dois parâmetros com vista a quantificar a incerteza. Um é o comprimento da margem, ou intervalo. O outro é o nível de confiança, o qual expressa o quanto seguros nos encontramos de que o valor considerado como verdadeiro se encontre dentro da margem (Bell, 2001). A melhor estimativa do resultado, y , deve ser expressa com um número de algarismos significativos igual ao utilizado na apresentação da incerteza (OGC, 2007).

2.3.8. Reportar a incerteza

A informação necessária para reportar o resultado de uma medição depende do fim a que se destina. Como princípios essenciais convém referir (Eurachem, 2000):

- Apresentar informação suficiente para permitir que o resultado seja reavaliado se houver dados ou informação adicional;
- É preferível errar devido ao fornecimento de informação a mais que a menos, muito embora o erro deva ser sempre minimizado.

Quando os detalhes de uma medição, incluindo a forma como a incerteza foi determinada, dependem de referências a documentação publicada, é imperativo que essa documentação seja mantida actualizada e consistente com os métodos em uso (Eurachem, 2000).

Um relatório completo do resultado de uma medição deve incluir ou fazer referência à documentação que contém, nomeadamente (Eurachem, 2000):

- Uma descrição com os métodos utilizados para o cálculo do resultado da medição, bem como a incerteza das observações experimentais e das variáveis de entrada;
- Os valores e fontes de todas as correcções e constantes utilizadas, tanto nos cálculos como na análise da incerteza;

- Uma lista de todos os componentes da incerteza com a documentação completa sobre como cada um foi avaliado.

Os dados e a análise devem ser apresentados de tal forma que os seus passos mais importantes possam ser facilmente seguidos e o cálculo do resultado repetido, caso seja necessário (Eurachem, 2000).

Quando é exigido um relatório detalhado que inclua os valores de entrada intermédios o relatório deve (Eurachem, 2000):

- Fornecer o valor de cada variável de entrada, a sua incerteza padrão e uma descrição da forma como cada um foi obtido;
- Fornecer a relação entre o resultado e cada variável de entrada, bem como todas as derivadas parciais, co-variâncias ou coeficientes de correlação utilizados para explicar o efeito da correlação;
- Indicar o número estimado de graus de liberdade para a incerteza padrão de cada variável de entrada;

Quando é exigido um relatório que inclua resultados de rotina é suficiente apresentar o valor relativo à incerteza expandida e o respectivo factor de expansão (Eurachem, 2000).

2.3.9. Redução da incerteza numa medição

Convém sempre lembrar que geralmente é tão importante minimizar as incertezas quanto é quantificá-las. Existem boas práticas que podem ajudar a reduzir as incertezas nas medições usualmente realizadas. Algumas recomendações encontram-se apresentadas de seguida (Bell, 2001):

- Calibrar os instrumentos de medição (ou tê-los previamente calibrados) e realizar as correcções associadas aos desvios que são fornecidas no certificado;
- Realizar correcções para compensar outros erros conhecidos;
- Realizar as medições com base nas normas – utilizando calibrações que podem ser rastreadas a padrões através de uma cadeia ininterrupta de medições. A rastreabilidade das medições é de maior confiança quando é garantida através da acreditação das medições;

- Escolher os instrumentos de medição com a menor incerteza e recorrer aos laboratórios metrológicos que garantam as melhores condições, tais como, maior exactidão;
- Verificar as medições através da sua repetição, sempre que possível;
- Verificar e validar os cálculos;
- Utilizar uma estimativa da incerteza para identificar as piores incertezas;
- Estar ciente que numa cadeia sucessiva de calibrações, a incerteza aumenta a cada passo da cadeia, devido ao efeito de propagação.

2.3.10. Outras boas práticas de medição

Além de todos os cuidados a ter em consideração quando se reportam os resultados de uma medição ou quando se pretende reduzir a incerteza da medição, existem outras boas práticas reconhecidas nas medições, tais como (Bell, 2001):

- Seguir as instruções do fabricante para a utilização e manutenção dos equipamentos;
- Utilizar uma equipa qualificada com proficiência²⁵ nas medições;
- Verificar ou validar o software, para assegurar o seu correcto funcionamento;
- Utilizar o arredondamento de forma correcta quando se procede aos cálculos;
- Manter registos claros e legíveis das medições e dos cálculos. Anotar as leituras na altura em que são realizadas. Anotar qualquer informação complementar que seja relevante. Se as medições passadas forem colocadas em causa, estes registos podem ser muito úteis.

²⁵ Conhecimento perfeito, capacidade, mestria

3. Metodologia

No presente capítulo abordar-se-á o procedimento a executar para a determinação do índice de fluidez, quer se efectue uma medição em massa ou em volume, uma vez que a diferença entre ambas reside num pequeno passo, que será explicado adiante. Ao longo do referido procedimento encontrar-se-ão figuras exemplificativas de todos os materiais utilizados, equipamentos acessórios ao plastómetro e polímero utilizado.

3.1. Procedimento Experimental

O procedimento para a execução de um ensaio experimental relativo ao índice de fluidez em massa ou em volume é deveras semelhante, necessitando o operador de seguir uma simples série de etapas para a sua execução, as quais se encontram apresentadas de seguida:

Pré-aquecimento do equipamento:

O operador deverá inicialmente seleccionar a temperatura de trabalho pretendida, e após o arranque do equipamento (figura 2), deverá aguardar algum tempo até que a temperatura estabilize, período este de aproximadamente 15 a 20 minutos. Caso a fieira a utilizar (figura 3) não seja a que se encontra no equipamento, esta deverá ser introduzida antes do pré-aquecimento, no qual já se deverá encontrar a massa estabilizadora (figura 4).



Figura 2 - Plastómetro de extrusão, marca CEAST



Figura 3 - Feira



Figura 4 - Massa estabilizadora

Seleccção das condições de operação:

Após estabilização do equipamento à temperatura pretendida, o operador deverá colocar no mesmo a carga escolhida para a realização do ensaio (figura 5). De seguida, deverá seleccionar o comprimento da medição, tipo de corte e número de provetes pretendidos.



Figura 5 - Carga

Seleccção da massa da amostra e carregamento do cilindro:

Introduzir no cilindro a massa da amostra a analisar (figura 6). Durante o carregamento, o qual deverá ser efectuado de forma faseada, comprimir a amostra exercendo uma pressão manual com o auxílio da haste de carregamento (figura 7). Completar a introdução da amostra em menos de 1 minuto, colocando imediatamente o êmbolo (figura 8) no interior do cilindro.



Figura 6 - Polietileno utilizado, cerca de 2,2g por amostra (a ficha técnica do produto encontra-se no anexo B)



Figura 7 - Haste de carregamento



Figura 8 - Êmbolo

Realização do ensaio:

Dar início ao ensaio. O ensaio inicia-se por um período de pré-aquecimento da amostra, com uma duração de 5 minutos. Após o pré-aquecimento, será obtido um primeiro extrudido, o qual será desprezado. De seguida, e consoante as condições de operação seleccionadas, recolher o(s) provete(s) extrudido(s), analisando-o(s) por forma a verificar a existência de imperfeições, que caso sejam encontradas, resultará na eliminação do(s) referido(s) provete(s) (a duração do ensaio não deverá ultrapassar os 25 minutos). Se o pretendido for uma medição do índice de fluidez em volume, o valor desejado encontrar-se-á já no equipamento, sendo lido directamente. Caso se pretenda uma medição do índice de fluidez em massa, o(s) provete(s) considerados válidos são deixados a arrefecer à temperatura ambiente, nomeadamente, 21°C, durante 10 minutos, após os quais serão pesados, por exemplo, numa balança analítica (figura 9), introduzindo-se o valor obtido no equipamento. Através da equação 4, o equipamento procederá ao respectivo cálculo, obtendo-se assim o valor medido em termos mássicos.



Figura 9 - Balança analítica marca Mettler (0-40 g / 0,01mg; 40-200 g / 0,1 mg)

Limpeza do equipamento:

É fundamental que o cilindro, o êmbolo e a fieira sejam devidamente limpos, de forma a prevenir contaminações das amostras futuras. Para a limpeza do cilindro utilizar a haste de carregamento envolta num pano de algodão. O êmbolo será igualmente limpo com um pano de algodão. A limpeza da fieira será efectuada com uma haste de metal no interior (figura 10) e com uma lâmina de bisturi no exterior (figura 11). Pode-se utilizar igualmente para a limpeza da fieira, o calibre passa/não passa (figura 12), o qual também servirá para garantir que as dimensões internas da fieira continuam dentro das previstas nas normas.



Figura 10 - Haste de metal



Figura 11 - Lâmina de bisturi



Figura 12 - Calibre passa/não passa

No anexo C encontrar-se-á uma descrição detalhada do procedimento adoptado, bem como os cuidados a ter na sua aplicação.

4. Resultados e Discussão

4.1. Avaliação da influência de diversas grandezas e parâmetros de ensaio no índice de fluidez

O ponto de partida do presente trabalho incidiu na identificação dos parâmetros que poderão influenciar a determinação do índice de fluidez, tendo sido seleccionados os seguintes parâmetros, com base na revisão bibliográfica efectuada:

- Temperatura do plastómetro – parâmetro A
- Peso de carga – parâmetro B
- Diâmetro da fieira – parâmetro C
- Comprimento da medição – parâmetro D
- Tipo de corte – parâmetro E
- Número de provetes – parâmetro F

Após selecção dos parâmetros atrás descritos, foi testada a influência dos mesmos. Para atingir este objectivo, optou-se pela realização de um desenho de experiências²⁶, através do qual podem-se determinar quais as variáveis do processo que mais influenciam o seu desempenho.

O desenho de experiências permite ao experimentador compreender o processo e determinar a forma como os vários factores²⁷ afectam a resposta²⁸. Envolve o planeamento das experiências, a recolha e análise dos dados por métodos estatísticos, resultando da análise conclusões válidas e objectivas.

Quando existem vários factores que possam ter interesse numa determinada variável de resposta, a experimentação factorial²⁹ manifesta-se adequada. Num planeamento factorial completo experimentam-se todas as combinações dos níveis dos factores³⁰ em estudo, sendo investigados os efeitos³¹ dos diversos factores na resposta do processo.

O planeamento factorial é frequentemente utilizado em experiências que envolvem vários factores onde é necessário estudar o efeito conjunto³² dos factores na resposta. Entre as diversas hipóteses para o planeamento factorial, a mais importante é a de k factores, cada um

²⁶ Também conhecido por planeamento de experiências, é uma técnica utilizada para estudar e compreender o comportamento do processo ou sistema e aprofundar o conhecimento sobre o seu funcionamento.

²⁷ Variáveis independentes em estudo, as quais se pensa terem impacto na resposta.

²⁸ Variável dependente, ou característica da qualidade em estudo.

²⁹ Experimentação para a qual se selecciona um número fixo de níveis para os vários factores a estudar e se efectuam experiências com as várias combinações de níveis dos factores de forma a ver o efeito na resposta. Se o desenho factorial considera todas as combinações possíveis para os factores em estudo denomina-se de factorial completo.

³⁰ Níveis, grupos ou tratamentos, correspondem aos valores especificados para os factores. Os valores a utilizar na experimentação podem ser medidos numa escala qualitativa ou quantitativa.

³¹ O efeito de um factor corresponde à variação na resposta produzida pela variação dos níveis do factor em estudo.

³² O efeito conjunto dos factores traduz-se pelos efeitos principais dos factores e interações.

com apenas dois níveis (níveis baixo e alto). Uma réplica³³ completa de um planeamento deste género requer $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observações sendo designado por planeamento factorial 2^k (Montgomery e Runger, 2003).

O planeamento 2^k é particularmente útil nas fases iniciais de um trabalho de investigação onde diversos factores são prováveis de serem investigados. Este fornece o menor número de ensaios para os quais os k factores podem ser estudados num planeamento factorial completo. Devido a existirem apenas dois níveis para cada factor, terá que se assumir que a resposta será aproximadamente linear sobre o intervalo em que esses níveis são escolhidos (Montgomery e Runger, 2003).

À medida que o número de factores do desenho factorial 2^k aumenta, o número de experiências necessárias também aumenta rapidamente. Por exemplo, um factorial do tipo 2^5 requer 32 experiências. Neste factorial, dos 31 graus de liberdade³⁴ totais apenas 5 graus de liberdade dizem respeito aos efeitos principais, 10 graus de liberdade correspondem às interacções de dois factores e 16 graus de liberdade são utilizados para estimar interacções de ordem superior. Por norma, não existe muito interesse nestas interacções de ordem superior, sobretudo no início do estudo de um processo, logo, se pudermos assumir que algumas interacções de ordem superior são desprezáveis, então poder-se-á usar um planeamento factorial fraccionado³⁵ envolvendo um número inferior de experiências relativamente ao conjunto completo de 2^k , para obter informação dos efeitos principais e interacções de ordem mais baixa. A utilização bem sucedida de factoriais fraccionados baseia-se em três ideias chave, as quais poderão ser consultadas no anexo D.

Na prática é possível, em muitas situações, seleccionar uma fracção³⁶ do desenho factorial completo para que os efeitos principais e interacções de ordem mais baixa (como por exemplo interacções de ordem dois) estejam confundidos³⁷ apenas com interacções de ordem superior, as quais serão provavelmente desprezáveis. Surge assim desta forma o conceito de resolução do desenho factorial fraccionado³⁸. O conceito de resolução do desenho factorial fraccionado é muito útil de forma a poder classificar o fraccionado de acordo com o padrão dos efeitos confundidos que este produz. Os desenhos factoriais fraccionados de resolução III, IV e V são particularmente importantes e podem ser consultados no anexo D.

³³ Constitui a execução de n ensaios para cada condição experimental. A replicação exige que as experiências sejam efectuadas de uma forma aleatória.

³⁴ Correspondem ao número de comparações independentes que podem ser estabelecidas para o conjunto de observações, ou seja, ao número de observações que podem ser variadas independentemente umas das outras.

³⁵ Desenho experimental que consiste numa fracção do desenho factorial completo.

³⁶ É o conjunto de experiências seleccionadas relativamente ao factorial completo 2^k .

³⁷ Um efeito diz-se confundido ou mascarado se não puder ser separado de outro efeito

³⁸ Um desenho diz-se de resolução R se não existir nenhum efeito de p factores confundido com outro efeito contendo menos que $R - p$ factores

O planeamento dos ensaios foi dividido em três fases, sendo o índice de fluidez em massa a resposta medida em todas elas. Na primeira fase, procedeu-se ao estudo da variação do índice de fluidez, aplicando-se cinco dos factores atrás descritos, com o intuito de se verificar qual ou quais deles teriam um efeito significativo na fluidez do polímero. Nesta fase, o factor diâmetro da fieira não foi utilizado, uma vez que na altura da realização das experiências apenas se dispunha de uma fieira. A utilização de cinco factores e a utilização de uma réplica para cada experiência, motivou a utilização de um planeamento factorial fraccionado, do tipo 2^{k-1} . A segunda fase incidiu no estudo dos factores considerados significativos, no qual já se incluiu o factor diâmetro da fieira, uma vez que por esta altura o laboratório já dispunha de várias fieiras, tornando possível o seu estudo, pois muito embora não tivesse sido analisado na primeira fase, supunha-se de enorme importância. Para tal, aplicou-se um factorial completo. Na terceira e última fase do planeamento de experiências fixaram-se os factores considerados significativos nas fases anteriores, procedendo-se à variação dos factores considerados não significativos, de forma a verificar se o efeito destes não estaria escondido pela variação dos primeiros, tendo-se utilizado uma vez mais um factorial completo.

4.1.1. Aplicação de um desenho factorial fraccionado do tipo 2_v^{5-1} – Fase I

Nesta primeira fase, pretendeu-se averiguar qual ou quais os factores que apresentavam um efeito significativo na fluidez do polímero. Os factores utilizados são a temperatura (A), o peso de carga (B), o comprimento da medição (D), o tipo de corte (E) e o número de provetes (F), logo, k é igual a 5, uma vez que o número de factores escolhidos foi 5. O nível baixo (-) será considerado como o mais económico, enquanto o nível alto (+) será o menos económico. Convém referir que relativamente ao tipo de corte, “FCL” significa um corte inicial e um corte final, enquanto “MC” significa a aplicação de um corte a cada provete obtido.

Tabela 1 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Nível	Temperatura (°C) (A)	Peso de carga (kg) (B)	Comprimento da medição (mm) (D)	Tipo de corte (E)	Número de provetes (F)
Baixo (-)	190	2,16	6,35	FLC	1
Alto (+)	200	5,00	25,4	MC	10

A utilização de 5 factores origina a realização de 32 experiências, e uma vez que se pretende efectuar uma réplica, o total das experiências passa a ser de 64. Ora, para esta fase inicial considerou-se que 64 experiências seriam demasiadas, especialmente devido ao tempo necessário para a sua realização. Daí que se tenha optado pela utilização de um desenho factorial fraccionado, designado por 2^{k-1} , em que $k = 5$ corresponde ao total dos cinco factores e

“-1” traduz a existência de um gerador. A existência de um gerador implica a ocorrência de efeitos confundidos, tal como se poderá verificar através de uma análise à tabela 2. Desta forma, consideram-se então 2^{5-1} experiências, o que perfaz um total de 16 experiências, metade do factorial completo 2^5 .

Tabela 2 - Efeitos confundidos para o planeamento factorial fraccionado 2_{V}^{5-1} com $I = ABDEF$ – Fase I

Efeitos confundidos	
A = BDEF	BE = ADF
B = ADEF	DE = ABF
D = ABEF	ABD = EF
E = ABDF	ABE = DF
AB = DEF	ADE = BF
AD = BEF	BDE = AF
AE = BDF	ABDE = F
BD = AEF	I = ABDEF

Analisando a tabela 2, verifica-se que nenhum efeito principal ou interacção entre dois factores se encontra confundida ou mascarada com outro efeito principal ou outra interacção entre dois factores, mas, a interacção entre dois factores pode estar confundida com uma interacção entre três factores e um efeito principal estar confundido com uma interacção entre quatro factores. Daí estar-se perante uma resolução de tipo V, nomeadamente, 2_{V}^{5-1} .

Na tabela 3 encontram-se as 32 experiências realizadas, pois efectuou-se uma réplica, as quais foram reproduzidas de forma totalmente aleatória. As respostas obtidas para cada uma destas experiências são designadas por “ y_1 ” e “ y_2 ”, que representam os valores de índice de fluidez em massa obtidos. Por “ \bar{y} ” entenda-se a média do conjunto experiência e réplica associada.

Tabela 3 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planeamento factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase

I

Experiência	A	B	D	E	F	Índice de fluidez		
						y_1	y_2	\bar{y}
1	190	2,16	6,35	FLC	10	0,122	0,127	0,1245
2	200	2,16	6,35	FLC	1	0,144	0,144	0,1440
3	190	5,00	6,35	FLC	1	0,556	0,549	0,5525
4	200	5,00	6,35	FLC	10	0,630	0,639	0,6345
5	190	2,16	25,4	FLC	1	0,124	0,123	0,1235
6	200	2,16	25,4	FLC	10	0,140	0,139	0,1395
7	190	5,00	25,4	FLC	10	0,541	0,547	0,5440
8	200	5,00	25,4	FLC	1	0,635	0,631	0,6330
9	190	2,16	6,35	MC	1	0,127	0,127	0,1270
10	200	2,16	6,35	MC	10	0,141	0,146	0,1435
11	190	5,00	6,35	MC	10	0,544	0,550	0,5470
12	200	5,00	6,35	MC	1	0,622	0,638	0,6330
13	190	2,16	25,4	MC	10	0,121	0,122	0,1215
14	200	2,16	25,4	MC	1	0,140	0,137	0,1385
15	190	5,00	25,4	MC	1	0,549	0,550	0,5495
16	200	5,00	25,4	MC	10	0,630	0,633	0,6315

A análise de variância³⁹ vai ser utilizada como ferramenta para a análise estatística dos dados. O objectivo será o de testar a significância estatística dos efeitos dos factores e interacções sobre a resposta em análise.

A elaboração da análise de variância, inicia-se pelo cálculo das somas quadráticas⁴⁰, as quais são obtidas através de:

$$SS = \frac{(\text{contraste}^{41})^2}{n2^k} \quad \text{Equação 10}$$

As somas quadráticas podem ser relacionadas com os efeitos associados aos factores e às interacções entre os factores, utilizando-se para tal a seguinte expressão:

$$\text{efeito} = \frac{\text{contraste}}{n2^{k-1}} \quad \text{Equação 11}$$

³⁹ A análise de variância (ANOVA) constitui uma técnica poderosa para identificar a forma como cada factor contribui para o desvio do resultado relativamente à média, à quantidade de variação produzida pela variação dos níveis dos factores e à quantidade de variação devida ao erro aleatório. A ANOVA é utilizada para determinar a extensão pela qual os factores e interacções contribuem para a variação e testar a significância estatística dos efeitos factoriais.

⁴⁰ As somas quadráticas correspondem ao total das diferenças quadráticas relativamente a um valor estabelecido, normalmente a média.

⁴¹ O contraste corresponde à combinação linear dos níveis dos factores em estudo.

De seguida, são efectuados os cálculos para a determinação dos desvios quadráticos médios, utilizando-se para isso a seguinte expressão:

$$DQM = \frac{SS}{GL} \quad \text{Equação 12}$$

Por fim, são determinados os valores associados ao teste F^{42} , através da aplicação de um teste de hipóteses, os quais permitirão averiguar a significância estatística dos efeitos dos factores e interacções em análise, através da aplicação da seguinte expressão:

$$f_0 = \frac{DQM_i}{DQM_{erro}} \quad \text{Equação 13}$$

Os testes de hipóteses em causa são (Guimarães e Cabral, 1997):

H_0 : $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_I = \mu$, ou seja, não se averigua significância estatística dos efeitos dos factores e interacções em análise;

H_1 : *nem todos os μ_i são iguais*, ou seja, no mínimo, o efeito de um factor ou interacção em análise é estatisticamente significativo.

Tabela 4 - Análise de variância para o planeamento factorial fraccionado 2_v^{5-1} – ANOVA – Fase I

Fonte de variação	SS	GL	DQM	f_0
Efeitos principais				
A	0,0205	1	0,0205	1201,65
B	1,6745	1	1,6745	98136,26
D	0,0001	1	<0,0001	3,55
E	<0,0001	1	<0,0001	0,36
Interacções 2ª ordem				
AB	0,0089	1	0,0089	522,26
AD	<0,0001	1	<0,0001	0,06
AE	<0,0001	1	<0,0001	0,47
BD	<0,0001	1	<0,0001	0,73
BE	<0,0001	1	<0,0001	0,18
DE	<0,0001	1	<0,0001	0,59
Interacções 3ª ordem				
ABD	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001
ABE	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001
ADE	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001
BDE	<0,0001	1	<0,0001	<0,0001
Interacções 4ª ordem				
ABDE	<0,0001	1	<0,0001	1,05
Erro	0,0003	16	<0,0001	---
Total	1,7043	31	---	---

⁴² O teste F é a razão da variação não aleatória, isto é, a variação encontrada entre as médias das diferentes experiências em relação a uma média geral, e a variação não explicada ou aleatória, ou seja, a variação que ocorre entre as repetições de cada experiência.

