Universidade de Aveiro Departamento de Química

2011

Luísa Castro Marinho

Implementação da tecnologia "*Solid Surface*": problemas e soluções.

Universidade de Aveiro Departamento de Química

2011

Luísa Castro Marinho

Implementação da tecnologia "*Solid Surface*": problemas e soluções.

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Dra. Ana Barros Timmons do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro Nuno Marques da empresa Sanitana.

Dedico este trabalho ao meu avô…

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho Soares Lema Botelho
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade do Minho

Engenheira Ana Marisa Matos
Acrylic Quality Management Manager

Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheiro Nuno Miguel Esteves Marques
Acrylic Plant Manager

agradecimentos

Agradeço aos meus pais que me proporcionaram a oportunidade de chegar até aqui. Obrigada por todo o apoio, amor e carinho que me deram ao longo deste percurso, sem vocês não conseguiria. Um obrigado especial ao resto da minha família.

Agradeço à Professora Doutora Ana Barros não só pela orientação e pela disponibilidade, mas por toda a ajuda concedida ao longo do desenvolvimento de todo o trabalho. Um especial obrigado pela amizade e pelas palavras de incentivo nas horas de maior dificuldade.

À Sanitana por me proporcionar o desenvolvimento do meu trabalho e ter contribuído para uma aprendizagem tanto a nível profissional como pessoal. A todos da Sanitana que me receberam com tanto carinho e me apoiaram incondicionalmente ao longo destes meses. Um especial obrigado à Marisa Matos pela amizade, disponibilidade e por todo o apoio pessoal e profissional ao longo deste percurso.

Ao Engenheiro Nuno Marques por toda a ajuda e disponibilidade.

Ao Engenheiro Victor Gonzalez por todo o apoio, disponibilidade e confiança que depositou em mim.

À Mestre Sandra Magina pela sua dedicação, paciência e amizade.

Por fim, a todos os meus amigos, em especial à Ana Naia e à Bárbara Fonseca por tudo o que representam na minha vida e pelo apoio incondicional que me deram não só nesta fase, mas como em todos os momentos da minha vida.

palavras-chave *Solid surface*, Resina Acrílica, Resina Poliéster Híbrida

resumo

Esta dissertação teve como objectivo principal analisar os factores que influenciam o processo *solid surface* (SS), na unidade fabril Sanitana e propor medidas correctivas.

Nesse sentido procedeu-se a um levantamento bibliográfico sobre a tecnologia SS, assim como sobre as ferramentas da qualidade que permitissem delinear metodologias de análise e de resolução de problemas.

O processo *SS* pode ser realizado por duas vias, utilizando resinas acrílicas ou resinas de poliéster híbridas. Todavia em ambos os processos, as peças finais apresentam problemas tais como a presença de bolhas de ar e diferenças de textura. No entanto, e de um modo geral, o desempenho do processo à base de resina de poliéster híbrida é superior ao do processo à base de resina acrílica e por isso foi o processo definido para este estudo.

Numa primeira fase, procedeu-se ao levantamento das possíveis causas originárias dos problemas previamente identificados, organizando-as num diagrama causa-efeito. A partir do diagrama construído identificaram-se como principais causas para os problemas diagnosticados: (i) as temperaturas da mistura injectada, do molde, e ambiente e (ii) as condições de injecção. Todas as hipóteses levantadas foram testadas em fábrica, tendo-se verificado que o controlo das temperaturas de injecção, do molde e ambiente a cerca de 30 ºC, e que a utilização de um equipamento com injecção automática, com caudal definido e operando sob vácuo, diminui a presença das bolhas de ar e as diferenças de textura quase na totalidade.

Numa segunda fase do trabalho, procedeu-se ao estudo comparativo de duas formulações, que se diferenciaram pela viscosidade por alteração da percentagem de cargas e respectiva granulometria. Ambas as peças foram testadas segundo a norma ISO 19712: 2007 e através de Análise Mecânica Dinâmica (DMA), tendo-se verificado que o aumento do teor em cargas e a variação na granulometria não é vantajoso.