Analisando os valores obtidos para f_0 é possível determinar quais os efeitos dos factores e interacções que no presente estudo são estatisticamente significativos. Uma vez que o nível de significância utilizado foi de 5% ($\alpha=0,05$), o valor crítico⁴³ para cada f_0 obtido é $f_{0,05;1;16} = 4,49$, isto é, qualquer valor de f_0 superior ao valor crítico será, à partida, considerado significativo. Perante estas condições verificam-se três casos, os efeitos dos factores A e B, respectivamente, temperatura do plastómetro e peso de carga e, o efeito da interacção AB, que diz respeito à interacção entre os dois factores atrás mencionados.

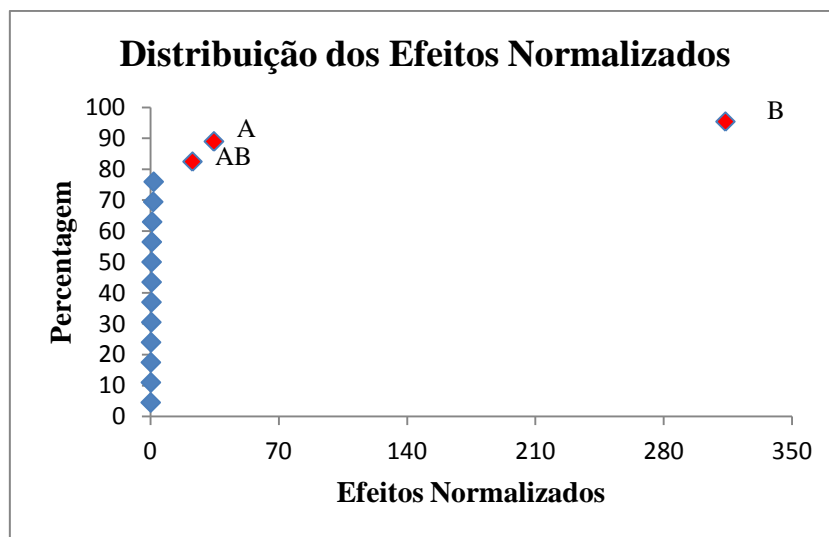


Figura 13 - Distribuição dos efeitos normalizados⁴⁴ para o desenho factorial fraccionado 2_V^{5-1} – Fase I

Da análise da figura 13 verifica-se que são os factores A e B, respectivamente, temperatura e peso de carga, bem como a interacção AB, interacção entre a temperatura e o peso de carga, que apresentam maior efeito, distinguindo-se daqueles que se encontram próximo da origem e seguem aproximadamente a distribuição normal.

De forma a melhorar a estimativa do erro, todos os efeitos considerados não significativos serão considerados como erro, isto é, os efeitos dos factores e interacções que se encontram sobre a recta próxima da origem e que seguem aproximadamente a distribuição normal serão associados ao erro, possibilitando desta forma a construção de uma nova tabela de análise de variância.

⁴³ O valor crítico é obtido consultando a tabela de probabilidades associadas à cauda direita de distribuições F_{GL1}, F_{GL2} , que pode ser consultada no anexo E.

⁴⁴ A forma de cálculo que possibilita a correcta distribuição dos efeitos normalizados encontra-se em anexo, nomeadamente, no anexo F.

Tabela 5 - Análise de variância relativa à melhoria da estimativa do erro para o planeamento factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Fonte de variação	SS	GL	DQM	f_0
Efeitos principais				
A	0,0205	1	0,0205	1270,81
B	1,6745	1	1,6745	103784,39
Interacção 2ª ordem				
AB	0,0089	1	0,0089	552,32
Erro	0,0005	28	<0,0001	---
Total	1,7043	31	---	---

A análise aos novos valores obtidos para f_0 permite verificar o significado estatístico dos efeitos e interacção em causa, uma vez que os valores obtidos para f_0 não só são superiores ao valor crítico (tal como já havia sido verificado), como igualmente são superiores aos valores obtidos anteriormente.

De forma a comprovar-se a análise atrás efectuada, ou seja, que os únicos efeitos significativos são os efeitos dos factores A e B e o efeito da interacção AB, será realizada uma nova análise de variância, na qual será incluído o factor D, comprimento da medição, por ter sido aquele que apresentou o valor de f_0 mais próximo de valor crítico.

Tabela 6 - Análise de variância relativa à comprovação dos efeitos significativos para o planeamento factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Fonte de variação	SS	GL	DQM	f_0
Efeitos principais				
A	0,0205	1	0,0205	1414,91
B	1,6745	1	1,6745	115553,10
D	0,0001	1	0,0001	4,18
Interacção 2ª ordem				
AB	0,0089	1	0,0089	614,95
Erro	0,0004	27	<0,0001	---
Total	1,7043	31	---	---

Analisando a tabela atrás, comprova-se que o efeito do factor D não é considerado significativo, visto o valor de f_0 obtido continuar a ser inferior ao valor crítico.

Uma vez que no presente estudo estamos perante a existência de um gerador, terá que se averiguar se os efeitos atrás mencionados são estatisticamente significativos ou, pelo contrário, se são os efeitos confundidos que merecem destaque. Através de uma análise à tabela 2 verifica-se que o factor A se encontra confundido com a interacção de 4ª ordem BDEF, o factor B com a interacção de 4ª ordem ADEF e a interacção de 2ª ordem AB com a interacção de 3ª ordem

DEF. Ora, uma vez que o efeito de um dado factor ou de uma interacção de ordem mais baixa apresentam maior significado quando comparados com interacções de ordem superior, verifica-se que são os efeitos dos factores A e B e da interacção AB, nomeadamente, temperatura, peso de carga e interacção entre a temperatura e o peso de carga que apresentam significado estatístico.

Nas figuras 14, 15 e 16 encontra-se a relação do índice de fluidez com os factores e interacção atrás apresentados.

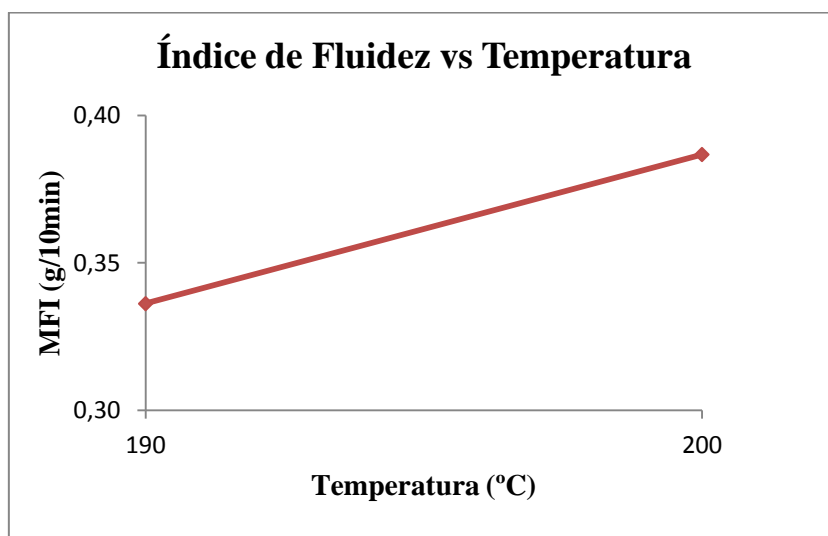


Figura 14 - Relação do índice de fluidez com a temperatura para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

A análise da figura 14 permite constatar a variação positiva no índice de fluidez produzida pela variação dos níveis da temperatura, nomeadamente, dos 190 °C para os 200 °C, ou seja, ocorre um aumento na fluidez do polímero quando a temperatura aumenta.

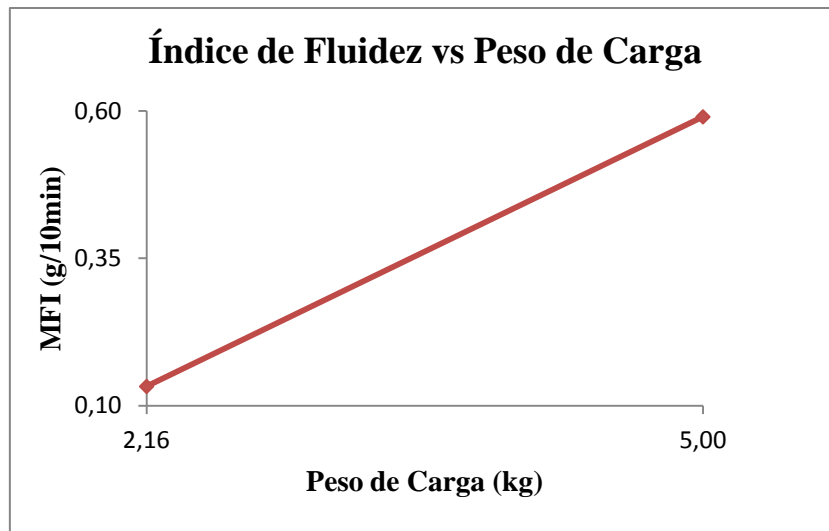


Figura 15 - Relação do índice de fluidez com o peso de carga para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Analisando a figura 15 verifica-se novamente uma variação positiva no índice de fluidez causada pela variação dos níveis do peso de carga, uma vez que ocorre um aumento significativo na fluidez do polímero quando o peso de carga aumenta de 2,16 kg até 5,00 kg. O elevado aumento verificado no índice de fluidez traduz a importância deste parâmetro.

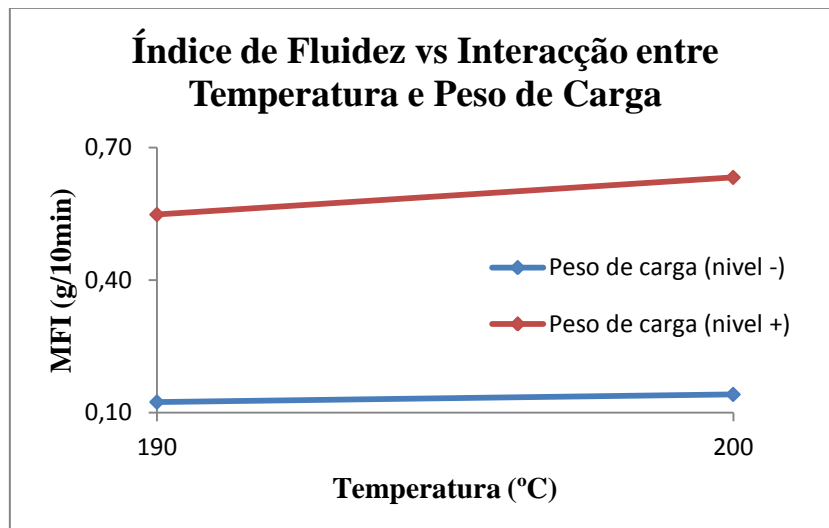


Figura 16 - Relação do índice de fluidez com a interação entre a temperatura e o peso de carga para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Após análise da figura 16, verifica-se a variação positiva no índice de fluidez produzida pela variação dos níveis da interação entre a temperatura e o peso de carga, nomeadamente, uma variação da temperatura desde 190 °C até 200 °C e uma variação no peso de carga de 2,16 kg (nível -) para 5,00 kg (nível +). Verifica-se, porém, que o processo apresenta pouca

sensibilidade à temperatura se o peso de carga estiver no nível baixo mas, será significativamente sensível à temperatura se o peso de carga se encontrar no nível alto.

A construção e aplicação do planeamento de experiências têm como objectivo subjacente a construção de um modelo empírico. Os desenhos factoriais são muito eficientes para o desenvolvimento de equações empíricas que relacionem os factores controláveis com a resposta em análise. O modelo empírico a desenvolver, baseia-se na análise da significância estatística dos efeitos dos factores e interacções em análise, principalmente daqueles que possuem significado estatístico.

No presente caso de estudo, e após terem sido já seleccionados os efeitos dos factores e interacções com significado estatístico, a expressão geral a utilizar é apresentada de seguida:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_{AB} x_A x_B \quad \text{Equação 14}$$

Os coeficientes de regressão são β_A , β_B e β_{AB} , os quais correspondem a metade das estimativas dos efeitos e β_0 corresponde à média global das observações.

Assim, e procedendo às respectivas substituições, a equação 14 toma a seguinte forma:

$$\hat{y} = 0,3615 + 0,0253x_A + 0,2288x_B + 0,0167x_A x_B$$

A aplicação da análise de variância será aceite, se os pressupostos sob os quais ela se baseia forem validados, os quais foram testados, apresentando-se de seguida os resultados obtidos. A descrição dos pressupostos poderá ser consultada no anexo G.

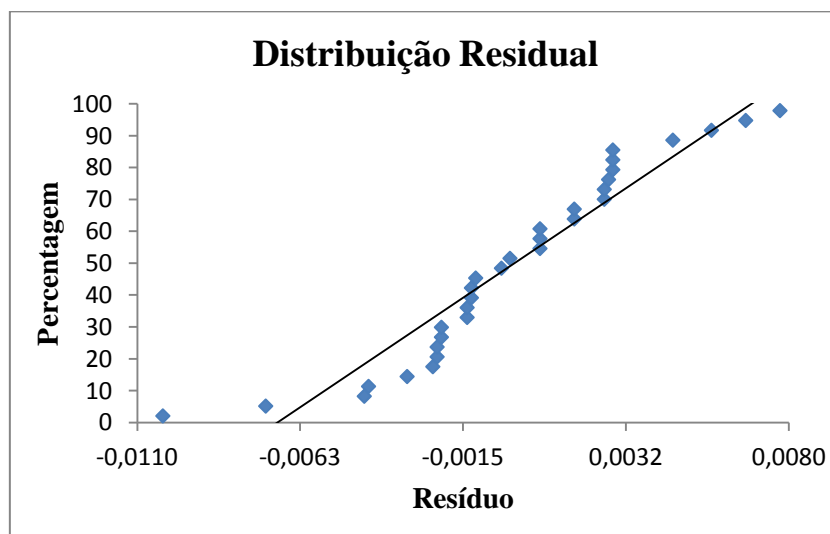


Figura 17 - Distribuição residual para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Atendendo à figura 17 verifica-se uma normal distribuição residual, uma vez que os valores residuais se encontram dispersos ao longo de uma linha recta.

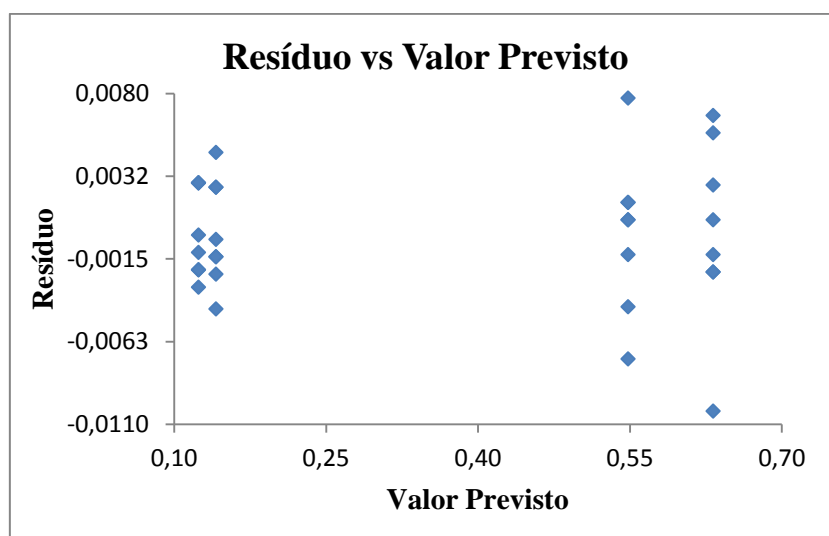


Figura 18 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

A análise da figura 18 demonstra alguma diferença na dispersão dos valores residuais, pois a amplitude dos mesmos é mais elevada para maiores valores de fluidez do polímero, o que se traduz numa diferença entre as variâncias. A violação deste pressuposto não questiona directamente as estimativas mas afecta a integridade da afirmação probabilística (Marques, 1997). Na prática, a homogeneidade da variância só se torna importante quando as dimensões das amostras forem muito diferentes, isto é, quando a maior amostra tiver uma dimensão pelo menos dupla da dimensão da menor amostra. Quando as amostras não são fortemente desequilibradas, o efeito da heterogeneidade da variância, mesmo se acentuada, é pouco significativo (Guimarães e Cabral, 1997). Assim, uma vez que as amostras têm dimensões semelhantes (o quociente entre a maior e a menor dimensão amostral é $\leq 1,5$), não são demasiado pequenas ($n_i \geq 5$) e, a razão entre a menor e a maior variância não é muito elevada ($< 1/4$), a diferença entre as variâncias será considerada mínima.

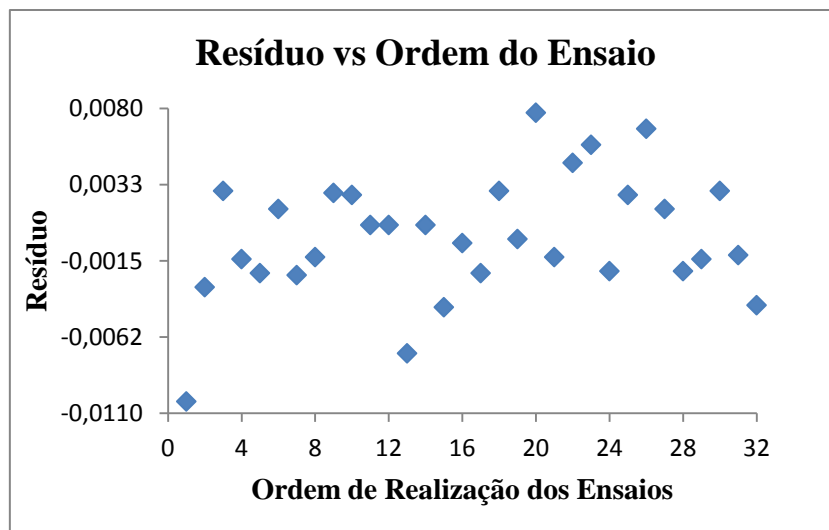


Figura 19 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial fraccionado 2_v^{5-1} – Fase I

Analisando a figura 19 verifica-se que a distribuição dos resíduos decorre segundo um padrão aleatório, uma vez que não se verificam tendências de subida ou descida contínuas, bem como mudanças bruscas nos sinais, não existindo desta forma uma evidência que correlacione os termos do erro uns com os outros. Verifica-se assim graficamente a independência dos valores residuais.

Após as análises anteriores consideram-se válidos os pressupostos sob os quais a análise de variância se baseia.

4.1.2. Aplicação de um desenho factorial completo do tipo 2^3 – Fase II

Esta segunda fase teve como objectivo estudar o efeito do factor diâmetro da feira e interações entre este factor e os restantes factores já identificados como significativos. Esta abordagem sequencial ocorreu devido à limitação inicial da não existência de várias feiras. Desta forma, os factores utilizados são a temperatura (A), o peso de carga (B) e o diâmetro da feira (C). Os ensaios foram realizados fixando-se o comprimento da medição a 6,35 mm, utilizando o corte MC e número de provetes igual a 10.

Tabela 7 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II

Nível	Temperatura (°C) (A)	Peso de carga (kg) (B)	Diâmetro do orifício da feira (mm) (C)
Baixo (-)	190	2,16	2,1
Alto (+)	200	5,00	2,3

A utilização de 3 factores origina a realização de 8 experiências, e uma vez que se pretende efectuar uma réplica, o total das experiências passa a ser de 16.

Na tabela 8 apresentam-se as 16 experiências realizadas. Uma vez mais, e tal como em 4.1.1., as respostas obtidas para cada uma destas experiências são designadas por “ y_1 ” e “ y_2 ”, e por “ \bar{y} ” entenda-se a média do conjunto experiência e réplica associada.

Tabela 8 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II

Experiência	A	B	C	Índice de fluidez		
				y_1	y_2	\bar{y}
1	190	2,16	2,1	0,126	0,129	0,1275
2	200	2,16	2,1	0,140	0,140	0,1400
3	190	5,00	2,1	0,546	0,543	0,5445
4	200	5,00	2,1	0,628	0,636	0,6320
5	190	2,16	2,3	0,197	0,200	0,1985
6	200	2,16	2,3	0,212	0,212	0,2120
7	190	5,00	2,3	0,836	0,837	0,8365
8	200	5,00	2,3	0,970	0,964	0,9670

De seguida será realizada a análise de variância, encontrando-se os resultados obtidos na tabela 9.

Tabela 9 - Análise de variância para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase II

Fonte	SS	GL	DQM	f_0
Efeitos principais				
A	0,0149	1	0,0149	1860,50
B	1,3248	1	1,3248	165600,12
C	0,1482	1	0,1482	18528,12
Interacções 2ª ordem				
AB	0,0092	1	0,0092	1152,00
AC	0,0005	1	0,0005	60,50
BC	0,0586	1	0,0586	7320,50
Interacções 3ª ordem				
ABC	0,0004	1	0,0004	55,12
Erro	<0,0001	8	<0,0001	---
Total	1,5567	15	---	---

Analisando os valores obtidos para f_0 é possível determinar quais os factores e interacções considerados estatisticamente significativos. Uma vez que o nível de significância usado foi de 5 % ($\alpha = 0,05$), o valor crítico para cada valor de f_0 obtido é $f_{0,05,1,8} = 5,32$. Verifica-se que os efeitos de todos os factores e interacções em causa são significativos para a determinação da fluidez do polímero, uma vez que $f_0 > f_{0,05,1,8}$.

De forma a comprovar a significância estatística dos efeitos dos factores e interacções analisados atrás, apresenta-se de seguida um estudo relativo aos efeitos normalizados.

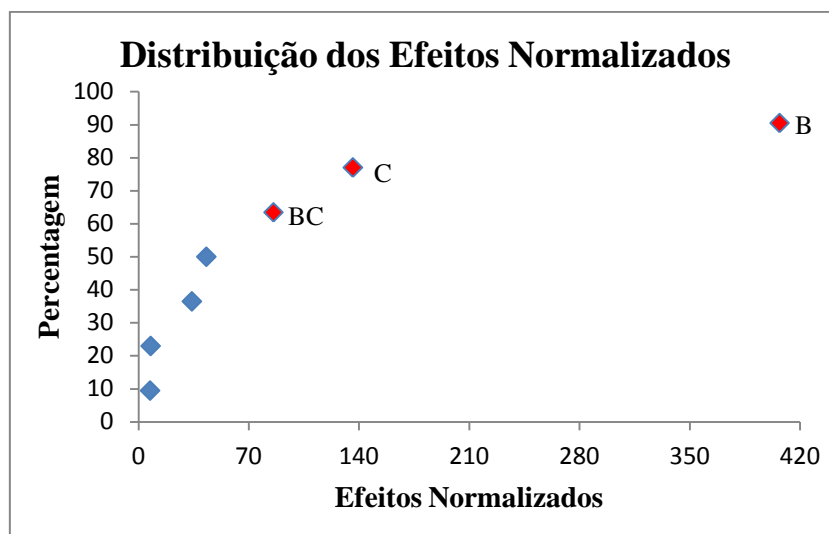


Figura 20 - Distribuição dos efeitos normalizados para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II

Na análise à distribuição dos efeitos normalizados verifica-se que apesar de todos os factores e interacções serem considerados significativos, uma vez que se encontram afastados da origem, não seguindo a distribuição normal, são os factores B e C, respectivamente, peso de carga e diâmetro da feira e, a interacção BC, interacção entre o peso de carga e o diâmetro da feira que apresentam maior peso, visto serem aqueles que mais se distanciam do eixo lateral.

Nas figuras seguintes encontram-se os testes efectuados aos pressupostos sob os quais a análise de variância se baseia.

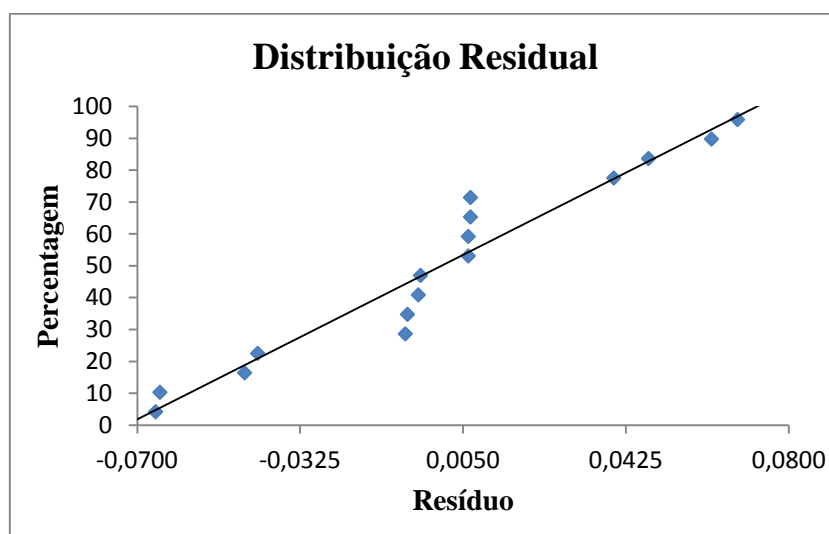


Figura 21 - Distribuição residual para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II

Analisando a figura 21 verifica-se uma normal distribuição residual, uma vez que os valores residuais se encontram dispersos ao longo de uma linha recta.

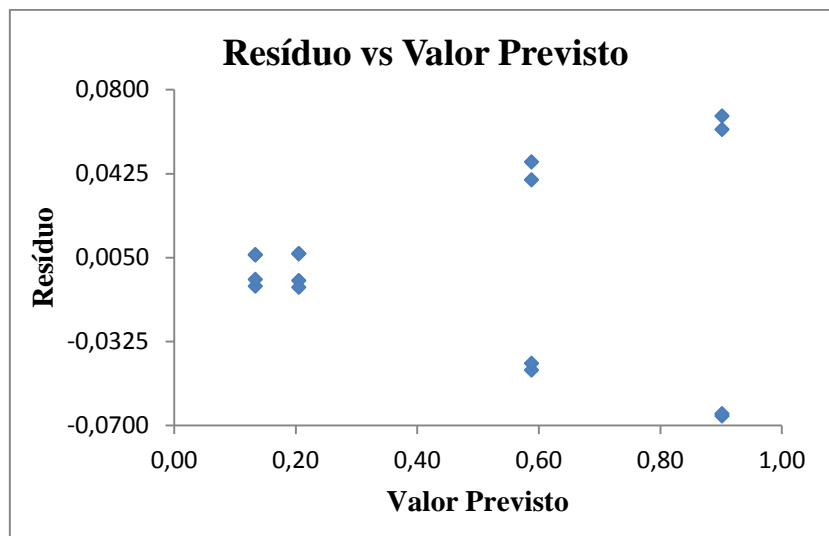


Figura 22 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II

Através de uma análise à figura 22 verifica-se uma elevada dispersão nos valores residuais, pois à medida que os valores relativos ao índice de fluidez aumentam, a amplitude dos valores residuais é cada vez maior. Porém, tal como em 4.1.1., verificam-se as condições para a robustez da ANOVA, e assim, a diferença entre as variâncias será considerada mínima.

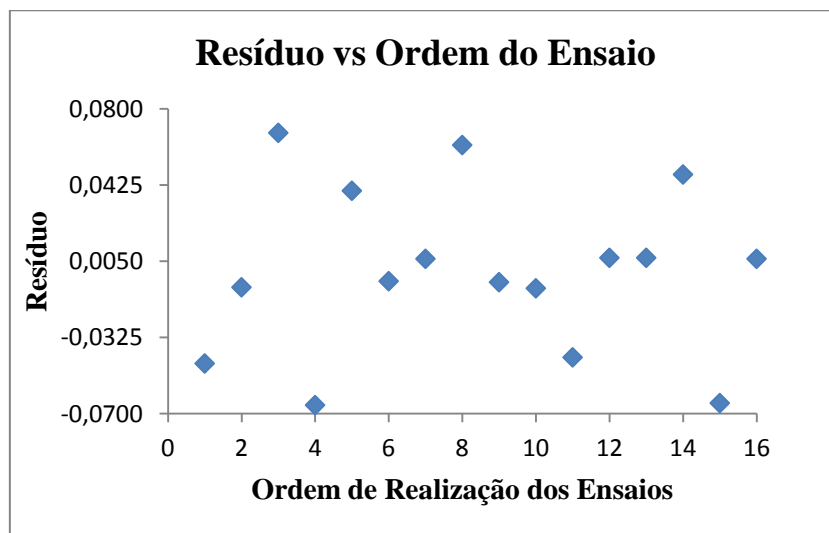


Figura 23 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial completo 2^3 – Fase II

Na figura 23 verifica-se uma distribuição dos resíduos segundo um padrão aleatório, o que indica que os resultados decorreram conforme esperado, verificando-se desta forma a independência dos valores residuais.

Após as análises às figuras anteriores é possível afirmar que os pressupostos sob os quais a análise de variância se baseia são válidos.

4.1.3. Aplicação de um desenho factorial completo do tipo 2^3 – Fase III

Esta terceira fase teve por objectivo comprovar se os factores considerados até agora não significativos, adquiriam estatisticamente significado na ausência de manipulação dos restantes, isto é, averiguar se o efeito de algum destes factores considerados não significativos não estaria escondido pelo efeito dos demais. Os factores utilizados são comprimento da medição (D), o tipo de corte (E) e o número de provetes (F). Os ensaios foram realizados fixando-se a temperatura do plastómetro a 190 °C, utilizando um peso de carga de 5,00 kg e um diâmetro da fieira de 2,1 mm.

Tabela 10 - Níveis dos factores utilizados para o planeamento factorial completo 2^3 – Fase III

Nível	Comprimento da medição (mm) (D)	Tipo de corte (E)	Número de provetes (F)
Baixo (-)	6,35	FLC	1
Alto (+)	25,4	MC	10

A utilização de um planeamento factorial com 3 factores origina a realização de 8 experiências, e uma vez que se pretende efectuar uma réplica, o total das experiências passa a ser de 16.

Na tabela 11 encontram-se as 16 experiências realizadas. Uma vez mais, e tal como em 4.1.1., as respostas obtidas para cada uma destas experiências são designadas por “ y_1 ” e “ y_2 ”, e por “ \bar{y} ” entenda-se a média do conjunto experiência e réplica associada.

Tabela 11 - Condições utilizadas e respostas obtidas para o planejamento factorial completo 2^3 – Fase III

Experiência	D	E	F	Índice de fluidez		
				y_1	y_2	\bar{y}
1	6,35	FLC	1	0,559	0,559	0,5590
2	25,4	FLC	1	0,549	0,536	0,5425
3	6,35	MC	1	0,550	0,554	0,5520
4	25,4	MC	1	0,544	0,549	0,5465
5	6,35	FLC	10	0,542	0,549	0,5455
6	25,4	FLC	10	0,540	0,551	0,5455
7	6,35	MC	10	0,548	0,551	0,5495
8	25,4	MC	10	0,535	0,542	0,5385

De seguida será realizada a análise de variância, encontrando-se os resultados obtidos na tabela 12.

Tabela 12 - Análise de variância para o planejamento factorial completo 2^3 – Fase III

Fonte	SS	GL	DQM	f_0
Efeitos principais				
D	0,0003	1	0,0003	9,95
E	<0,0001	1	<0,0001	0,33
F	0,0001	1	0,0001	4,03
Interacções 2ª ordem				
DE	0,0000	1	0,0000	0,00
DF	<0,0001	1	<0,0001	1,11
EF	0,0000	1	0,0000	0,00
Interacções 3ª ordem				
DEF	0,0001	1	0,0001	4,42
Erro	0,0002	8	<0,0001	---
Total	0,0008	15	---	---

Analisando os valores obtidos para f_0 é possível determinar se algum dos factores ou interacções podem ser considerados estatisticamente significativos. Uma vez que o nível de significância utilizado foi de 5 % ($\alpha = 0,05$), o valor crítico para cada valor de f_0 obtido é $f_{0,05,1,8} = 5,32$. Perante estas condições, verifica-se que apenas o efeito do factor D, comprimento da medição, possui significado estatístico para a determinação da fluidez do polímero, uma vez que para os restantes factores e interacções em causa, $f_0 < f_{0,05,1,8}$. Porém, ao comparar-se o valor obtido para este factor, com os valores obtidos em 4.1.2. para os factores e interacções estatisticamente significativos, verifica-se que a sua contribuição é muito baixa e como tal, vai ser desprezada.

Apresenta-se de seguida um estudo relativo à distribuição dos efeitos.

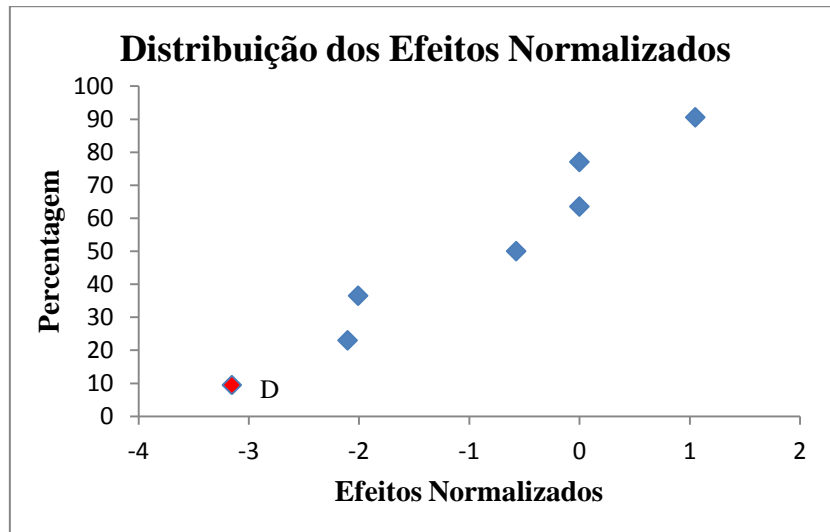


Figura 24 - Distribuição dos efeitos normalizados para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III

Através de uma análise à figura 24 verifica-se que além do factor D, comprimento da medição, os restantes factores e interações em causa não apresentam significado estatístico. De qualquer forma, o próprio factor D apresenta uma contribuição muito baixa, sendo desta forma desprezada.

Nas figuras que se seguem encontram-se os testes efectuados aos pressupostos sob os quais a análise de variância se baseia.

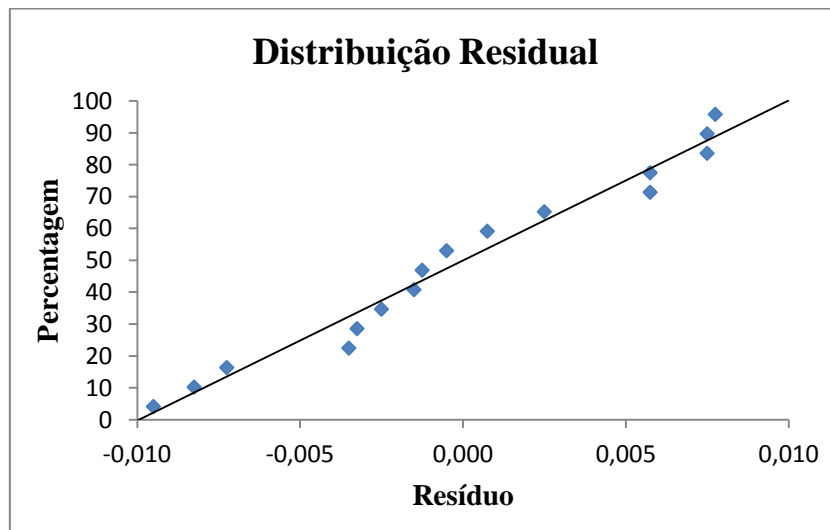


Figura 25 - Distribuição residual para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III

Atendendo à figura 25 verifica-se uma normal distribuição residual, visto os valores residuais encontrarem-se dispersos ao longo de uma linha recta.

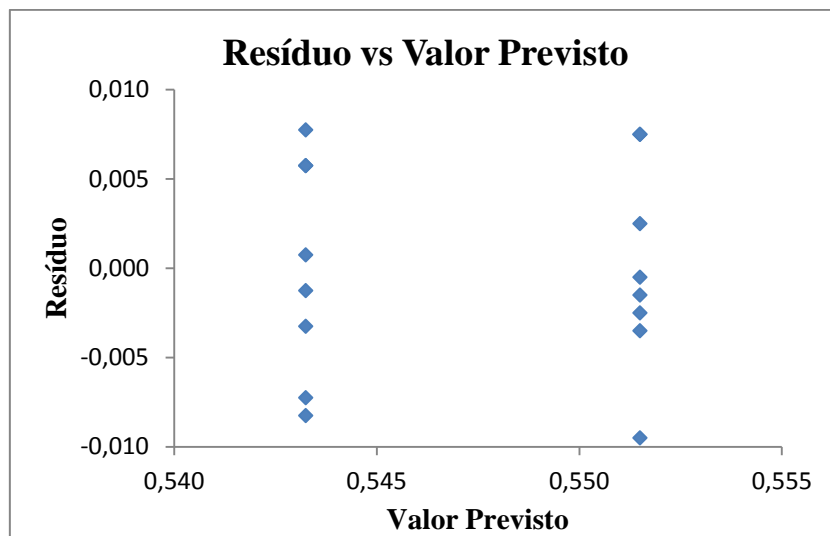


Figura 26 - Valores residuais vs. valores previstos para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III

Através da análise à figura 26 verifica-se uma dispersão regular dos valores residuais, indicativo de uma variância constante, uma vez que a amplitude dos valores residuais é semelhante. Desta forma, prova-se a linearidade dos resultados obtidos.

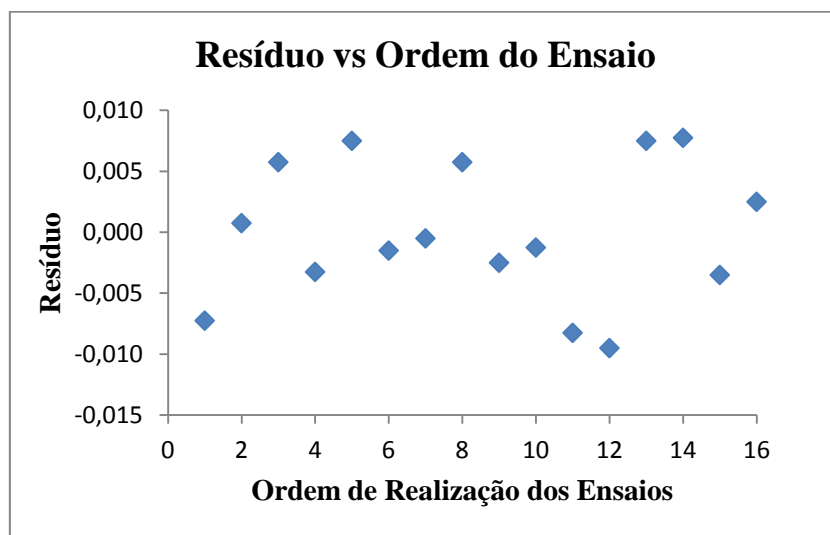


Figura 27 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o desenho factorial completo 2^3 – Fase III

Na análise à figura 27 verifica-se uma distribuição dos resíduos segundo um padrão aleatório, indicativo de que os resultados obtidos decorreram de forma esperada, o que se traduz numa independência dos valores residuais.

Assim, após análise às figuras anteriores é possível afirmar que os pressupostos sob os quais a análise de variância se baseia podem ser validados.

Após a completa análise dos desenhos factoriais, verifica-se que os efeitos dos factores A, B e C, respectivamente, temperatura do plastómetro, peso de carga e diâmetro da feira, apresentam um importante significado estatístico na medição do índice de fluidez, daí que sejam estes os parâmetros utilizados nos cálculos que de seguida se iniciam, relativos ao cálculo da incerteza da medição.

O parâmetro D, comprimento da medição, apresenta significado estatístico mas, ao se comparar o efeito deste parâmetro com os parâmetros A, B e C, verifica-se que a sua contribuição é muito baixa, pelo que, não será considerado estatisticamente relevante, não voltando a ser manipulado a partir deste ponto, fixando-se o seu valor em 6,35 mm.

Quanto aos parâmetros E e F, respectivamente, número de provetes e tipo de corte, foi provado que nenhum deles afecta significativamente a medição do índice de fluidez, motivo pelo qual a partir deste ponto não voltarão a ser manipulados, utilizando como corte MC e um número de provetes igual a 10.

4.2. Cálculo da incerteza associada às medições

Antes de se proceder ao cálculo da incerteza associada às medições, convém referir que nesta fase do trabalho, a resposta medida passa a ser o índice de fluidez em volume, ao invés do índice de fluidez em massa, o qual foi utilizado em 4.1. E o motivo para tal alteração é simples. Quando se pretende determinar a incerteza numa medição, têm que se ter em consideração todas as prováveis fontes de incerteza, e quantas mais estas forem, maior será a incerteza final do resultado. Ora, o plastómetro, após finalizado o ensaio relativo à fluidez do polímero, fornece directamente o valor referente ao índice de fluidez em volume, e sendo a sua utilização directa, não se acrescenta nenhuma outra fonte de incerteza. Porém, quando o pretendido é o índice de fluidez em massa, é necessário proceder-se à medição da massa do(s) provete(s), inserindo de seguida o valor medido no plastómetro, e assim, através da equação 4, é calculado o índice de fluidez em massa. Desta forma, a equação 4 teria que ser introduzida nos cálculos relativos à incerteza da medição, o que originaria um aumento desta.

A determinação da incerteza da medição será efectuada utilizando o método GUM, utilizando como resposta, o índice de fluidez em volume. Para uma melhor compreensão do método de trabalho, a sequência de passos a seguir encontra-se esquematizada na figura 28.

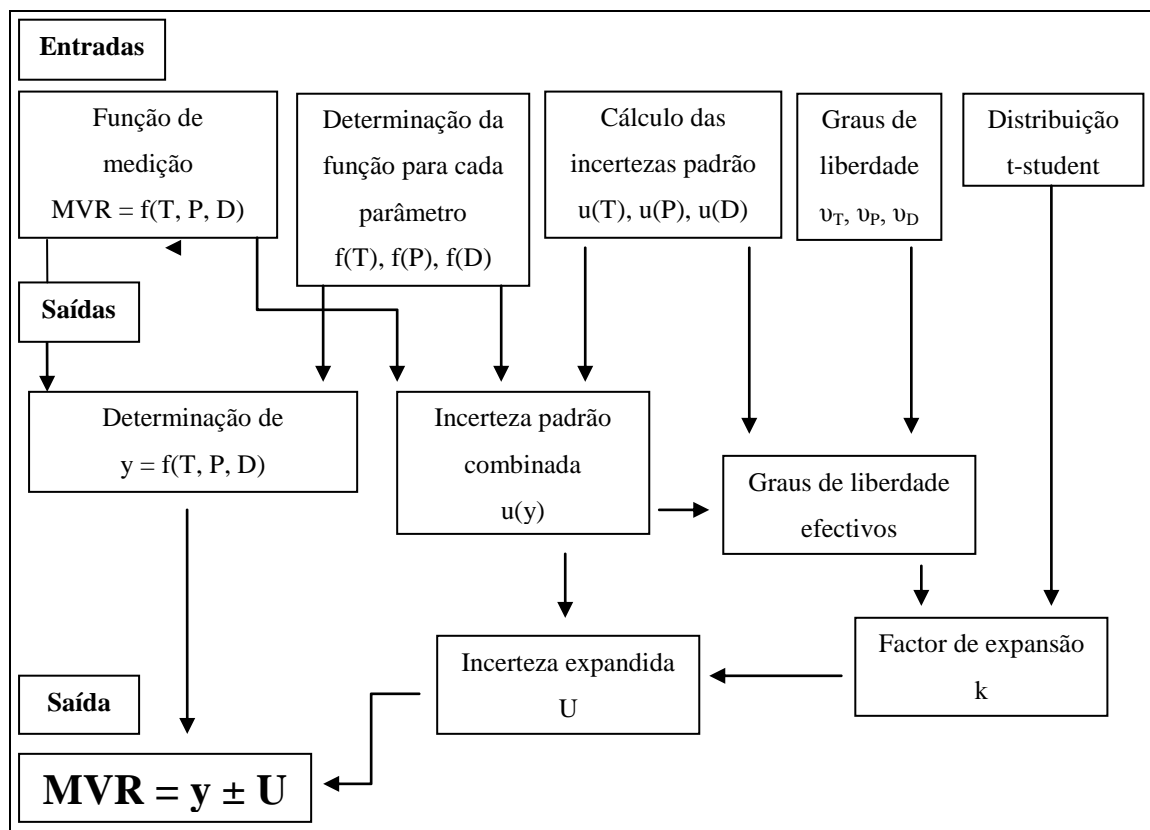


Figura 28 - Avaliação da incerteza da medição utilizando o método de trabalho do GUM, adaptado de (JCGM 104:2009)

4.2.1. Determinação das funções caracterizadoras do índice de fluidez em função de cada variável

A primeira questão a colocar quando se pretende determinar a incerteza baseia-se no tipo de função que será escolhida para tal. Sem a correcta definição desta função, não será possível proceder-se à determinação dos coeficientes e à matriz das variâncias / co-variâncias. Como tal, esta fase iniciou-se pela determinação das funções que melhor caracterizam o comportamento dos diversos parâmetros.

O método de determinação de cada uma das funções caracterizadoras dos parâmetros em causa, nomeadamente, as funções que permitem o cálculo do índice de fluidez em volume a partir da temperatura do plastómetro, do diâmetro da fieira e do peso de carga, teve por base um modelo matricial (Rawlings et al, 1998), através do qual foi possível a determinação dos

coeficientes, variâncias e co-variâncias associados a cada uma das variáveis, e que poderá ser consultado no anexo H.