Por fim, avaliou-se o efeito da concentração de estireno sobre estabilidade dimensional das peças e sobre a velocidade da reacção de cura através de ensaios em que se utilizaram duas concentrações diferentes desse monómero. A primeira avaliação foi realizada a nível de fábrica, e a segunda através de análises de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC). Os resultados obtidos estão de acordo com os dados da bibliografia. Verificando-se que o aumento da concentração de estireno na formulação é responsável pela instabilidade dimensional das peças e pela redução da velocidade de reacção de cura.

keywords *Solid surface*, Acrylic resin , Polyester hybrid resin

abstract

The aim of this thesis is to analyze the factors that influence the solid surface (SS) process at Sanitana and propose corrective measures.

Accordingly a literature survey was carried out on solid surface technology as well as on quality tools to outline methodologies for analyzing and solving the problems involved.

The SS process generally uses two types of resins: acrylics and polyester hybrid resins. Preliminary tests showed that in both cases improvement was required due to the poor quality of the final products namely the presence of air bubbles and texture differences. As in general the performance of the process based on the polyester hybrid resin was better than the one based on acrylics the former was selected to be further studied.

In a first instance the main causes of the problems observed were identified using a cause-effect diagram. From this diagram it was concluded that (i) the room temperature as well as that of the mixture injected and of the mold were critical as well as (ii) the injection method. These hypotheses were tested in the factory and it was found that control over the temperature of the mixture injected, of the mold and of the working environment around 30 ° C brought significant improvements. Furthermore, using an automatic injection device and operating under vacuum the presence of air bubbles and the differences in texture were almost entirely eliminated.

In a second stage of this study the concentration and size of the inorganic fillers on the viscosity of the injection mixture was evaluated using two different formulations. The specimen prepared were tested according to ISO: 19712 and by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The results obtained showed that increasing the inorganic load and reducing particle size was not beneficial.

Finally, the effect of styrene concentration in the formulation on the curing kinetics and on dimensional stability of the products was assessed using two different formulations. Tests were initially carried out in the factory and in the laboratory via Differential Scanning Calorimetry (DSC). Both sets of results were in agreement with data available in literature confirming that increasing the styrene concentration reduces the rate of curing reaction and leads to dimensional instability of the pieces.

Índice

Índice XV
Índice de Figuras XVII
Índice de Tabelas XXI
NOMENCLATURA XXIII
1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Grupo Roca 3
1.1.1. Apresentação da Roca Portugal Lda. 3
1.1.2. Apresentação da Sanitana e Breve historial 4
1.3. Tecnologia Solid surface 6
1.4. Identificação dos problemas em estudo e estratégias de resolução 7
1.4.1. Identificação do problema da formação de bolhas de ar e do aparecimento de texturas diferentes 7
1.4.2. Selecção da formulação 8
1.4.3. Metodologia de resolução proposta 9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11
2.1. Solid Surface 13
2.2.1. Matérias-Primas 16
2.2.2. Solid Surface acrílico Vs Solid Surface poliéster 20
2.2. Resinas 21
2.2.1. Resinas Poliéster 22
2.2.2. Resinas de Poliéster Híbridas 25
2.2.3. Reacção de cura 25
2.3. Estratégia de resolução dos problemas em estudo 31
3. METODOLOGIA 37
3.1. Estudo do efeito da temperatura 39
3.2. Estudo do efeito da injecção no molde 41
3.3. Estudo da Formulação 42
3.4. Ensaios funcionais e comparação com produtos concorrentes 43
3.4.1. Reagentes químicos manchantes 43

3.4.2. Resistência ao impacto 45
3.5. Ensaios por DMA 45
3.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC 46
3.6.1. Procedimento 46
4. Discussão e Resultados 47
4.1. Determinação das causas prováveis para formação de bolhas de ar e de texturas diferentes. 49
4.2. Efeito da Temperatura 51
4.2.1. Tempo gel e pico exotérmico 52
4.2.2. Análise das peças finais 54
4.3. Influência da injecção no molde. 58
4.4. Efeito da concentração de iniciador 60
4.6. Análise dos ensaios funcionais 63
4.6.1. Reagentes químicos manchantes 63
4.6.2. Resistência ao impacto 63
4.6.3. Modificação na formulação. 64
4.7. Determinação da Tg 65
4.8. Determinação dos parâmetros cinéticos 67
5. Conclusões 71
Referências Bibliográficas 75
ANEXOS 77
ANEXO A- Inventário dos Produtos Concorrentes 79
Anexo C- Resultados dos ensaios realizados a diferentes temperaturas. 83
Anexo D- Determinação da conversão pelo método de Borchardt e Daniels 85
Anexo E- Grau de Conversão obtido pelo software do DSC 87
ANEXO F - Dedução das equações que traduzem o modelo de Freeman-Carroll 89
Anexo G – Gráficos utilizados na determinação da energia de activação e da ordem de reacção para a reacção de cura de uma resina poliéster com diferentes teores de estireno. 91