Nas tabelas 13, 14 e 15 encontram-se as 12 experiências realizadas a cada um dos parâmetros em estudo, nomeadamente, temperatura, peso de carga e diâmetro da feira, as quais foram reproduzidas de forma totalmente aleatória. As respostas obtidas para cada uma destas experiências são designadas por “ y_1 ”, “ y_2 ” e “ y_3 ” que representam os valores do índice de fluidez em volume obtidos. Por “ \bar{y} ” entenda-se a média do conjunto experiência e réplicas associadas. Ao se manipular um dos parâmetros, o valor a atribuir aos restantes encontra-se de acordo com a norma em vigor (NP EN ISO 1133:2007).

Tabela 13 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo da temperatura

Experiência	Temperatura (°C)	Peso de carga (kg)	Diâmetro da feira (mm)	Índice de fluidez			
				y_1	y_2	y_3	\bar{y}
1	180	5,0	2,1	0,607	0,621	0,611	0,6130
2	190	5,0	2,1	0,732	0,728	0,720	0,7267
3	200	5,0	2,1	0,856	0,863	0,849	0,8560
4	210	5,0	2,1	0,995	0,972	0,983	0,9833

Tabela 14 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo do peso de carga

Experiência	Peso de carga (kg)	Temperatura (°C)	Diâmetro da feira (mm)	Índice de fluidez			
				y_1	y_2	y_3	\hat{y}
1	2,16	190	2,1	0,158	0,163	0,164	0,1617
2	3,04	190	2,1	0,288	0,289	0,288	0,2883
3	4,04	190	2,1	0,486	0,489	0,480	0,4850
4	5,00	190	2,1	0,722	0,738	0,732	0,7307

Tabela 15 - Condições utilizadas e respostas obtidas relativas às experiências realizadas para o estudo do diâmetro da feira

Experiência	Diâmetro da feira (mm)	Temperatura (°C)	Peso de carga (kg)	Índice de fluidez			
				y_1	y_2	y_3	\hat{y}
1	2,0	190	5,0	0,612	0,620	0,613	0,6150
2	2,1	190	5,0	0,735	0,730	0,734	0,7330
3	2,2	190	5,0	0,952	0,953	0,952	0,9523
4	2,3	190	5,0	1,133	1,120	1,123	1,1253

Para os três casos em estudo, procedeu-se ao estudo do coeficiente de determinação⁴⁵, r^2 , encontrando-se os resultados obtidos na tabela seguinte.

Tabela 16 - Coeficiente de determinação das diversas funções para os casos em estudo

	Temperatura do plastómetro	Diâmetro da fieira	Peso de carga
Exponencial	$R^2 = 0,9957$	$R^2 = 0,9920$	$R^2 = 0,9909$
Linear	$R^2 = 0,9969$	$R^2 = 0,9878$	$R^2 = 0,9853$
Logarítmica	$R^2 = 0,9952$	$R^2 = 0,9844$	$R^2 = 0,9426$
Polinomial	$R^2 = 0,9975$	$R^2 = 0,9927$	$R^2 = 0,9996$
Potencial	$R^2 = 0,9972$	$R^2 = 0,9919$	$R^2 = 0,9989$

Assim, e tal como esperado, o coeficiente de determinação apresentou sempre melhores resultados para a função quadrática de 2ª ordem, sendo esta função escolhida como referência. Porém, decidiu-se prosseguir em paralelo com o estudo da função linear, visto este tipo de função ser inúmeras vezes referenciado na bibliografia consultada, comparando-se os resultados obtidos por ambas as funções.

Temperatura do Plastómetro:

A **função quadrática de 2ª ordem** obtida para a temperatura do plastómetro e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 3,4167E^{-05}x^2 - 9,2167E^{-04}x - 3,2898E^{-01}, \quad R^2 = 0,9975$$

A **função linear** (ou função de 1ª ordem) obtida para a temperatura do plastómetro e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 1,2403E^{-02}x - 1,6239, \quad R^2 = 0,9969$$

Nas figuras seguintes são apresentados os valores obtidos para a incerteza, mediante as condições de temperatura utilizadas, considerando unicamente as variâncias, ou através da inclusão das co-variâncias.

⁴⁵ Por coeficiente de determinação entenda-se o grau de ajuste de uma recta ou curva estimada ao conjunto de dados.

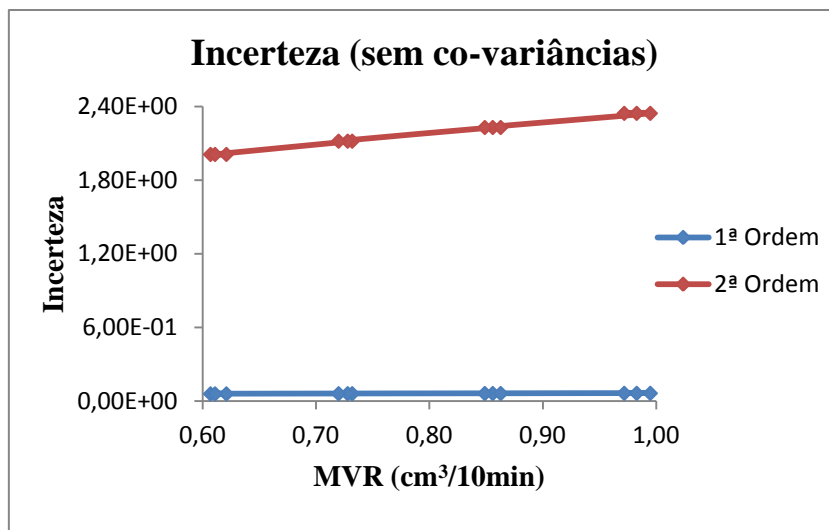


Figura 29 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo da temperatura

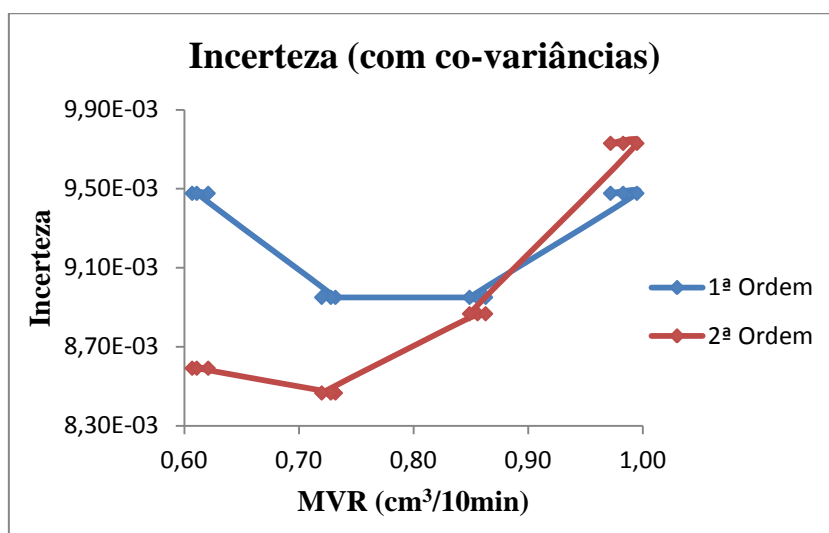


Figura 30 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo da temperatura

Analisando as figuras atrás expostas, constata-se que a incerteza obtida quando se contabilizam as co-variâncias é bastante menor. Tal facto era esperado, uma vez que ao se contabilizarem as co-variâncias, a interação entre os coeficientes está assegurada, originando uma diminuição na incerteza obtida. Verifica-se ainda que ambas as equações apresentam a mesma ordem de grandeza relativa à incerteza, e que, para maiores valores de fluidez, a incerteza aumentará.

Procedeu-se de seguida a diversas análises residuais, de forma a se testar o comportamento dos resultados obtidos.

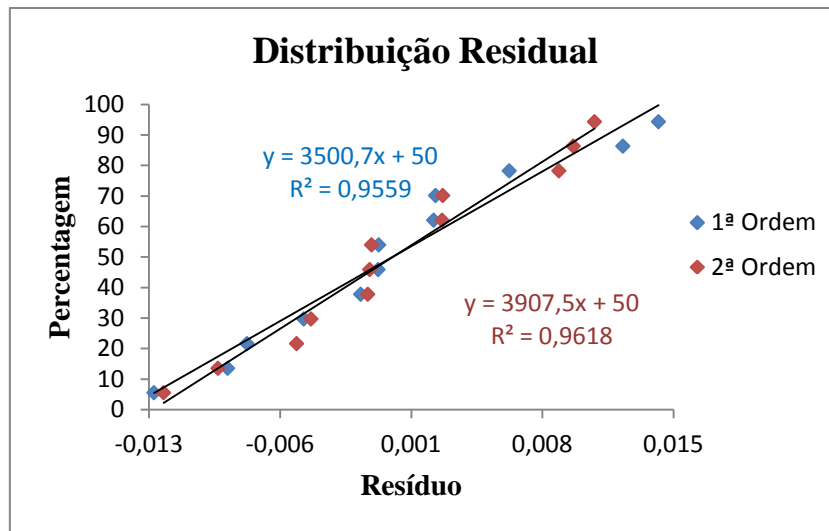


Figura 31 - Distribuição residual para o estudo da temperatura

Atendendo à figura 31, verifica-se uma normal distribuição residual, visto os valores residuais encontrarem-se dispersos ao longo de uma linha recta, o que se traduz numa simetria dos resultados obtidos. Esta distribuição decorre de uma forma mais ampla no caso da função quadrática, podendo esta afirmação ser verificada através da análise ao coeficiente de determinação, ligeiramente mais elevado (pontos a vermelho).

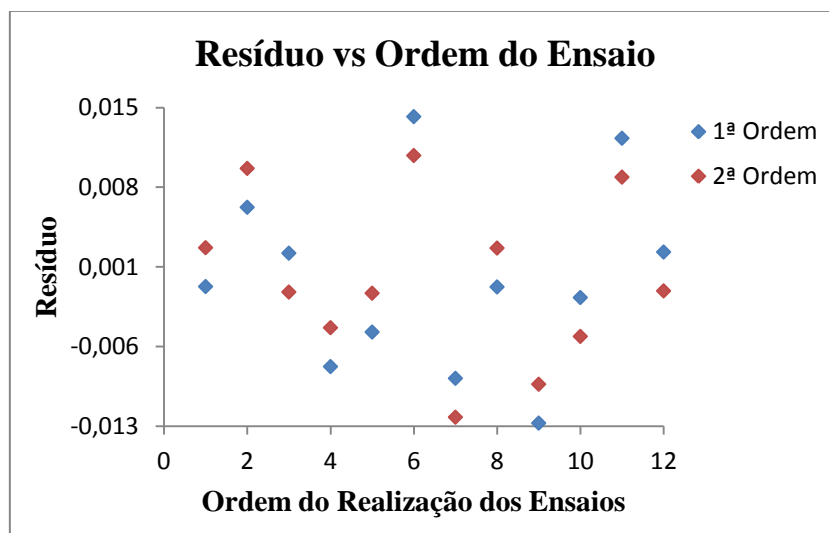


Figura 32 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo da temperatura

Através de uma análise à figura 32 observa-se que a distribuição dos resíduos decorre segundo um padrão aleatório, indicativo de que os resultados decorreram conforme esperado, uma vez que não se verificam tendências de subida ou descida contínuas, bem como mudanças

bruscas nos sinais, comprovando-se para ambas as funções a independência dos valores residuais. O comportamento evidenciado pelas duas funções é deveras semelhante.

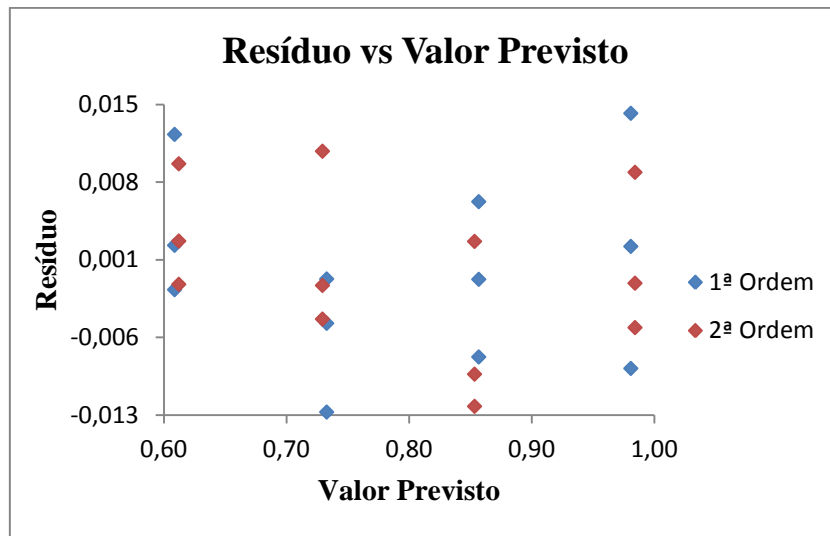


Figura 33 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo da temperatura

Analisando a figura 33 verifica-se que a variância dos valores obtidos para os resíduos não é igual, contudo, a amplitude média das diferentes condições em estudo será semelhante. Uma vez mais se verifica um comportamento bastante semelhante entre as duas funções, porém, a amplitude dos valores relativos à equação de 2ª ordem é ligeiramente inferior.

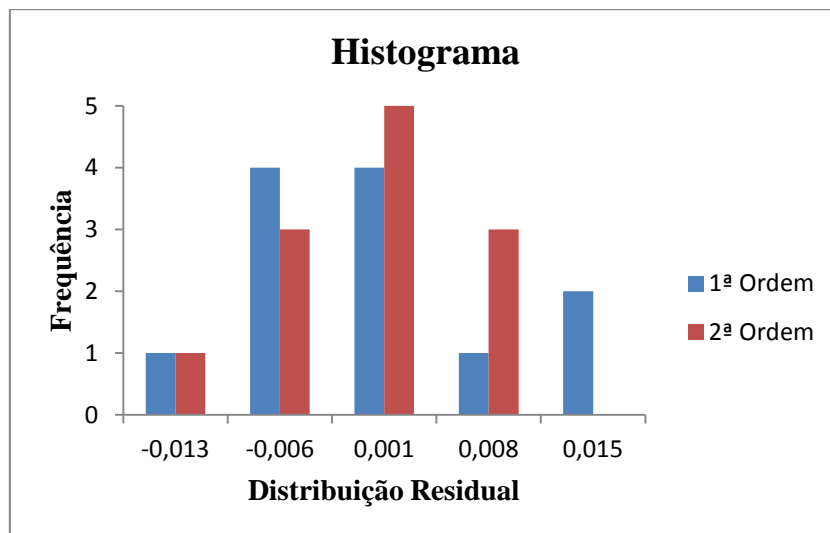


Figura 34 - Histograma residual para o estudo da temperatura

Atendendo à figura 34, verifica-se que a distribuição dos resíduos é bastante ampla, uma vez que não se concentra em apenas um ou dois intervalos. A inexistência de uma barra distante

das restantes comprova a não ocorrência de valores atípicos. Volta-se a verificar, uma vez mais, um comportamento deveras semelhante entre as duas funções utilizadas.

Desta forma, considera-se que para o estudo relativo à incerteza apresentada pela temperatura do plastómetro, a escolha da função que melhor caracteriza o seu comportamento poderá recair sobre qualquer uma das funções em causa, uma vez que o comportamento demonstrado por ambas é extremamente semelhante. Contudo, a escolha recairá na função quadrática de 2ª ordem, visto o coeficiente de determinação obtido ser ligeiramente superior que no caso da função linear, e pelo facto da amplitude da variância dos resultados obtidos ser ligeiramente inferior.

Diâmetro da Feira:

A **função quadrática de 2ª ordem** obtida para o diâmetro da feira e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 1,3750x^2 - 4,1622x + 3,4320, \quad R^2 = 0,9927$$

A **função linear** obtida para o diâmetro da feira e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 1,7503x - 2,9068, \quad R^2 = 0,9878$$

Nas figuras seguintes são apresentados os valores obtidos para a incerteza, mediante as feiras de diferentes diâmetros utilizadas, considerando apenas as variâncias ou incluindo-se igualmente as co-variâncias.

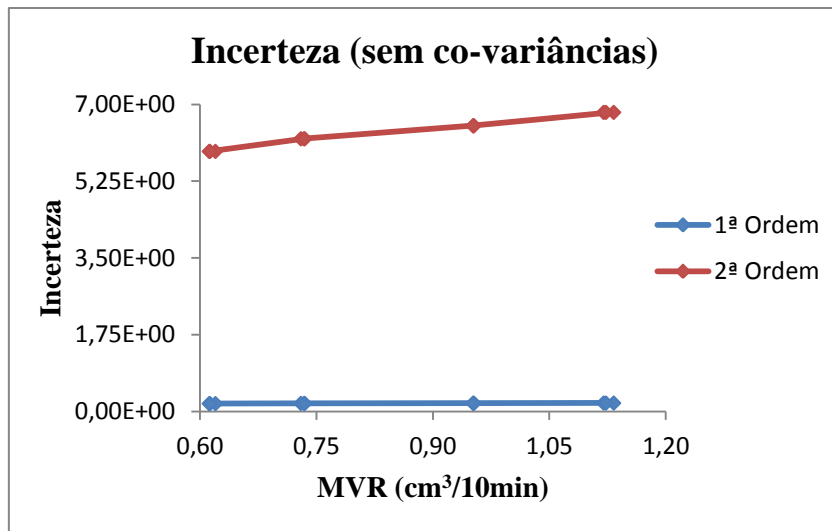


Figura 35 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo do diâmetro da feira

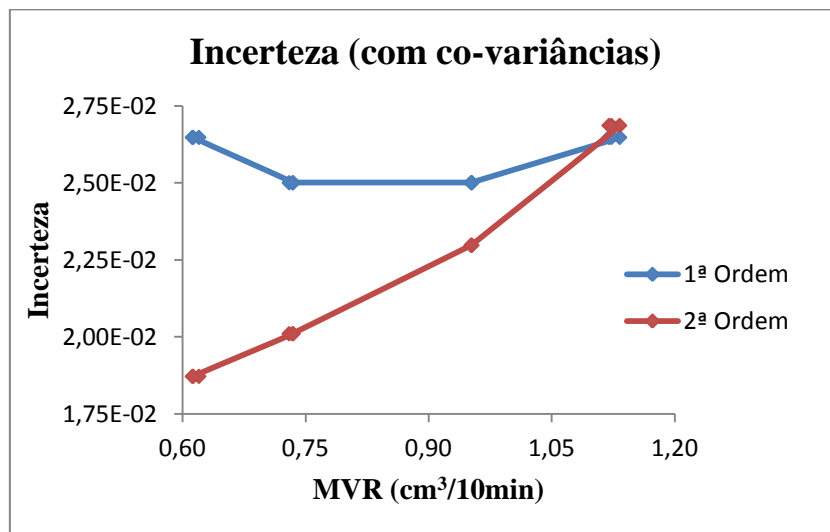


Figura 36 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo do diâmetro da feira

Analisando as figuras 35 e 36 facilmente se verifica que a incerteza obtida quando se contabilizam as co-variâncias é sempre bastante inferior, tal como já havia sido comprovado nos estudos efectuados à temperatura do plastómetro. A ordem de grandeza relativa à incerteza obtida para ambas as equações é deverás semelhante, e mais uma vez se verifica que a um aumento do índice de fluidez está associado um aumento da incerteza.

Procedeu-se de seguida a diversas análises residuais, de forma a se testar o comportamento dos resultados obtidos.

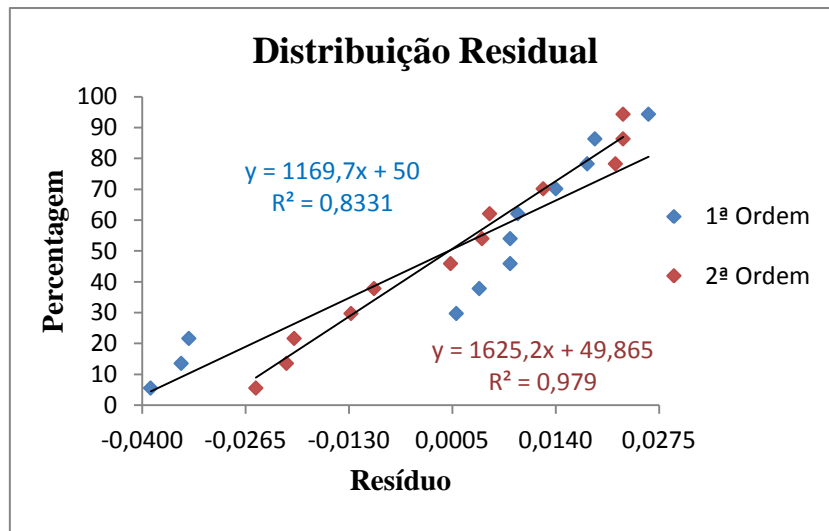


Figura 37 - Distribuição residual para o estudo do diâmetro da feira

Através da análise efectuada à distribuição residual verifica-se que apesar dos valores obtidos para os resíduos apresentarem uma boa dispersão, não se poderá afirmar que em ambas as funções sejam totalmente simétricos, pois enquanto no caso da função quadrática de 2ª ordem se verifica uma normal distribuição dos valores obtidos, visto os valores residuais encontrarem-se dispersos ao longo de uma linha recta, na função linear este fenómeno já não é tão evidente, uma vez que nesta, além dos valores residuais situarem-se preferencialmente na zona positiva, grande parte deles situam-se fora da recta. Através de uma análise ao coeficiente de determinação, bastante superior no caso da função quadrática de 2ª ordem, este facto pode ser comprovado.

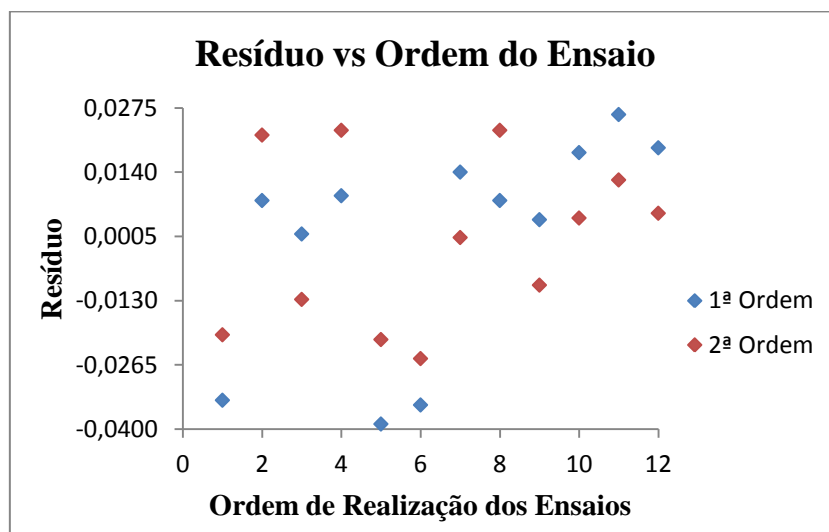


Figura 38 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo do diâmetro da feira

Através de uma análise à figura 38 verifica-se que em ambos os casos a distribuição dos resíduos decorre segundo um padrão aleatório, o que se traduz num comportamento dos resultados conforme o esperado, comprovando-se para ambas as funções a independência dos valores residuais. Porém, no caso da função linear, a distribuição dos resíduos decorre praticamente numa zona de valores positivos.

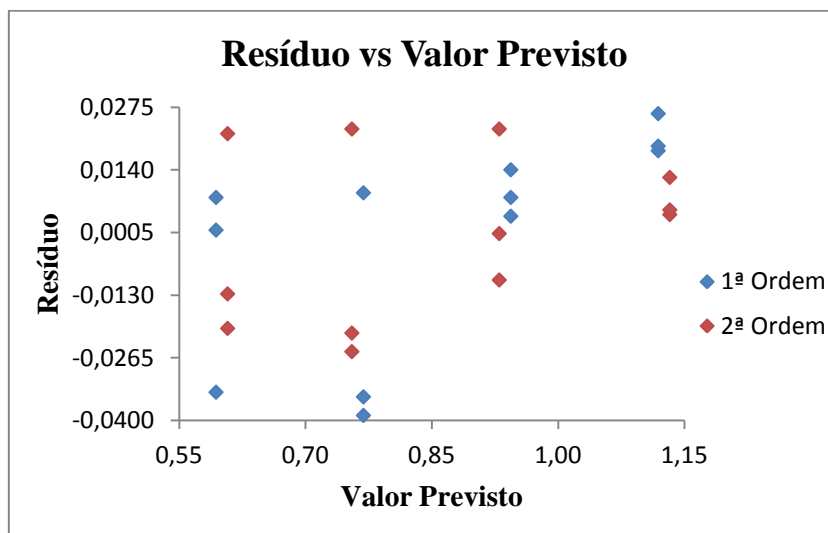


Figura 39 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo do diâmetro da feira

Analisando a figura 39 verifica-se que para a função quadrática de 2ª ordem os valores obtidos para os resíduos situam-se dispersos em torno do zero, enquanto no caso da função linear, tal já não acontece, pois os valores residuais situam-se abaixo do zero ou acima deste (preferencialmente). Quanto à variância dos valores obtidos, apesar de esta não ser constante, no caso da função quadrática de 2ª ordem a amplitude média das diferentes condições em estudo será semelhante, algo que não se verifica para a função linear, afirmando-se assim que é a função quadrática de 2ª ordem a que apresenta o melhor comportamento.

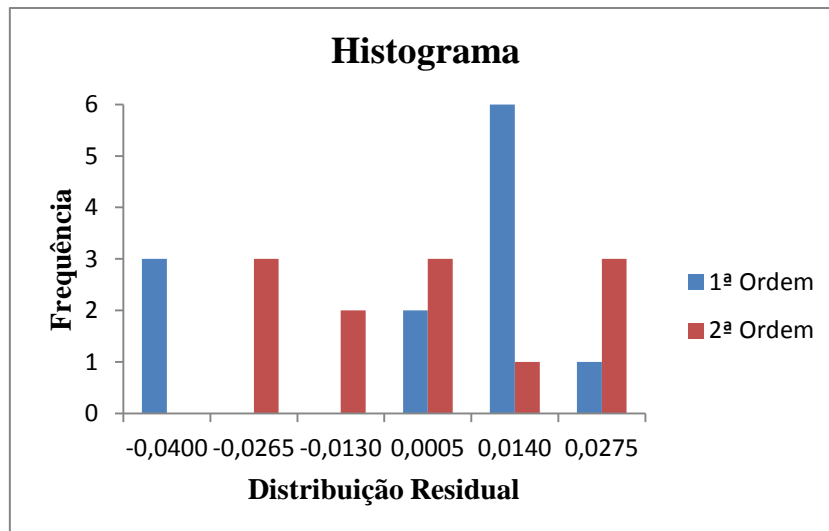


Figura 40 - Histograma residual para o estudo do diâmetro da feira

Atendendo à figura 40, verifica-se mais uma vez que a distribuição dos resíduos é bastante ampla, uma vez que não se concentra em apenas um ou dois intervalos. Contudo, se para a função quadrática de 2ª ordem a dispersão evidenciada é de certa forma regular, para a função linear verifica-se um ligeiro espaçamento residual entre duas zonas distintas, situando-se os valores residuais preferencialmente na zona positiva de valores.

Desta forma, considera-se que para o estudo relativo à incerteza apresentada pelo diâmetro da feira, a função quadrática de 2ª ordem é a que melhores resultados apresenta, sendo desta forma a escolhida.

Peso de carga:

A **função quadrática de 2ª ordem** obtida para o peso de carga e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 2,9193E^{-02}x^2 - 8,8161E^{-03}x + 4,4734E^{-02}, \quad R^2 = 0,9996$$

A **função linear** obtida para o peso de carga e o respectivo coeficiente de determinação são:

$$Y = 2,0040E^{-01}x - 2,9701E^{-01}, \quad R^2 = 0,9853$$

Nas figuras seguintes apresentam-se os valores obtidos para a incerteza, mediante os diferentes pesos de carga utilizados, contabilizando apenas as variâncias ou através da inclusão das co-variâncias.

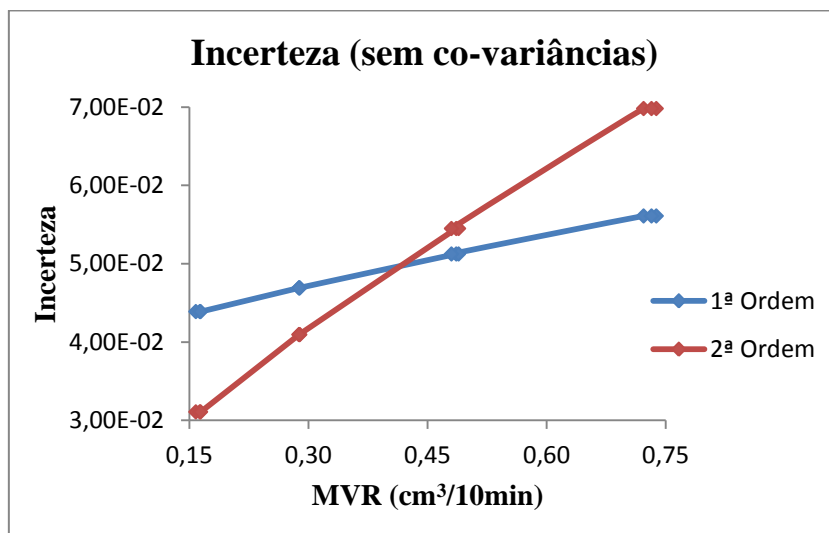


Figura 41 - Incerteza obtida sem contabilização das co-variâncias para o estudo do peso de carga

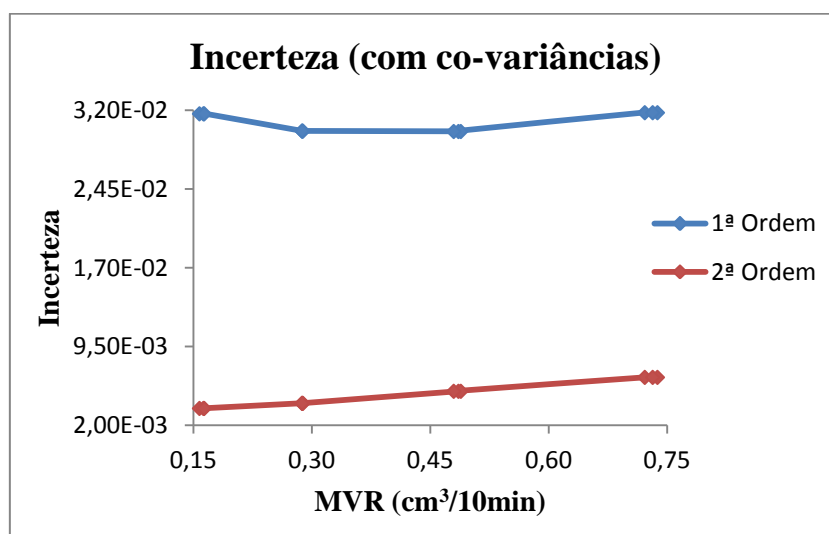


Figura 42 - Incerteza obtida contabilizando as co-variâncias para o estudo do peso de carga

Analisando as figuras atrás expostas, verifica-se que a incerteza obtida quando se contabilizam as co-variâncias é menor. Tal facto era esperado, uma vez que a interacção entre os coeficientes já tinha sido prevista e verificada nos estudos anteriores (temperatura do plastómetro e diâmetro da fieira). Uma comparação entre as incertezas obtidas para as duas funções em causa mostra que apesar da ordem de grandeza ser semelhante para ambas as funções, para a função quadrática de 2ª ordem os valores obtidos são significativamente mais

pequenos, o que se traduz numa menor incerteza aquando da sua utilização. Volta-se uma vez mais a verificar que a um aumento do índice de fluidez está associado um aumento da incerteza.

Procedeu-se de seguida a diversas análises residuais, de forma a se testar o comportamento dos resultados obtidos.

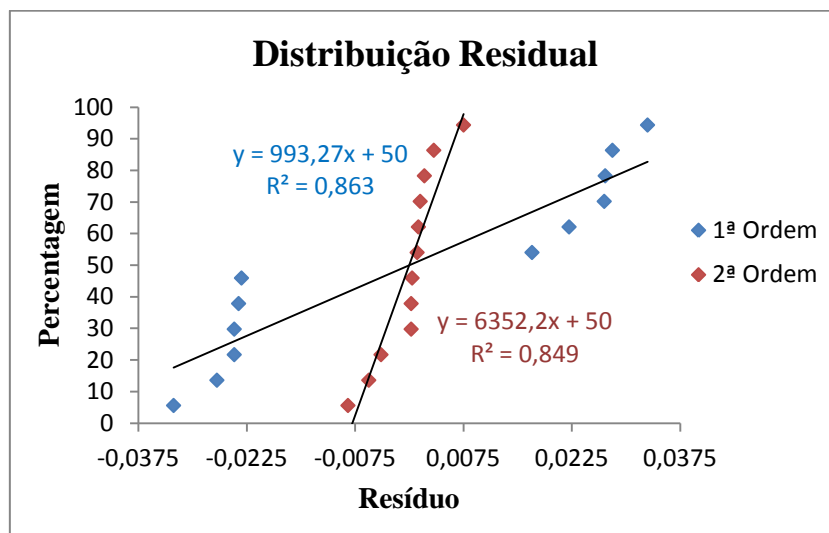


Figura 43 - Distribuição residual para o estudo do peso de carga

Atendendo à figura 43, nota-se claramente uma diferença entre os resultados obtidos neste estudo, quando comparados com os estudos relativos à temperatura do plastómetro e ao diâmetro da fieira. Através da análise efectuada à distribuição residual relativa à função quadrática de 2ª ordem, verifica-se que apesar de existir uma ampla distribuição dos resultados, alguns destes valores não se situam ao longo de uma linha recta. No caso da função linear, a distribuição residual situa-se em duas zonas distintas e amplamente espaçadas entre si, mais concretamente, nos extremos, e a grande maioria dos seus valores situam-se fora da linha recta. Verifica-se desta forma alguma assimetria nos resultados obtidos para ambas as funções, e através de uma análise ao coeficiente de determinação atesta-se o que atrás se verificou, uma vez que para ambas as funções o valor obtido não é o mais indicado.

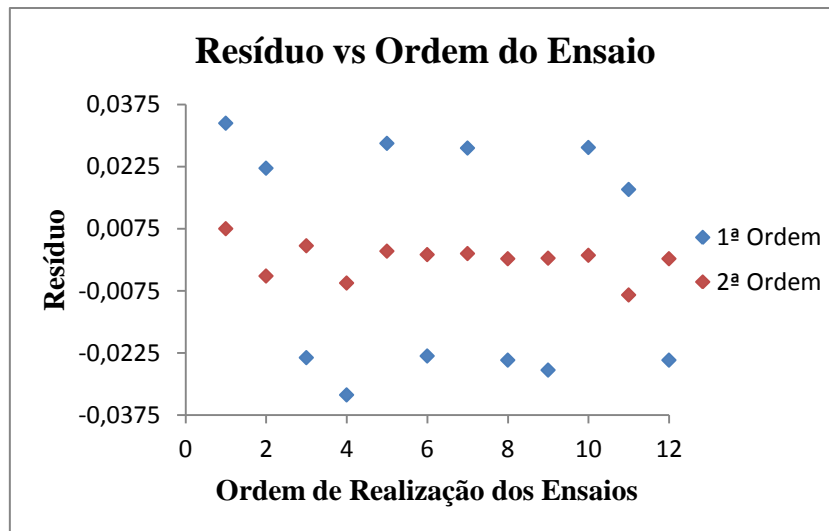


Figura 44 - Distribuição residual em relação à ordem de realização dos ensaios para o estudo do peso de carga

Através de uma análise à figura 44 verificam-se uma vez mais diferenças entre as duas funções utilizadas. Para ambos os casos observa-se que a distribuição dos resíduos decorre segundo um padrão aleatório, o que se traduz num comportamento dos resultados conforme esperado. Porém, enquanto para a função quadrática de 2ª ordem não se verificam alterações bruscas nos sinais, tal facto é verificado na função linear, o que se traduz numa maior oscilação dos resultados obtidos por parte desta.

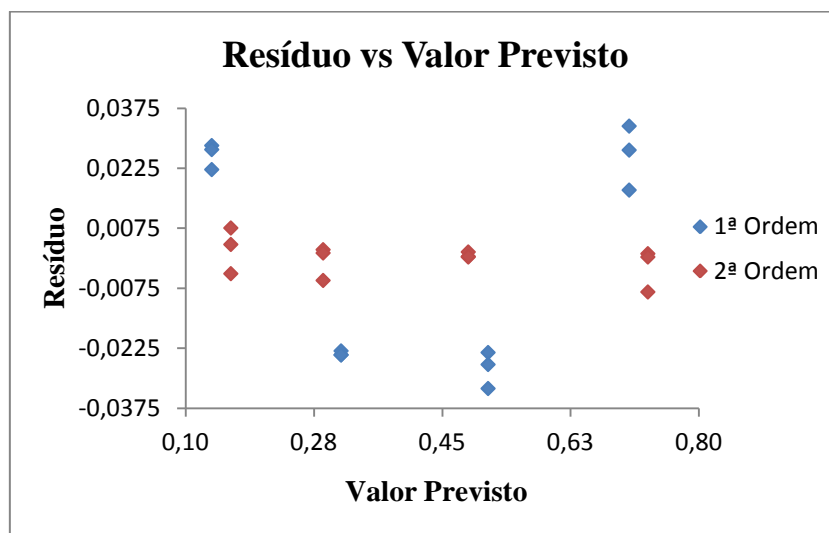


Figura 45 - Valores residuais vs. valores previstos para o estudo do peso de carga

Analisando à figura 45 verifica-se que a variância dos valores obtidos será constante no caso da função quadrática de 2ª ordem mas, bastante diferente no caso da função linear,

afirmando-se assim que é a função quadrática de 2ª ordem a que apresenta o melhor comportamento.

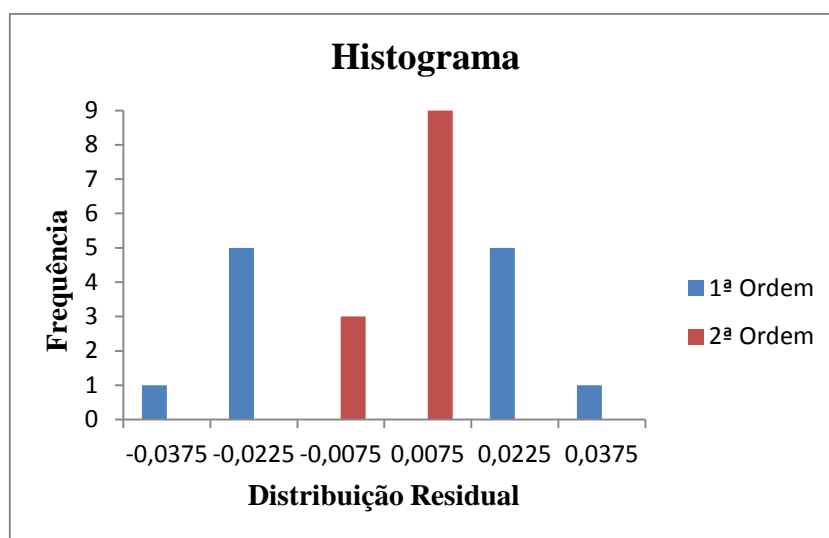


Figura 46 - Histograma residual para o estudo do peso de carga

A análise à figura 46 possibilita verificar que para a função quadrática de 2ª ordem a distribuição residual situa-se em torno de valores bastante próximos do zero, enquanto no caso da função linear observa-se novamente um largo espaçamento residual entre duas zonas distintas.

Convém ainda referir que a gama na qual se situam os valores residuais apresentados para a função quadrática de 2ª ordem é sempre inferior à gama na qual se situam os valores apresentados pela função linear, o que significa uma menor amplitude residual no caso da função quadrática de 2ª ordem, demonstrando que os valores obtidos se encontram mais próximos dos valores pretendidos. Tal facto pode ser verificado em qualquer uma das quatro comparações atrás realizadas (distribuição residual, resíduo vs ordem do ensaio, resíduo vs valor previsto e histograma residual).

Desta forma, considera-se que para o estudo relativo à incerteza apresentada pelo peso de carga, a função quadrática de 2ª ordem será a que melhores resultados apresentará, sendo assim a escolhida. Porém, de forma a se melhorarem os resultados obtidos, seria útil a realização de mais experiências.

Esquematizando o tratamento atrás efectuado aos resultados obtidos, conclui-se que para qualquer uma das variáveis utilizadas, a escolha incide sempre sobre a função quadrática de 2ª ordem, por ser aquela que apresenta resultados com maior fiabilidade.

4.2.2. Validação das funções determinadas

A validação das funções obtidas através do modelo utilizado em 4.2.1. possibilitará afirmar que as referidas funções serão válidas para toda uma gama pretendida, daí que se tenha optado pela execução de uma interpolação às referidas funções, para que tal validação pode-se ser assegurada.

Assim, foram efectuados ensaios às variáveis temperatura do plastómetro e peso de carga, uma vez que em relação ao diâmetro da fieira, não foi possível a escolha de valores intermédios, visto que a escolha de um valor intermédio para este último parâmetro obrigaria a existência de uma nova fieira.

Optou-se pela realização de 4 ensaios, 2 para cada uma das referidas variáveis (uma repetição para cada valor escolhido), de forma a se testarem os valores estimados por interpolação, utilizando o referido modelo, e comparando com os resultados obtidos experimentalmente.

Utilizou-se uma temperatura de 195 °C e um peso de carga de 4,54 kg, encontrando-se os resultados obtidos na tabela seguinte:

Tabela 17 - Validação das equações

Variável	Valores estimados por interpolação	Incerteza Associada	Intervalo de abrangência	Valores obtidos experimentalmente (1º ensaio)(2º ensaio)
T (°C)	0,79	±0,02	0,77 a 0,81	(0,786) (0,793)
P (kg)	0,61	±0,04	0,57 a 0,65	(0,601) (0,605)

Analisando a tabela anterior, verifica-se que os valores obtidos experimentalmente situam-se dentro do intervalo de abrangência dos valores estimados por interpolação, validando-se desta forma as referidas equações, e assim, o modelo utilizado.

4.2.3. Cálculo da incerteza expandida

Para se proceder ao cálculo da incerteza expandida, será necessário determinar-se quer o factor de expansão quer a incerteza padrão combinada, já que é através da combinação destas duas componentes que se determinará a incerteza expandida.

A determinação da incerteza expandida é obtida através da seguinte expressão:

$$U = k \times u_c(y) \quad \text{Equação 15}$$

Em que a incerteza expandida, U , é obtida através da multiplicação entre a incerteza padrão combinada, $u_c(y)$, e o factor de expansão, k (JCGM 100:2008).

Para a determinação da incerteza padrão combinada é fundamental averiguar a existência ou não de variáveis correlacionadas, pois a equação utilizada para a sua determinação dependerá da sua existência ou não. Uma vez que em 4.1 se comprovou a existência de correlação, uma vez que os efeitos das interacções entre os factores são estatisticamente significativos, a expressão adequada para a determinação da incerteza padrão combinada, denominada por lei de propagação das incertezas, na sua fórmula geral, é a seguinte:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\delta f}{\delta x_i} \right]^2 * u^2(x_i) + 2 * \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\delta f}{\delta x_i} * \frac{\delta f}{\delta x_j} * u(x_i, x_j) \quad \text{Equação 16}$$

Por fim, falta apenas referir o processo que possibilita a obtenção do factor de expansão, k . O valor para o factor de expansão é escolhido com base no nível de confiança pretendido (no presente estudo aplica-se um nível de confiança de 95%). Para a obtenção de k é usual determinar uma estimativa do número efectivo de graus de liberdade ν_{ef} da incerteza de medição padrão $u(y)$ (JCGM 100:2008). O Guia para a Expressão da Incerteza da Medição, GUM, recomenda que a equação de Welch-Satterthwaite seja utilizada para calcular o valor de ν_{ef} , baseada nos graus de liberdade ν_i das componentes de incerteza individuais, a qual é apresentada de seguida:

$$\nu_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde $u(y)$ é a incerteza combinada, $u_i(y)$ é a incerteza padronizada associada à i -ésima fonte de incerteza, ν_i é o número de graus de liberdade associado à i -ésima fonte de incerteza e N é o número total de fontes de incerteza analisadas (JCGM 100:2008).

Após ter sido obtido um valor para ν_{ef} a tabela da distribuição t-Student é consultada, determinando-se assim o valor de k .

O procedimento para o cálculo da incerteza da medição será então realizado por etapas, para que todos os componentes que intervêm no cálculo possam ser descritos pormenorizadamente. Para os cálculos de seguida apresentados, os valores de cada variável são os referidos na norma (NP EN ISO 1133:2007), nomeadamente, temperatura igual a 190 °C, peso de carga igual a 5 kg e diâmetro da fieira igual a 2,1 mm.

Funções utilizadas:

Conforme referido em 4.2.1, a primeira questão a colocar quando se pretende determinar a incerteza baseia-se no tipo de função que será escolhida. Visto já ter sido realizado o respectivo estudo, as funções a utilizar para cada uma das variáveis em causa são as seguintes:

$$f(T) = 3,4167 \times 10^{-5}T^2 - 9,2167 \times 10^{-4}T - 3,2898 \times 10^{-1} \quad \text{Equação 18}$$

$$f(P) = 2,9193 \times 10^{-2}P^2 - 8,8161 \times 10^{-3}P + 4,4734 \times 10^{-2} \quad \text{Equação 19}$$

$$f(D) = 1,3750 \times D^2 - 4,1622 \times D + 3,4320 \quad \text{Equação 20}$$

Prossegue-se com a derivação de cada uma das funções atrás apresentadas e, uma vez que a incerteza será obtida através da soma quadrática de todos os elementos utilizados para o seu cálculo, as respectivas derivadas terão que ser expressas ao quadrado, substituindo-se cada uma das variáveis pelo valor utilizado. Desta forma:

$$\frac{\delta f}{\delta T} = 6,8334 \times 10^{-5}T - 9,2167 \times 10^{-4} \quad \left(\frac{\delta f}{\delta T}\right)^2 = 1,4549 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\delta f}{\delta P} = 5,8386 \times 10^{-2}P - 8,8161 \times 10^{-3} \quad \left(\frac{\delta f}{\delta P}\right)^2 = 8,0153 \times 10^{-2}$$

$$\frac{\delta f}{\delta D} = 2,7500 \times D - 4,1622 \quad \left(\frac{\delta f}{\delta D}\right)^2 = 2,6012$$

Incerteza associada ao equipamento e funções utilizadas:

Para cada uma das variáveis existem diferentes factores que influenciam o resultado final da incerteza. No presente trabalho, o erro máximo do equipamento, a incerteza expandida do equipamento e a incerteza associada à determinação das equações são os factores a ter em consideração. Porém, em relação à variável temperatura, o erro máximo do equipamento será considerado zero, uma vez que se procedeu ao ajuste da mesma, através do relatório de calibração do equipamento.

Por erro máximo, entenda-se o desvio que existe entre o valor da variável introduzida no equipamento e o valor que realmente se encontra presente. Tal pode ser eliminado caso se efectue um ajuste ao equipamento, introduzindo por defeito ou por excesso o valor do referido desvio. Como estamos perante uma avaliação de incerteza do tipo B, aos referidos valores terá que ser aplicado um divisor, mediante a distribuição a aplicar. No presente caso, considera-se uma distribuição triangular, uma vez que os valores das variáveis em questão apresentam uma

tendência central, isto é, encontram-se com maior probabilidade próximos do valor médio, daí que o divisor a utilizar seja representado pela $\sqrt{6}$. Desta forma, o erro máximo do equipamento será transformado num valor padrão, possível de correlacionar com os restantes.

Tabela 18 - Erro máximo do equipamento

	Temperatura do plastómetro	Peso de carga	Diâmetro da feira
Erro máximo do equipamento	0	0,010	0,001
Divisor	---	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$
Valor padrão	0	$0,010 / \sqrt{6}$	$0,001 / \sqrt{6}$

Por incerteza expandida do equipamento, considera-se a incerteza associada ao equipamento em si. A esta terá que ser uma vez mais aplicado um divisor, nomeadamente, o factor de expansão associado à medição aquando da calibração do equipamento, de forma a transformar a incerteza expandida do equipamento num valor padrão. Utiliza-se como factor de expansão $k=2$, valor obtido após análise à tabela da distribuição t-Student, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 19 - Incerteza expandida do equipamento

	Temperatura do plastómetro	Peso de carga	Diâmetro da feira
Incerteza expandida do equipamento	1,500	0,140	0,001
Divisor	2	2	2
Valor padrão	$1,500 / 2$	$0,140 / 2$	$0,001 / 2$

Por incerteza associada à determinação das equações entenda-se a incerteza associada a cada uma das diferentes equações, uma vez que a linearidade de cada uma delas não é total. Tais valores foram obtidos aquando da determinação das referidas funções, mediante o cálculo das respectivas co-variâncias.

Tabela 20 - Incerteza associada às equações

	Temperatura do plastómetro	Peso de carga	Diâmetro da feira
Incerteza associada às equações	$8,4658 \times 10^{-3}$	$6,5653 \times 10^{-3}$	$2,0103 \times 10^{-2}$

Após a determinação de todos os factores, estes terão que ser relacionados, para que a incerteza padronizada de cada uma das variáveis possa ser calculada. Assim, aplicar-se-á a soma quadrática de todos os elementos, representada através das seguintes equações:

$$u(T)^2 = \left(\sqrt{\left(\frac{|Err_{max}|}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{u_{exp(95\%)}}{2}\right)^2 + (u_{equação})^2} \right)^2 \quad \text{Equação 21}$$

$$u(P)^2 = \left(\sqrt{\left(\frac{|Err_{max}|}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{u_{exp(95\%)}}{2}\right)^2 + (u_{equação})^2} \right)^2 \quad \text{Equação 22}$$

$$u(D)^2 = \left(\sqrt{\left(\frac{|Err_{max}|}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{u_{exp(95\%)}}{2}\right)^2 + (u_{equação})^2} \right)^2 \quad \text{Equação 23}$$

Substituindo os valores a utilizar em cada um dos parâmetros, nas equações atrás referidas, obtém-se:

$$u(T)^2 = 5,6257 \times 10^{-1}$$

$$u(P)^2 = 4,9598 \times 10^{-3}$$

$$u(D)^2 = 4,0455 \times 10^{-4}$$

Coefficiente de correlação:

O grau de correlação é caracterizado pelo coeficiente de correlação estimado, que é obtido através de (JCGM 100:2008):

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad \text{Equação 24}$$

A reformulação da equação anterior, permite a determinação do coeficiente de correlação, encontrando-se representada de seguida:

$$u(x_i, x_j) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_i(m))(x_j - x_j(m))}{n-1} \quad \text{Equação 25}$$

Assim, os valores obtidos para o coeficiente de correlação entre as diversas variáveis, nomeadamente, correlação entre a temperatura e o peso de carga, a temperatura e o diâmetro da feira e, o peso de carga e o diâmetro da feira, foram os seguintes:

$$u(T, P) = 0,9919$$

$$u(T, D) = 0,9959$$

$$u(P, D) = 0,9945$$

Verifica-se que existe uma correlação linear positiva entre cada par de variáveis, sendo a referida correlação extremamente satisfatória, uma vez que os coeficientes de correlação apresentam valores muito próximos da unidade.

Nas figuras 47, 48 e 49 encontram-se os estudos realizados à correlação entre os parâmetros atrás descritos.

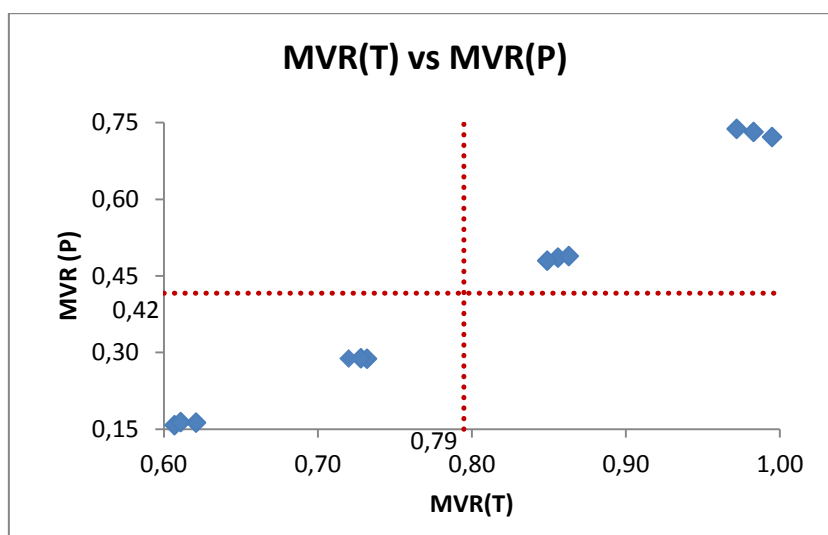


Figura 47 - Correlação entre a temperatura e o peso de carga

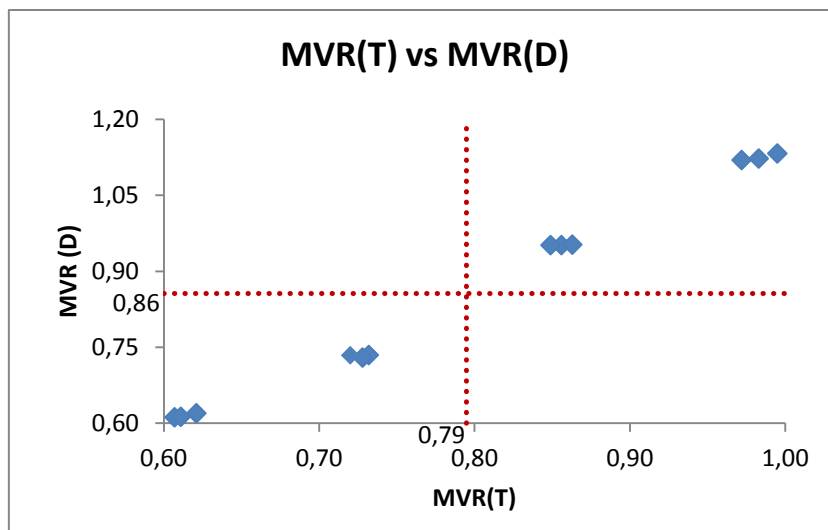


Figura 48 - Correlação entre a temperatura e o diâmetro da feira

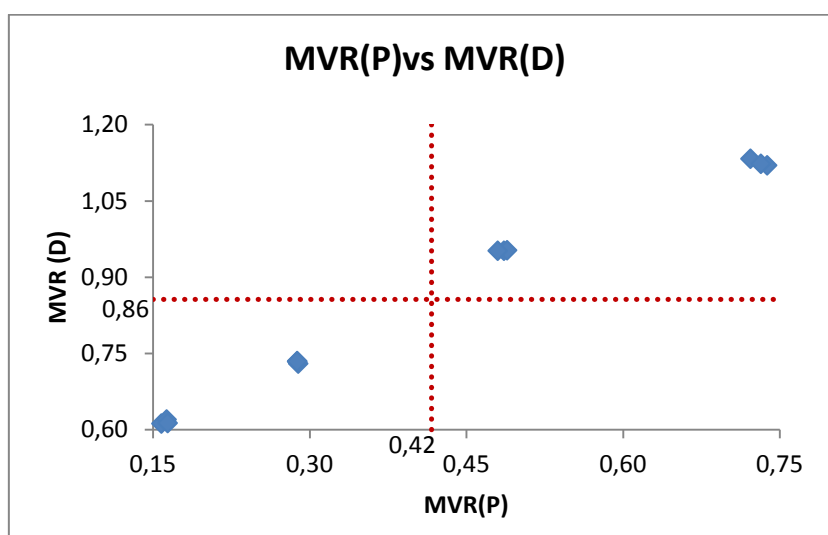


Figura 49 - Correlação entre o peso de carga e o diâmetro da feira

Analisando as figuras atrás, comprova-se a correlação linear positiva entre cada par de variáveis, pois quando os resultados obtidos para uma dada variável aumentam, os resultados obtidos para a outra também aumentam. De uma forma mais detalhada, isto implica que quando um resultado se encontra acima da média numa das variáveis, espera-se que ele também se encontre acima da média da outra variável em causa (a média dos resultados encontra-se associada ao tracejado vermelho que percorre as figuras). Este facto verifica-se em qualquer uma das três figuras atrás representadas.

Factor de expansão:

Para o cálculo do factor de expansão, foi necessário determinar-se em primeiro lugar uma estimativa do número de graus de liberdade. Assim, utilizando a equação 17, o valor obtido foi $v_{ef} = 50$. Através de uma análise à tabela da distribuição t-Student, obteve-se como factor de expansão $k = 2$.

Incerteza expandida:

A incerteza expandida, com um nível de confiança de 95%, é por fim obtida através da manipulação dos parâmetros atrás descritos.

Aplicando a já referida lei de propagação das incertezas, na sua fórmula geral (equação 16), obtém-se:

$$u_c^2(y) = \left(\left(\frac{\delta f}{\delta T} \right)^2 * u(T)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta P} \right)^2 * u(P)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta D} \right)^2 * u(D)^2 \right) + 2 * \left(\left(\frac{\delta f}{\delta T} \right) * \left(\frac{\delta f}{\delta P} \right) * u(T, P) + \left(\frac{\delta f}{\delta T} \right) * \left(\frac{\delta f}{\delta D} \right) * u(T, D) + \left(\frac{\delta f}{\delta P} \right) * \left(\frac{\delta f}{\delta D} \right) * u(P, D) \right) \quad \text{Equação 26}$$

Substituindo os valores a utilizar em cada um dos parâmetros, a incerteza padrão combinada apresenta o valor de $6,1223 \times 10^{-2}$.

Assim, através da utilização da equação 15, a incerteza expandida da medição será obtida através de:

$$U_{95\%} = \pm 2 * 6,1223 \times 10^{-2} = \pm 2 \times 0,06 = \pm 0,12,$$

o que possibilitará afirmar que perante as condições padrão, nomeadamente, uma temperatura de 190 °C, um peso de carga de 5 kg e um diâmetro da fieira de 2,1 mm, o índice de fluidez em volume terá o valor que de seguida se apresenta com a referida incerteza associada:

$$MVR = 0,7 \pm 0,1.$$

O valor obtido para a incerteza da medição é um tanto elevado, sendo equivalente a sensivelmente 16% do valor medido para o índice de fluidez em volume. Porém, pelo facto de se calcularem inúmeros parâmetros para a medição da mesma, pela utilização das correlações

entre as variáveis e pelo facto dos cálculos efectuados terem sempre como princípio, a majoração dos resultados obtidos, encontra-se uma possível justificação para tal.

Uma vez que na ficha técnica do produto, que pode ser consultada no anexo B, o índice de fluidez se encontra expresso em unidades mássicas, aplicando a equação 4, e considerando a densidade do polímero aproximadamente igual a $0,75 \text{ g/cm}^3$ (obtida directamente do plastómetro para os valores definidos pela norma (NP EN ISO 1133:2007)), obtém-se:

$$MFR = 0,55 \text{ g/10min},$$

valor bastante próximo do enunciado na ficha técnica que se encontra em anexo, nomeadamente, $MFR = 0,5 \text{ g/10min}$. A diferença entre o valor obtido experimentalmente e o valor tabelado é de aproximadamente 10%, a qual poderá ser ainda menor, uma vez que o valor tabelado se encontra arredondado à primeira casa decimal, enquanto o valor experimental se apresenta com duas casas décimas. Falta apresentar o valor relativo à incerteza da medição, quando o índice de fluidez é medido em termos mássicos. Para a determinação do índice de fluidez em massa utiliza-se a equação 4, logo, os termos desta equação terão que ser introduzidos no respectivo cálculo da incerteza, ou seja:

$$U(MFR) = \sqrt{MFR^2 \times \left(\frac{U(MVR)^2}{MVR^2} + \frac{U(\rho)^2}{\rho^2} \right)} \quad \text{Equação 27}$$

Em que MFR é o valor obtido para o índice de fluidez em massa, $U(MVR)$ é a incerteza associada à determinação do índice de fluidez em volume, MVR é o valor obtido para o índice de fluidez em volume, $U(\rho)$ é a incerteza associada à determinação da densidade e ρ é o valor obtido para a densidade. Dos parâmetros atrás descritos, falta descrever o processo de cálculo da incerteza associada à determinação da densidade. Desta forma:

$$U(\rho) = \sqrt{\rho^2 \times \left(\frac{U(m)^2}{m^2} + \frac{U(V)^2}{V^2} \right)} \quad \text{Equação 28}$$

Em que ρ é o valor obtido para a densidade, $U(m)$ é a incerteza associada à balança, m é o valor obtido para a massa dos provetes, $U(V)$ é a incerteza associada ao volume e V é o valor obtido para o volume. Uma vez que a contribuição do volume não é quantificável, assume-se o valor de 1%, ou seja, 0,01 para a razão $\frac{U(V)^2}{V^2}$.

Assim, através da utilização das equações 27 e 28, a incerteza expandida da medição do índice de fluidez em massa é:

$$U(MFR) = \pm 0,09,$$

o que possibilitará afirmar que perante as condições padrão, já referidas atrás, o índice de fluidez em massa terá o valor que de seguida se apresenta com a referida incerteza associada:

$$MFR = 0,5 \pm 0,1.$$

4.3. Objectivo complementar: Determinação da energia de activação e da incerteza associada à sua determinação

Após os objectivos propostos para a realização deste trabalho final de mestrado terem sido concluídos, decidiu-se determinar também a energia de activação do fluxo viscoso e a incerteza associada à sua determinação, através da relação entre este parâmetro e o índice de fluidez. Esta determinação complementar constitui uma mais-valia para o trabalho e permite determinar a exactidão dos resultados obtidos.

A relação existente entre os dois parâmetros em causa encontra-se explicita na seguinte equação:

$$\ln(MFR) = \ln(k) - \frac{EA}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 29,}$$

onde o valor relativo à energia de activação é obtido através da análise ao declive da recta respectivo.

Na tabela 21 encontram-se as condições utilizadas e as respostas obtidas para a determinação da energia de activação.

Tabela 21 - Condições utilizadas e respostas obtidas para a determinação da energia de activação

T (°C)	T (K)	MVR (cm ³ /10 min)	MFR (g/10 min)	1/T	ln (MFR)
180	453,15	0,6070	0,4553	2,2068E-03	-0,7869
180	453,15	0,6210	0,4658	2,2068E-03	-0,7641
180	453,15	0,6110	0,4583	2,2068E-03	-0,7803
190	463,15	0,7320	0,5490	2,1591E-03	-0,5997
190	463,15	0,7280	0,5460	2,1591E-03	-0,6051
190	463,15	0,7200	0,5400	2,1591E-03	-0,6162
200	473,15	0,8560	0,6420	2,1135E-03	-0,4432
200	473,15	0,8630	0,6473	2,1135E-03	-0,4350
200	473,15	0,8490	0,6368	2,1135E-03	-0,4514
210	483,15	0,9950	0,7463	2,0698E-03	-0,2927
210	483,15	0,9720	0,7290	2,0698E-03	-0,3161
210	483,15	0,9830	0,7373	2,0698E-03	-0,3048

Na figura 50 encontra-se a relação do índice de fluidez em função da temperatura, da qual resulta uma recta cujo declive é o valor da EA/R, onde R toma o valor de $8,314 \times 10^{-3}$ (kJ/mol.K).

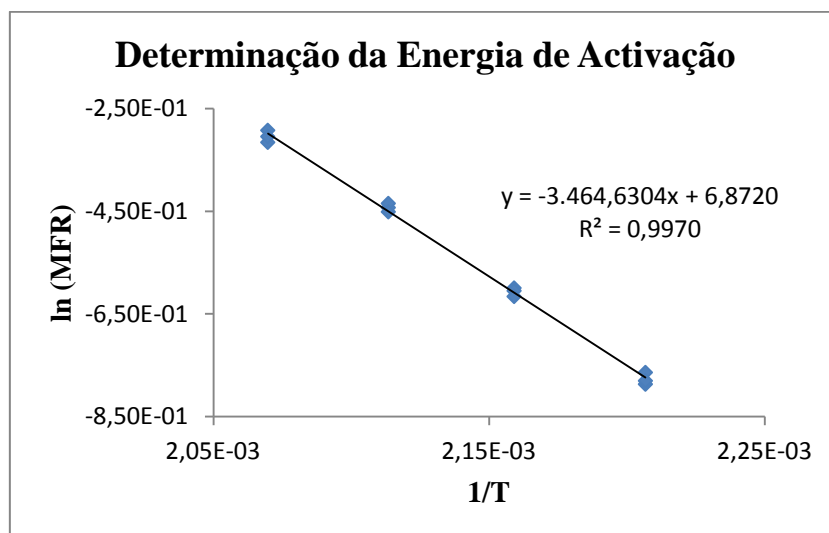


Figura 50 - Determinação da energia de activação

Assim, é possível a determinação da energia de activação, através da seguinte relação:

$$EA = \text{declive da recta} \times R = (3,464 \times 10^3) \times (8,314 \times 10^{-3}) = 28,791 \sim 28,79 \text{ kJ/mol}$$

Após determinação do valor relativo à energia de activação falta apenas proceder à determinação da incerteza associada à sua determinação. Para tal procedeu-se a implementação de um método analítico, no qual, através da correlação entre as diversas matrizes envolvidas foi

possível determinar-se a incerteza. Na equação 30, encontra-se de forma sucinta, a descrição de todo o método, na qual x_i representa $1/T_i$ e y_i representa $\ln(\text{MFR}_i)$.

$$U(EA)_{95\%} = t_{(n-2)} \times \sqrt{\left(\frac{\sum \left\{ \left[\left(\frac{n \times \sum (x_i \times y_i) - \sum x_i \times \sum y_i}{n \times \sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \times x_i + \ln(k) \right] - y_i \right\}^2}{(n-2) \times \sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \times R^2}$$

Equação 30

Após substituição de todos os parâmetros pelos respectivos valores, foi possível determinar a incerteza associada à determinação da energia de activação, a qual é igual a:

$$U(EA)_{95\%} = \pm 1,11.$$

De forma a validar o resultado atrás obtido, foram utilizados outros dois métodos complementares nomeadamente, o método de Crow, Davis & Maxfield e o método de Skoog, West & Holler, tendo-se obtido para os três métodos em causa o mesmo valor para a incerteza, possibilitando afirmar que perante as condições utilizadas, a energia de activação terá o valor que de seguida se apresenta com a referida incerteza associada:

$$EA = 29 \pm 1.$$

4.4. Síntese da Análise de Resultados

O presente trabalho apresenta como principais objectivos avaliar a influência dos parâmetros de ensaio na determinação do índice de fluidez e, determinar a incerteza associada às medições do mesmo.

O índice de fluidez é um parâmetro mundialmente utilizado que desempenha um importante papel na indústria dos plásticos, devido à facilidade de operação, boa repetibilidade dos resultados e baixo custo. A medição deste índice é uma técnica extremamente útil para o controlo e garantia da qualidade, motivo pelo qual é usualmente utilizado durante a produção e fabrico de polímeros. A possibilidade de relacionar este índice com inúmeras características reológicas e com propriedades importantes dos produtos é outro dos motivos para a sua ampla utilização, relações que poderão ser consultadas no anexo A.

De forma a avaliar a influência dos parâmetros de ensaio no índice de fluidez, utilizou-se o desenho experimental. Foram delineados vários desenhos ou planos de experiências no sentido de estudar o efeito de vários factores, os parâmetros de ensaio, sobre a variável de resposta a medir, o índice de fluidez. O principal objectivo do desenho experimental é tornar a análise e interpretação dos resultados clara e simples. Utiliza-se normalmente uma técnica estatística denominada de análise de variância ou ANOVA (do inglês Analysis of Variance) para analisar os resultados das experiências. Neste trabalho todos os desenhos factoriais utilizados foram analisados recorrendo a essa técnica.

A escolha da experimentação factorial, ao invés da experimentação tradicional, deveu-se especialmente por esta última apenas possibilitar o estudo de um factor de cada vez, mantendo os restantes constantes, o que leva à não detecção da existência de interacções entre os factores. A experimentação tradicional requer assim um maior número de experiências, face à experimentação factorial, com a agravante de não identificar as possíveis interacções entre os factores.

O estudo iniciou-se pela aplicação de um planeamento factorial fraccionado, de forma a averiguar qual ou quais os factores que apresentavam um efeito significativo no índice de fluidez do polímero estudado. Os desenhos factoriais fraccionados são muito utilizados numa fase inicial de triagem onde se pretende separar os factores significativos dos factores não significativos, usando-se especialmente quando o número de factores em estudo é elevado e, como tal, o número de experiências a realizar muito elevado. Utilizou-se um desenho factorial fraccionado do tipo 2^{5-1} com resolução V, com o objectivo de estudar 5 factores, nomeadamente, temperatura do plastómetro, peso de carga, comprimento da medição, tipo de corte e número de provetes. Para estudar cinco factores seria necessário utilizar um conjunto mínimo de 32 experiências e de forma a melhor estimar o erro seria conveniente usar pelo menos uma réplica o que daria um total de 64 experiências para realizar. Como se utilizou um gerador o número mínimo de experiências a realizar seria de 16, mas com o uso de uma réplica elevou-se o número de experiências para 32. Verifica-se assim que a utilização de factoriais fraccionados permite poupar tempo e outros recursos pois pode-se reduzir bastante o número de experiências a realizar. No entanto tem limitações pois pelo facto de não se realizarem todas as combinações, existem efeitos que se encontram confundidos ou mascarados com outros efeitos, o que requer uma análise cuidada dos resultados. O facto de a resolução ser elevada torna mais simples a interpretação e análise dos factores e interacções que se encontram confundidos entre si. Com o uso de uma resolução V nunca se tem efeitos principais confundidos com outros efeitos principais nem tão pouco interacções de dois factores confundidas entre si. Numa segunda fase utilizou-se um planeamento factorial completo do tipo 2^3 , com replicação, de forma a estudar

um factor adicional, o diâmetro da feira, e o efeito da interacção entre este factor e os demais factores e interacções já estudados na fase anterior, que haviam sido considerados significativos. Uma abordagem mais correcta teria sido estudar logo de início os seis factores, contudo, tal não foi possível pois foi necessário construir novas feiras para a realização deste estudo. Numa terceira e última fase de experimentação utilizou-se mais uma vez um desenho factorial completo, de forma a averiguar se o efeito de algum dos factores considerados não significativos não estaria escondido pelo efeito dos demais. Para tal, aplicou-se o factorial completo 2^3 com replicação.

A validação dos resultados que serviram de base para a análise atrás apresentada foi efectuada através da utilização de dois softwares distintos, nomeadamente, Excel e Minitab. A consequente comparação entre estes dois softwares possibilitou uma maior credibilidade à análise efectuada, uma vez que os resultados obtidos por ambos foram sempre idênticos.

Para a determinação da incerteza associada à medição do índice de fluidez utilizou-se um método de trabalho referido no Guia para a Expressão da Incerteza da Medição, denominado por método GUM, tendo sido aplicada a abordagem “passo a passo”. A resposta medida foi o índice de fluidez em volume, pois comparando-o com o índice de fluidez em massa, a incerteza da medição obtida é inferior, uma vez que o número de parâmetros a incluir no cálculo da incerteza relativa à medição do índice de fluidez em volume é menor.

Desta forma, iniciou-se o processo de cálculo da incerteza da medição pela determinação das equações características relativas a cada um dos parâmetros. Com base no coeficiente de determinação, decidiu-se estudar o comportamento da função quadrática de 2ª ordem e da função linear.

Por fim, procedeu-se ao cálculo da incerteza expandida. Para tal, foram determinadas as incertezas associadas ao equipamento e às funções utilizadas. Procedeu-se ao cálculo das correlações entre as variáveis, comprovando-se a correlação linear positiva entre cada par de variáveis, pois quando uma aumentava, a outra apresentava um comportamento semelhante.

Após aplicação do método GUM, concluiu-se que os cálculos apresentados por este são de simples implementação, não necessitando da aplicação de um software específico ou da necessidade de conhecimentos avançados em matemática. A metodologia seguida é de entendimento simples, pois as inúmeras etapas são descritas de forma bastante perceptível. Contudo, as aproximações do método podem introduzir erros desconhecidos na incerteza calculada e as derivadas utilizadas podem ser algo difíceis.

A abordagem “*bottom-up*” utilizada para a quantificação das fontes de incerteza apresenta como principal vantagem, a explicitação de todas as fontes de incerteza consideradas no cálculo, bastante útil de forma a se entender toda a envolvente da incerteza em si. Porém, requer o conhecimento aprofundado da mensuranda, definida detalhadamente no modelo matemático da medição, o que por vezes não é assim tão fácil de obter.

A determinação da energia de activação do fluxo viscoso foi possível através da correlação entre este parâmetro e o índice de fluidez. A consequente determinação da incerteza associada a medição do mesmo parâmetro provou-se de elevada exactidão, tendo-se obtido o mesmo valor para os três métodos utilizados, o qual corresponde a sensivelmente 4% da resposta obtida.

A tabela apresentada de seguida sumariza os principais resultados obtidos, com vista a execução dos objectivos propostos inicialmente.

Tabela 22 - Sumário dos resultados obtidos

Avaliação da influência dos parâmetros de ensaio associada ao índice de fluidez	
Parâmetros com significado estatístico	Temperatura do plastómetro Peso de carga Diâmetro da fiera
Parâmetros sem significado estatístico (ou com peso significativamente baixo quando comparados com os demais)	Comprimento da medição Tipo de corte Número de provetes
Incerteza da medição associada ao índice de fluidez	
Função característica de cada variável	Função quadrática de 2ª ordem
Incerteza padrão combinada MVR	0,06
Factor de expansão	2
Valor MVR	0,7 (cm ³ /10 min)
Incerteza expandida MVR	± 0,1
Valor MFR	0,5 (g/10 min)
Incerteza expandida MFR	± 0,1
Objectivo extra: Energia de activação	
Valor EA	29 (kJ/mol)
Incerteza expandida EA	± 1

5. Considerações Finais

A avaliação da influência dos parâmetros de ensaio na determinação do índice de fluidez foi elaborada em três fases distintas.

Numa primeira fase foram estudados os efeitos dos factores temperatura do plastómetro, peso de carga, comprimento da medição, tipo de corte e número de provetes, bem como as interacções entre ambos. Após a realização de 32 experiências, de uma forma aleatória, concluiu-se que para um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), os factores temperatura do plastómetro e peso de carga, tal como a interacção entre estes dois factores são significativos e como tal influenciam a resposta medida.

Numa segunda fase realizou-se um conjunto de 16 experiências para estudar os factores temperatura do plastómetro, peso de carga e diâmetro da fieira, tal como as interacções entre ambos. Desta forma e utilizando uma vez mais um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), concluiu-se que todos os factores e interacções são significativos, bem como todas as interacções entre eles.

Na terceira e última fase, foram estudados os factores comprimento da medição, tipo de corte e número de provetes, utilizando-se novamente um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), tendo-se chegado à conclusão que o tipo de corte e o número de provetes são não significativos e que o comprimento da medição, apesar de significativo, tem uma contribuição muito baixa tal como se pode constatar pelos resultados obtidos na ANOVA.

A etapa seguinte incidiu na determinação da incerteza associada às medições do índice de fluidez.

Após os estudos efectuados aos parâmetros temperatura do plastómetro, diâmetro da fieira e peso de carga, facilmente se concluiu que a função quadrática de 2ª ordem é aquela que melhores resultados apresenta.

De seguida, efectuou-se a validação das referidas equações, através da realização de uma interpolação. Para os casos estudados, nomeadamente, temperatura e peso de carga, os valores obtidos experimentalmente situaram-se dentro do intervalo de abrangência dos valores estimados por interpolação, validando-se desta forma as referidas equações, e assim, o modelo utilizado. O mesmo estudo não pode ser efectuado ao diâmetro da fieira, uma vez que para tal, necessitava-se de uma nova fieira.

Assim, foi possível proceder ao cálculo da incerteza padrão combinada, utilizando-se para tal, a lei da propagação das incertezas, tendo o valor obtido sido de 0,06. Após determinação do factor de expansão, respectivamente, $k = 2$, foi possível determinar a incerteza expandida, tendo-se obtido para o índice de fluidez em volume

$$MVR = 0,7 \pm 0,1.$$

Após análise do valor obtido, conclui-se que este foi um pouco elevado, sendo equivalente a sensivelmente 16% do valor medido para o índice de fluidez em volume. Porém, podem ser apresentados diversos motivos para tal, entre eles:

- Para o cálculo da incerteza, foram utilizados inúmeros parâmetros, tendo ainda sido aplicada a correlação entre eles, o que fez aumentar a incerteza expandida;
- Os cálculos efectuados tiveram sempre como principio, a majoração dos resultados obtidos, o que diminuiu a qualidade da resposta final;
- O próprio material em si, não teria a homogeneidade pretendida, causando uma maior dispersão dos valores.

A transformação do índice de fluidez em volume para o índice de fluidez em massa permitiu a obtenção do seguinte valor: $MFR = 0,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, o qual apresenta uma incerteza de $\pm 0,1$. Ora, a comparação este valor com o valor indicado na ficha técnica do produto, nomeadamente, $MFR = 0,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, permite concluir que as medições efectuadas (neste caso, mediante as condições padrão referidas na norma) foram realizadas correctamente, uma vez que os valores em causa são semelhantes, permitindo ainda comprovar que o produto utilizado era de facto o que constava na ficha técnica.

A realização deste estudo foi importante para o LNEC, pois não só permitiu avaliar e quantificar as grandezas que influenciam o resultado da medição do índice de fluidez, através da utilização de um equipamento relativamente novo, cujo software permite diversos procedimentos operativos, como igualmente permitiu calcular a incerteza associada aos referidos resultados. Até à data, o LNEC nunca tinha realizado este tipo de trabalho, apresentando como mais-valia o facto de se terem alcançado os objectivos propostos inicialmente, podendo essa mais-valia ser acrescida em termos de investigação futura. A realização deste estudo possibilitará ao LNEC uma ideia acerca do valor da incerteza obtida, permitindo a sua comparação com o desvio padrão interlaboratorial, o que permitirá uma comparação do seu desempenho com outros laboratórios semelhantes e, possibilitará a

implementação de acções preventivas para melhoria dos procedimentos do laboratório, entre outros, garantindo que as amostras em estudo são de conhecida homogeneidade e qualidade.

Em suma, apesar do valor obtido para a incerteza da medição ser um pouco elevado, concluiu-se que os objectivos inerentes à elaboração do respectivo trabalho final de mestrado foram atingidos, pois não só foi possível a determinação dos parâmetros que influenciam o índice de fluidez, tendo-se compreendido os motivos de tal influência, como foi possível o cálculo da incerteza associada às determinações, com um detalhe elevado. Além dos objectivos propostos, foi ainda possível efectuar a determinação da energia de activação do fluxo viscoso, através da correlação entre esta e o índice de fluidez, determinando-se igualmente a incerteza associada a essa determinação, provando-se desta forma a relação entre este índice e um importante parâmetro de caracterização dos polímeros.

Bibliografia

ASTM D883-11. Standard Terminology Relating to Plastics. American Society for Testing and Materials.

Atkins, P., Paula, J., 2004. Atkins Físico Química. 7ª Ed. LTC Editora, Rio de Janeiro.

Barwick, V.J., Ellison, S.L.R., 1998. Estimating measurement uncertainty using a cause and effect and reconciliation approach, Part 2: Measurement uncertainty estimates compared with collaborative trial expectation. Laboratory of the Government Chemist, United Kingdom.

Bell, S., 2001. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. 2nd Ed. National Physical Laboratory, United Kingdom.

Bolgar, M., Hubball, J., Groeger, J., Meronek, S., 2008. Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives. CRC Press, United States of America.

Burdick, R.K., Borrór, C.M., Montgomery, D.C., 2005. Design and Analysis of Gauge R&R Studies: Making Decisions with Confidence Intervals in Random and Mixed ANOVA Models. Siam, Philadelphia.

Cáceres, C.A., Canevarolo, S.V., 2006. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a Degradação Termo-Mecânica do Polipropileno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 16 (4), pp. 294-298.

Chang, R., 1994. Química. 5ª Ed. McGraw-Hill, Lisboa.

Eurachem, 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2nd Ed. Laboratory of the Government Chemist, London.

Filliben, J.J., 1975. The Probability Plot Correlation Coefficient Test for Normality. *Technometrics* 17 (1).

Guimarães, R.C., Cabral, J.A.S., 1997. Estatística. McGraw-Hill, Lisboa.

ISO 1209-2:2007. Rigid cellular plastics – Determination of flexural properties – Part 2: Determination of flexural strength and apparent flexural modulus of elasticity. International Organization for Standardization.

Jacquelin, J., 1993. A Reliable Algorithm for the Exact Median Rank Function. IEEE Transactions on Electrical Insulations 28 (2).

JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology.

JCGM 101:2008. Evaluation of measurement data: Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method. Joint Committee for Guides in Metrology.

JCGM 104:2009. Evaluation of measurement data: An introduction to the “Guide of the expression of uncertainty in measurement” and related documents. Joint Committee for Guides in Metrology.

JCGM 200:2008. International Vocabulary of Metrology: Basic and General Concepts and Associated Terms. 3rd Ed. Joint Committee for Guides in Metrology.

Jornada, D.H., Caten, C., 2007. Uma Revisão Sobre Abordagens E Métodos De Cálculo De Incertezas. V Congresso Latino Americano de Metrologia. Metrosul, Brasil, Novembro 19-22.

Kirkup, L., Frenkel, B., 2006. An Introduction to Uncertainty in Measurement Using the GUM. Cambridge University Press, New York.

Locati, G., Poggio, S., Rathenow, J., 1996. The New Melt Flow Rate Testers: Not Merely Graders...but Powerful Polymer Analysers. Polymer Testing (15), pp. 443-454.

Malpass, D.B., 2010. Introduction to Industrial Polyethylene – Properties, Catalysts, Processes. Wiley, Massachusetts.

Marques, T.G., 1997. A hipótese de estudo determina a análise estatística: Um exemplo com o modelo ANOVA. Análise Psicológica (15), pp. 19-28.

Monteiro, A.V., Gonçalves, A.F., 2011. Assessment of Concrete Cover in Structures, Part 1: Statistical Tolerance Analysis Approach. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Montgomery, D.C., Runger, G.C., 2003. Applied Statistics and Probability for Engineers. 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

NP EN ISO 1133:2007. Materiais plásticos. Determinação do índice de fluidez em massa (MFR) e em volume (MVR) dos materiais termoplásticos.

OGC, 2007. Guia para a Quantificação da Incerteza em Ensaios Químicos. Instituto Português de Acreditação.

Peacock, A.J., 2000. Handbook of Polyethylene – Structures, Properties and Applications. Marcel Dekker, Inc., New York.

Rabinovich, S.G., 2005. Measurement Errors and Uncertainty. Theory and Practice. 3rd Ed. Springer, United States of America.

Ramsey, M.H., Ellison, S.L.R., 2007. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Eurachem.

Rawlings, J.O., Pantula, S.G., Dickey, D.A., 1998. Applied Regression Analysis: A Research Tool. 2nd Ed. Springer, United States of America.

Rheology School. Hampshire, United Kingdom. [Consult. 18-07-2011]. Disponível em [www:
http://www.rheologyschool.com/rheology_glossary.html](http://www.rheologyschool.com/rheology_glossary.html).

Rides, M., Allen, C., Omloo, H., Nakayama, K., Cancelli, G., 2009. Interlaboratory comparison of melt flow rate testing of moisture sensitive plastics. Polymer Testing (28), pp. 572-591.

Rocha, M.C.G., Coutinho, F.M.B., Balke, S., 1994. Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. Polímeros: Ciência e Tecnologia (2), pp. 33-37.

Rosa, D.S., Chui, Q.S.H., Franciscone, C., Baptista, J.A.F., 2007. An interlaboratory comparison of the melt flow index: Relevant aspects for the participant laboratories. Polymer Testing (28), pp. 576-586.

Sahuquillo, A., Rauret, G., 2006. Uncertainty and traceability: the view of the analytical chemist. International Workshop: Rome, March.

Shenoy, A.V., Saini, D.R., 1986a. Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Rheological Parameter, Part 1. Advances in Polymer Technology 6 (1), pp. 1-58.

Shenoy, A.V., Saini, D.R., 1986b. Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Rheological Parameter, Part 2. Advances in Polymer Technology 6 (2), pp. 125-145.

Smith, A., 2001. Melt flow testing finds greater usefulness. 5th Ed. Plastics Additives & Compounding 3, pp. 28-31.

Todd, R.H., Allen, D.K., Alting, L., 1994. Manufacturing Processes Reference Guide. 1st Ed. Industrial Press Inc., New York.

Wong, A.C.-Y., 1998. Factors affecting extrudate swell and melt flow rate. Journal of Materials Processing Technology (79), pp. 163-169.

ANEXOS

Anexo A – Funções que caracterizam a relação do índice de fluidez com outras características (todas as funções encontram-se em (Shenoy e Saini, 1986a))

Efeito do peso molecular médio e das ramificações no índice de fluidez

A relação entre o índice de fluidez e o peso molecular médio de polietilenos lineares e ramificados, elaborada por Dark, encontra-se apresentada de seguida:

$$\text{Ramificado: } \log(MFR) = (0,454 \times 10^{-5})\bar{M}_w - 0,12713 \quad \text{Equação 31}$$

$$\text{Linear: } -\log(MFR) = (0,6723 \times 10^{-5})\bar{M}_w - 0,49359 \quad \text{Equação 32}$$

Contudo, apesar das expressões acima mencionadas representarem o melhor ajuste para o peso molecular médio, os dados que se obteriam para o polietileno ramificado não seriam correctos, uma vez que indicariam um maior índice de fluidez para um maior peso molecular médio, o que é incorrecto. Assim, foi elaborada por Pilati, uma nova relação entre o índice de fluidez e o peso molecular médio de polímeros ramificados, a qual se encontra de seguida:

$$\text{Ramificado: } \log(MFR) = 16,9 - 3,5 \log(\bar{M}_w) \quad \text{Equação 33}$$

Relação entre o índice de fluidez e a “zero-shear” viscosity

Boenig foi o primeiro a indicar que existia uma relação inversa entre o índice de fluidez e a “zero-shear viscosity”, a qual é apresentada de seguida:

$$\log(MFR) = \text{constante} - \log \eta_0 \quad \text{Equação 34}$$

Mais recentemente, Dutta demonstrou que para a maior parte dos polímeros termoplásticos fundidos, uma estimativa razoável da “zero-shear viscosity” poderia ser obtida através do conhecimento do índice de fluidez, a partir da seguinte equação:

$$\eta_0 = \frac{0,0495W\rho}{MFR} \quad \text{Equação 35}$$

Onde W é o valor do peso de carga do teste e ρ é a densidade do polímero.

Utilização do índice de fluidez para a obtenção de dados reológicos

Os dados reológicos necessários para a elaboração de gráficos só podem ser obtidos a partir de sofisticados instrumentos científicos, os quais estão aquém das capacidades financeiras e técnicas dos produtores de polímeros. Devido a estes impedimentos foi desenvolvido um método por Shenoy (et al) para a estimativa destes dados, através do conhecimento do índice de fluidez com as condições de temperatura e peso de carga apropriados.

Assim, se as condições de carga do índice de fluidez obtido não corresponderem com a curva padrão, então um novo valor do índice de fluidez terá que ser calculado, utilizando a seguinte equação:

$$\frac{MFR_{L_2}}{MFR_{L_1}} = \left(\frac{L_2}{L_1}\right)^{1/n} \quad \text{Equação 36}$$

Onde n é a inclinação da curva padrão, e L_1 e L_2 são as condições de carga utilizadas.

Se forem as condições de temperatura a não apresentarem o valor desejado, para o valor do índice de fluidez determinado, a equação modificada de Arrhenius poderá ser utilizada:

$$\frac{MFR_{T_2}}{MFR_{T_1}} = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad \text{Equação 37}$$

Onde T_1 é a temperatura recomendada na norma, T_2 é a temperatura à qual se pretende determinar o índice de fluidez, R é a constante dos gases perfeitos e E é a energia de activação para o fluxo viscoso.

Relação entre o índice de fluidez e a extrusão

Com a importância crescente dos plásticos, cada vez mais os processos industriais envolvem a extrusão de polímeros através de feiras com interiores cada vez mais complexos para formar o produto final. A forma destas feiras e a queda de pressão resultante são factores importantes que previnem defeitos no fluxo e que controlam a qualidade do produto final. Um método para a previsão dessa queda de pressão, resultante da deslocação do fluxo no interior da feira, é baseado numa abordagem simples que utiliza o índice de fluidez, e que foi fornecida por Shenoy e Saini. A expressão geral proposta para tal é a seguinte:

$$\frac{\Delta P H_c (MFR)^n}{2L_d} = f_1 f_2 \left(\frac{Q}{H_c^3} \right)^n \quad \text{Equação 38}$$

Onde f_1 é uma função dos parâmetros geométricos baseados na forma da fieira, f_2 é uma função das propriedades do fluido, H_c é uma característica dos parâmetros geométricos específica a cada forma geométrica, Q é o caudal que atravessa a fieira, n é um parâmetro adimensional associado à lei da potência, L_d é o comprimento da fieira e ΔP é a queda de pressão. As expressões f_1 e f_2 são fornecidas consoante a forma da fieira, e uma vez que no presente trabalho, estamos perante um orifício cilíndrico, a expressão resultante seria:

$$H_c = R; f_1 = 1; f_2 = K \left(\frac{3n+1}{\pi n} \right)^n \quad \text{Equação 39}$$

Onde R é o raio interno da fieira e por K entenda-se índice de consistência, o qual permite avaliar a menor ou maior facilidade de opor resistência a uma dada deformação.

Anexo B – Ficha técnica do polietileno

HE2470

DESCRIPTION

HE2470 is a black high density polyethylene for pressure applications such as water, gas, pressure sewage, relining, sea outfall and industrial pipes.

HE2470 is classified as a MRS 8.0 material (PE 80).

The combination of high mechanical strength and excellent long term performance makes HE2470 the ideal pressure pipe material. Well dispersed Carbon Black gives outstanding UV resistance. Long term stability is ensured by an optimised stabilisation system.

PROPERTIES

	Typical Value*	Unit	Test Method
Density (Base resin)	948	kg/m ³	ISO 1183/ISO 1872-2B
Density (Compound)	959	kg/m ³	ISO 1183/ISO 1872-2B
Melt Flow Rate (190°C/2.16 kg)	0.1	g/10 min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190°C/5.0 kg)	0.5	g/10 min	ISO 1133
Carbon black content	≥ 2	%	ASTM D 1603
Tensile stress at yield	22	MPa	ISO/DIS 6259
Elongation at yield	9	%	ISO/DIS 6259
Elongation at break	> 600	%	ISO/DIS 6259
Tensile modulus	900	MPa	ISO/DIS 6259
Charpy impact, unnotched (23°C)	No failure	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Brittleness temperature	< -70	°C	ASTM D 746
Thermal stability (210°C)	15	min	EN 728
ESCR (10 % Igepal), F ₅₀	> 10000	h	ASTM D 1693-A

* Data should not be used for specification work

PROCESSING GUIDELINES

The actual extrusion conditions will depend on the type of equipment used. They will also depend on size and wall thickness of the pipe produced. The following conditions may be used as a guideline when starting up the extruder.

Cylinder	180 - 210°C
Head	200 - 210°C
Die	200 - 210°C
Melt temperature	200 - 210°C

For normal extrusion conditions and applications we suggest preheating and drying with a maximum preheating temperature of 90°C.

Specific recommendations for processing conditions can be determined only when the application and type of equipment are known. Please contact your local Borealis representative for such particulars.

STORAGE AND HANDLING

The product should be stored in dry conditions at temperatures below 60°C and protected from UV-light.

Improper storage can initiate degradation.

SAFETY

HE2470 is not classified as a dangerous preparation.

Dust and fines from the product may give a risk for dust explosion. All equipment should be properly earthed.

Inhalation of dust may irritate the respiratory system and should be avoided.

During processing of the product small amounts of fumes are generated, which require proper ventilation.

RECYCLING

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning but for pipe applications only if approved in the relevant standard or specification. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

A Safety Datasheet is available on request. Please contact your Borealis representative for more details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product.

Anexo C – Procedimento experimental detalhado

Ligar o equipamento:

- Pressionar o botão “0/1”, de forma a ligar o plastómetro (o qual se situa na parte de trás deste);
- Seleccionar a hiperligação que se encontra no computador “CEAST WINMFT”, para iniciar o programa.

Ajuste ao zero do plastómetro:

- Realizar o ajuste ao zero do plastómetro, o qual é efectuado uma única vez, imediatamente antes da realização do primeiro ensaio. Executar da seguinte maneira:
 - Retirar o êmbolo do interior do cilindro;
 - Introduzir a massa estabilizadora no interior do cilindro, no qual já se deve encontrar a fieira e introduzir o êmbolo;
 - No menu do plastómetro, pressionar o botão “F3” até estabilizar, isto é, o valor ser igual a zero (tempo médio previsto = 3 segundos);
 - Abrir o tampão, situado na extremidade inferior do cilindro, de forma a se retirar a fieira e a massa estabilizadora;
 - Fechar o tampão, retirar o êmbolo do interior do cilindro, introduzir a fieira e reintroduzir o êmbolo (caso este passo demore algum tempo, será necessário voltar a pressionar “F3”, de forma a se voltar ao ecrã da estabilização);
 - Pressionar o botão “START” o que fará iniciar o ajuste ao zero do plastómetro (tempo médio aconselhável de 15 minutos após ter sido atingida a temperatura de trabalho).

Preparação do ensaio:

- No programa, seleccionar o modo “ MFT”;
- Seleccionar “Parameters”, de forma a se definirem os parâmetros do ensaio;
- Seleccionar “Melt Flow”;
- Definir o nome da amostra e pressionar “F2”;
- Introduzir no cilindro a amostra a analisar, previamente pesada numa balança analítica, num tempo máximo de 1 minuto.

Nota: Sugere-se que a amostra seja colocada de forma faseada, realizando-se uma compressão manual em cada fase, assegurando que o material fique isento de ar tanto quanto possível.

Início do ensaio:

- Pressionar “F2”, iniciando-se o ensaio pela etapa do pré-aquecimento da amostra, que decorrerá durante 5 minutos;

Nota: A quantidade de extrudido obtida durante a etapa do pré-aquecimento da amostra será eliminada. Só a partir do segundo extrudido obtido se poderá considerar útil e assim, utilizado no ensaio.

Nota: O tempo máximo de duração do ensaio é 25 minutos. Se após as etapas de pré-aquecimento e obtenção do(s) restante(s) extrudido(s) este período de tempo for ultrapassado, o ensaio não poderá ser considerado válido, e assim, terá que ser repetido. Para ensaios reservados à investigação, esta nota não se aplica.

- Recolher o(s) extrudido(s) obtido(s), deixando-o(s) arrefecer à temperatura ambiente durante 10 minutos;
- Proceder à limpeza do plastómetro (vide final do procedimento);
- Com o auxílio de uma balança analítica, pesar o(s) extrudido(s);
- Introduzir no programa o peso obtido;
- Seleccionar a opção “%”;
- Imprimir os dados obtidos e finalizar o ensaio;
- Após a realização do último ensaio, pressionar o botão “0/1”, para desligar o plastómetro.

Nota: Se durante a realização do ensaio forem detectados ruídos semelhantes ao “rebentar de bolhas”, o ensaio terá que ser repetido, uma vez que este fenómeno resulta da incorrecta compressão inicial, indicando a presença em excesso de oxigénio, o que poderá ter degradado a amostra. Caso este fenómeno decorra apenas durante a etapa de pré-aquecimento, o ensaio será utilizado.

Limpeza do plastómetro:

- Adoptar o seguinte procedimento para a limpeza do plastómetro:
 - De forma a auxiliar a remoção da fieira, em conjunto com o restante produto que ficou no interior do cilindro, abrir o tampão e percorrer o cilindro com uma haste metálica envolta num pano de algodão;
 - Com o auxílio de uma lâmina de bisturi, separar a fieira do produto, atravessando esta com uma haste de metal, de forma a proceder à remoção de produto que possa ter ficado retido na cavidade da fieira;
 - Percorrer novamente o interior do cilindro com a haste metálica envolta num pano de algodão, quantas vezes forem necessárias até não restar produto no mesmo;
 - Limpar o êmbolo com um pano de algodão;
 - Verificar a cavidade da fieira com o calibre passa/não passa;
 - Fechar o tampão e introduzir a fieira e o êmbolo no interior do cilindro.

Nota: Caso se verifique a acumulação de sujidade no êmbolo, este deverá ser limpo com um solvente a quente, por exemplo, xilol.

Nota: Em ensaios com poliolefinas não utilizar materiais que contenham cobre, por exemplo, escovas em latão, para limpar o cilindro, o êmbolo ou a fieira, pois poderá acelerar a degradação do polímero.

Anexo D – Planeamento factorial

A utilização bem sucedida de factoriais fraccionados baseia-se em três ideias chave:

1. **O princípio de “Sparsity of effects”.** Quando existem várias variáveis, é provável que o processo ou sistema seja conduzido principalmente por alguns dos efeitos principais e algumas interacções de ordem baixa.
2. **A propriedade de projecção.** Os desenhos factoriais fraccionados podem ser projectados em factoriais mais fortes para o subconjunto de factores significativos.
3. **Experimentação sequencial.** É possível combinar experiências de dois ou mais factoriais fraccionados para agrupar sequencialmente num desenho maior de forma a estimar os efeitos dos factores e interacções com interesse.

O conceito de resolução do desenho factorial fraccionado é muito útil de forma a poder classificar o fraccionado de acordo com o padrão de efeitos confundidos que este produz. Os desenhos factoriais fraccionados de resolução III, IV e V são particularmente importantes.

- **Fraccionado de resolução III** – são fraccionados nos quais os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais, mas os efeitos principais encontram-se confundidos com interacções de dois factores e algumas interacções de dois factores podem estar confundidas entre si (Ex: O factorial 2^{3-1} com I = ABC tem resolução III, e designa-se usualmente por 2_{III}^{3-1}).
- **Fraccionado de resolução IV** – são fraccionados nos quais os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais ou com interacções de dois factores mas as interacções de dois factores estão confundidas entre si (Ex: O factorial 2^{4-1} com I = ABCD tem resolução IV, e designa-se usualmente por 2_{IV}^{4-1}).
- **Fraccionado de resolução V** – nestes fraccionados nem os efeitos principais nem as interacções de dois factores estão confundidas com outros efeitos principais ou com outras interacções de dois factores, mas as interacções de dois factores estão confundidas com interacções de três factores (Ex: O factorial 2^{5-1} com I = ABCDE tem resolução V, e designa-se usualmente por 2_V^{5-1}).

Anexo E – Tabela de probabilidades associada à cauda direita de distribuições

F_{GL1}, F_{GL2}

$\alpha = 5\%$	
$GL_1 \rightarrow$	$GL_2 \uparrow$
	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40 50 100 150 200
1	161 200 216 225 230 234 237 239 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254
2	18.5 19.0 19.2 19.2 19.3 19.3 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.4 19.5 19.5 19.5 19.5 19.5
3	10.1 9.55 9.28 9.12 9.01 8.94 8.89 8.85 8.81 8.79 8.76 8.74 8.71 8.69 8.67 8.66 8.63 8.62 8.59 8.58 8.55 8.54
4	7.71 6.94 6.59 6.39 6.26 6.16 6.09 6.04 6.00 5.96 5.94 5.91 5.87 5.84 5.82 5.80 5.77 5.75 5.72 5.70 5.66 5.65
5	6.61 5.79 5.41 5.19 5.05 4.95 4.88 4.82 4.77 4.74 4.70 4.68 4.64 4.60 4.58 4.56 4.52 4.50 4.46 4.44 4.41 4.39
6	5.99 5.14 4.76 4.53 4.39 4.28 4.21 4.15 4.10 4.06 4.03 4.00 3.96 3.92 3.90 3.87 3.83 3.81 3.77 3.75 3.71 3.70
7	5.59 4.74 4.35 4.12 3.97 3.87 3.79 3.73 3.68 3.64 3.60 3.57 3.53 3.49 3.47 3.44 3.40 3.38 3.34 3.32 3.27 3.25
8	5.32 4.46 4.07 3.84 3.69 3.58 3.50 3.44 3.39 3.35 3.31 3.28 3.24 3.20 3.17 3.15 3.11 3.08 3.04 3.02 2.97 2.95
9	5.12 4.26 3.86 3.63 3.48 3.37 3.29 3.23 3.18 3.14 3.10 3.07 3.03 2.99 2.96 2.94 2.89 2.86 2.83 2.80 2.76 2.73
10	4.96 4.10 3.71 3.48 3.33 3.22 3.14 3.07 3.02 2.98 2.94 2.91 2.86 2.83 2.80 2.77 2.73 2.70 2.66 2.64 2.59 2.56
11	4.84 3.98 3.59 3.36 3.20 3.09 3.01 2.95 2.90 2.85 2.82 2.79 2.74 2.70 2.67 2.65 2.60 2.57 2.53 2.51 2.46 2.43
12	4.75 3.89 3.49 3.26 3.11 3.00 2.91 2.85 2.80 2.75 2.72 2.69 2.64 2.60 2.57 2.54 2.50 2.47 2.43 2.40 2.35 2.32
13	4.67 3.81 3.41 3.18 3.03 2.92 2.83 2.77 2.71 2.67 2.63 2.60 2.55 2.51 2.48 2.46 2.41 2.38 2.34 2.31 2.26 2.23
14	4.60 3.74 3.34 3.11 2.96 2.85 2.76 2.70 2.65 2.60 2.57 2.53 2.48 2.44 2.41 2.39 2.34 2.31 2.27 2.24 2.19 2.16
15	4.54 3.68 3.29 3.05 2.90 2.79 2.71 2.64 2.59 2.54 2.51 2.48 2.42 2.38 2.35 2.33 2.28 2.25 2.20 2.18 2.12 2.10
16	4.49 3.63 3.24 3.01 2.85 2.74 2.66 2.59 2.54 2.49 2.46 2.42 2.37 2.33 2.30 2.28 2.23 2.19 2.15 2.12 2.07 2.04
17	4.45 3.59 3.20 2.96 2.81 2.70 2.61 2.55 2.49 2.45 2.41 2.38 2.33 2.29 2.26 2.23 2.18 2.15 2.10 2.08 2.02 2.00
18	4.41 3.55 3.16 2.93 2.77 2.66 2.58 2.51 2.46 2.41 2.37 2.34 2.29 2.25 2.22 2.19 2.14 2.11 2.06 2.04 1.98 1.95
19	4.38 3.52 3.13 2.90 2.74 2.63 2.54 2.48 2.42 2.38 2.34 2.31 2.26 2.21 2.18 2.16 2.11 2.07 2.03 2.00 1.94 1.91
20	4.35 3.49 3.10 2.87 2.71 2.60 2.51 2.45 2.39 2.35 2.31 2.28 2.22 2.18 2.15 2.12 2.07 2.04 1.99 1.97 1.91 1.88
21	4.32 3.47 3.07 2.84 2.68 2.57 2.49 2.42 2.37 2.32 2.28 2.25 2.20 2.16 2.12 2.10 2.05 2.01 1.96 1.94 1.88 1.84
22	4.30 3.44 3.05 2.82 2.66 2.55 2.46 2.40 2.34 2.30 2.26 2.23 2.17 2.13 2.10 2.07 2.02 1.98 1.94 1.91 1.85 1.82
23	4.28 3.42 3.03 2.80 2.64 2.53 2.44 2.37 2.32 2.27 2.24 2.20 2.15 2.11 2.08 2.05 2.00 1.96 1.91 1.88 1.80 1.79
24	4.26 3.40 3.01 2.78 2.62 2.51 2.42 2.36 2.30 2.25 2.22 2.18 2.13 2.09 2.05 2.03 1.97 1.94 1.89 1.86 1.80 1.77
25	4.24 3.39 2.99 2.75 2.60 2.49 2.40 2.34 2.28 2.24 2.20 2.16 2.11 2.07 2.04 2.01 1.96 1.92 1.87 1.84 1.78 1.75
26	4.23 3.37 2.98 2.74 2.59 2.47 2.39 2.32 2.27 2.22 2.18 2.15 2.09 2.05 2.02 1.99 1.94 1.90 1.85 1.82 1.76 1.73
27	4.21 3.35 2.96 2.73 2.57 2.46 2.37 2.31 2.25 2.20 2.17 2.13 2.08 2.04 2.00 1.97 1.92 1.88 1.84 1.81 1.74 1.71
28	4.20 3.34 2.95 2.71 2.56 2.45 2.36 2.29 2.24 2.19 2.15 2.12 2.06 2.02 1.99 1.96 1.91 1.87 1.82 1.79 1.73 1.69
29	4.18 3.33 2.93 2.70 2.55 2.43 2.35 2.28 2.22 2.18 2.14 2.10 2.05 2.01 1.97 1.94 1.89 1.85 1.81 1.77 1.71 1.67
30	4.17 3.32 2.92 2.69 2.53 2.42 2.33 2.27 2.21 2.16 2.13 2.09 2.04 1.99 1.96 1.93 1.88 1.84 1.79 1.76 1.70 1.66

Anexo F – Fórmula de cálculo para a distribuição dos efeitos

Os gráficos de probabilidades podem ser úteis para suportar a decisão sobre qual dos tipos de distribuição devem ser escolhidos para descrever a população específica abrangida, uma vez que permitem avaliar a qualidade do ajuste da distribuição dos resultados de uma forma bastante simples (Monteiro e Gonçalves, 2011).

Existem diversas fórmulas que fornecem valores aproximados da função de classificação mediana $F(i,n)$, em que F é o estimador da probabilidade cumulativa (Jacquelin, 1993).

As aproximações comuns da função de classificação mediana são muito boas e geralmente suficientes na prática. A aproximação de *Filliben* é especialmente recomendada (Jacquelin, 1993).

O algoritmo utilizado por *Filliben* é muito rápido e ainda suficientemente preciso (erro máximo $< 0,0003$ para todos “ i ” e “ n ”), de modo a ser recomendado na prática:

$$m_i = \begin{cases} 1 - m_n = 1 - 0,5^{(1/n)}, & i = 1 \\ (i - 0,3175) / (n + 0,365), & i = 2, 3, \dots, n - 1 \\ 0,5^{(1/n)}, & i = n \end{cases}$$

Em que “ i ” corresponde ao ensaio em causa, “ n ” corresponde ao total de ensaios e “ m_i ” corresponde à média da ordem estatística (Filliben, 1975).

Anexo G – Pressupostos da análise de variância

Os pressupostos do modelo da análise da variância são os seguintes:

- **Resíduos normalmente distribuídos**

Vários estudos evidenciam que a não normalidade dos resíduos na variável de resposta não afecta seriamente a análise das médias para um modelo fixo quando o número de observações por tratamento é o mesmo para todos os tratamentos. No entanto a não normalidade pode ter efeitos sérios nas estimativas dos componentes da variância especialmente se o modelo for de efeitos variáveis.

Para verificar a normalidade dos resíduos pode-se efectuar uma representação gráfica ou efectuar um teste estatístico:

1. Representação dos resíduos no gráfico de probabilidades para a distribuição Normal. Se o resultado for aproximadamente uma linha recta pode-se concluir que o pressuposto da normalidade é razoavelmente satisfeito. O gráfico pode incluir o procedimento Lilliefors. Se algum ponto sair fora das linhas de Lilliefors conclui-se que a distribuição não é normal.
2. Teste de Shapiro – Wilk.

- **Variâncias desconhecidas mas iguais**

1. A homogeneidade das variâncias dos resíduos pode ser obtida graficamente. Efectuando a representação gráfica dos resíduos em função dos valores previstos, não se deve obter nenhuma estrutura especial.
2. Teste de Bartlett.

- **Independência dos resíduos**

A não independência dos resíduos afecta seriamente as inferências a efectuar, daí o esforço que deve ser feito para minimizar a possibilidade de ter os erros correlacionados. Para tal, as experiências a realizar devem ser efectuadas de uma forma completamente aleatória.

1. A independência dos resíduos pode ser verificada por representação gráfica. O gráfico dos resíduos em função do tempo permite detectar a existência de correlação entre os resíduos. Se estes forem independentes o gráfico não deve evidenciar nenhuma tendência especial.
2. Determinação do coeficiente de auto correlação. O coeficiente de auto correlação indica a forma como os resíduos se correlacionam entre si e pode ser usado para analisar o pressuposto da independência dos erros.

Anexo H - Descrição do modelo matricial (todo o texto poderá ser consultado em
(Rawlings et al, 1998))

A notação matricial é utilizada para simplificar a apresentação de cálculos que são realizados desde regressões simples a regressões múltiplas. Uma matriz não é mais do que uma arrumação rectangular de números.

Como ponto de partida têm-se as matrizes usualmente designadas por X e por Y. No caso de uma regressão simples, a matriz X é agrupada no conjunto de matrizes $M_{n \times 2}$, por na sua constituição existirem “n” linhas representativas, por exemplo, do número de ensaios realizados e, por 2 colunas. A primeira coluna, a qual é composta unicamente por uma sequência de uns, “1”, e a segunda coluna que apresenta os valores da variável independente. No caso de se tratar de uma regressão múltipla, por exemplo, de segunda ordem (tal como no presente estudo), a matriz X é agrupada no conjunto de matrizes $M_{n \times 3}$, sendo a terceira coluna constituída pelos valores da variável independente elevados ao quadrado. A matriz Y é agrupada no conjunto de matrizes $M_{n \times 1}$, por na sua constituição existirem “n” linhas, cada uma das quais representativas, por exemplo, do número de ensaios realizados e por 1 coluna, a qual representa os valores da variável dependente.

No presente estudo, a elaboração das referidas matrizes teve como objectivos:

- i. Determinação dos coeficientes
- ii. Determinação da matriz das variâncias / co-variâncias

As operações matriciais utilizadas durante todo o processo de cálculo são a multiplicação, transposição, inversão e subtracção. Será introduzida a letra “T”, superior à linha, que significará a transposição e o sinal “-1”, também superior à linha, que representará a inversão.

Serão elaborados de seguida cada um dos objectivos, sendo a exemplificação dos mesmos apenas baseada no caso de uma regressão de 2ª ordem.

Determinação dos Coeficientes:

Considerando as matrizes,

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 \end{bmatrix} \text{ e } Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

Inicia-se pela transposição de ambas, ou seja,

$$X^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_n^2 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad Y^T = [y_1 \quad y_2 \quad \dots \quad y_n]$$

O que transforma a matriz X , do tipo $M_{n \times 3}$, por uma matriz X^T , do tipo $M_{3 \times n}$, matriz esta que apresenta agora 3 linhas e “n” colunas e, que transforma a matriz Y , do tipo $M_{n \times 1}$, por uma matriz Y^T , do tipo $M_{1 \times n}$, matriz que apresenta 1 linha e “n” colunas.

De seguida procede-se ao cálculo $X^T * X$, resultando numa matriz do tipo $M_{3 \times 3}$ (numa multiplicação entre duas matrizes, a matriz resultante adquire o número de linhas da primeira matriz e o número de colunas da segunda matriz), sendo obrigatório que a matriz X^T possua o mesmo número de colunas que o número de linhas da matriz X .

A etapa seguinte resulta na inversão da matriz obtida atrás, nomeadamente, $(X^T * X)^{-1}$, continuando a matriz obtida a ser do tipo $M_{3 \times 3}$.

Por fim realiza-se a sequência de multiplicações a seguir indicada, de forma a se determinarem os coeficientes, nomeadamente, $(X^T * X)^{-1} * (X^T * Y)$. Ora, se o resultado da multiplicação $(X^T * X)^{-1}$ é uma matriz do tipo $M_{3 \times 3}$, e o resultado da multiplicação $X^T * Y$ é do tipo $M_{3 \times 1}$, a matriz resultante será do tipo $M_{3 \times 1}$, representando cada uma das três linhas desta nova matriz, os respectivos coeficientes, nomeadamente, “a” para a linha 1, “b” para a linha 2 e “c” para a linha 3.

De uma forma sucinta, poder-se-ia ter representado toda esta notação matricial pela equação normal, definida por:

$$X^T * X * \beta = X^T * Y \quad \text{Equação 40}$$

em que β representa os coeficientes.

As equações normais são sempre consistentes e, portanto, terão sempre uma solução. Se $X^T * X$ possui inversa, então as equações normais têm uma única solução representada por:

$$\beta = (X^T * X)^{-1} (X^T * Y) \quad \text{Equação 41}$$

Determinação da matriz das variâncias / co-variâncias:

Um pressuposto que está subjacente à abordagem da regressão é que o erro aleatório é constante em toda a gama da medição. Às vezes pode ser necessário aplicar uma transformação para alcançar esta característica, designada por homogeneidade da variância. Uma estimativa desta variância é obtida utilizando as seguintes operações matriciais:

$$\text{Variância} = \frac{Y^T * Y - B^T * X^T * Y}{GL} \quad \text{Equação 42}$$

em que B^T representa a transposição da matriz dos coeficientes e GL é o número de graus de liberdade.

Porém, o que no presente caso interessa realmente da análise da regressão é a matriz das variâncias / co-variâncias, que é obtida através de:

$$\text{Matriz variâncias / co - variâncias} = (X^T * X)^{-1} * \frac{Y^T * Y - B^T * X^T * Y}{GL} \quad \text{Equação 43}$$

A variância de cada coeficiente obtém-se através da diagonal principal da matriz atrás descrita. As co-variâncias, dependendo das relações em causa, encontram-se fora da diagonal principal, no triângulo inferior ou no triângulo superior.

Detalhando todo este processo passo a passo, o mesmo terá início após terem sido determinados os coeficientes. Assim, inicia-se pela transposição da matriz dos coeficientes, transformando uma matriz do tipo M_{3*1} , numa outra matriz do tipo M_{1*3} , ou seja, B em B^T .

O passo seguinte é a multiplicação das matrizes $Y^T * Y$, resultando daqui uma matriz do tipo M_{1*1} , ou seja, um único valor numérico. Segue-se uma nova multiplicação, desta vez entre as matrizes $B^T * X^T * Y$, obtendo-se uma vez mais uma matriz do tipo M_{1*1} . Será através da subtração das últimas duas matrizes descritas e subsequente divisão pelo número de graus de liberdade, que se irá obter a estimativa da variância. Por fim, através da multiplicação da matriz $(X^T * X)^{-1}$ pela estimativa da variância obtida atrás será possível obter a matriz das variâncias / co-variâncias, que de uma forma geral possui a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \text{variância} & \text{co - variância} & \text{co - variância} \\ \text{co - variância} & \text{variância} & \text{co - variância} \\ \text{co - variância} & \text{co - variância} & \text{variância} \end{bmatrix}$$