Índice de Figuras

Figura 1-1: Organigrama da empresa Sanitana. 4
Figura 1-2: Representação esquemática do projecto *Shower Basin.* 6
Figura 1-3:Diferenças de textura na face bela. 7
Figura 1-4:Diferenças de textura na face posterior e presença de marcas de bolhas de ar. 7
Figura 1-5: Face posterior com textura uniforme. 8
Figura 1-6:Face posterior com presença de marcas de bolhas de ar. 8
Figura 1-7: Fluxograma representativo da metodologia da resolução dos problemas em estudo..... 10
Figura 2-1:Peça em *Solid Surface*, com aparência de mármore..... 13
Figura 2-2:Peça em *Solid Surface*, com aparência de granito 13
Figura 2-3:Peça em *Solid Surface*, com aparência de pedra. 13
Figura 2-4: Bancada de cozinha feita em *solid surface*..... 15
Figura 2-5: Estrutura monomérica do MEKP..... 19
Figura 2-6:Estrutura dimérica do MEKP. 19
Figura 2-7:Estrutura dimérica do MEKP. 19
Figura 2-8: Representação da reacção de cura de uma resina poliéster insaturada. [9] 24
Figura 2-9: Representação esquemática da organização das sete ferramentas básicas da qualidade 32
Figura 2-10: Representação esquemática simplificada de um fluxograma 33
Figura 2-11: Diagrama de Causa e Efeito. 34
Figura 2-12: Representação de um histograma 35
Figura 3-1: Fluxograma explicativo do processo produtivo associado à aplicação da tecnologia *Solid surface.* 39
Figura 3-3: Diferentes zonas de medição de temperatura. 40
Figura 3-2: Molde e contra-molde. 40
Figura 3-4: Preparação da bomba injectora. 41
Figura 3-5: Acerto da percentagem de iniciador. 42

Figura 3-6: Injecção nos moldes. 42
Figura 3-7: Análise de reagentes químicos manchantes em duas bases diferentes. 44
Figura 3-8: Material utilizado para realização do teste ao impacto. 45
Figura 4-1: Diagrama causa-efeito referente à produção de bolhas de ar e de diferenças de textura. 50
Figura 4-2:Representação gráfica dos perfis de temperatura. 53
Figura 4-3: Ensaio 1- Mistura fria-molde frio. 56
Figura 4-4: Ensaio 6 :Mistura quente -molde quente. 56
Figura 4-5: Cratera lateral comum a todas as peças. 57
Figura 4-6: Marcas do molde observáveis na peça final. 57
Figura 4-7: : Base de chuveiro em *solid surface*. 59
Figura 4-8: Tampa de chuveiro em s*olid surface*. 59
Figura 4-9: Perfis de temperatura para diferentes concentrações de iniciador. 60
Figura 4-10: Área *Solid surface* 61
Figura 4-11: Base de chuveiro em *Solid surface*. 62
Figura 4-12: Lava-louça em *Solid surface*- (a): vista global, (b): vista pormenorizada. .. 62
Figura 4-13: Resultados da análise dos reagentes químicos manchantes. 63
Figura 4-14: Resultados da análise da resistência ao impacto. 64
Figura 4-15: Resultados da análise dos reagentes químicos manchantes para as duas formulações. 65
Figura 4-16:Variação da tangente delta em função do tempo referente à formulação base. 66
Figura 4-17:Variação da tangente delta em função do tempo referente à formulação alterada. 66
Figura 4-19: Grau de conversão em função do tempo. 68
Figura 4-18: Curvas de fluxo de calor para as duas formulações. 68
Figura C-1: Ensaio 2- Mistura morna-molde morno. 83
Figura C-2: Ensaio 5:Mistura quente-molde frio. 83
Figura C-3: Ensaio 3: Mistura fria- molde quente. 84
Figura C-4: Ensaio 4 : Mistura morna-molde quente 84
Figura D-1:Exemplo típico de varrimento dinâmico utilizada no método *Borchardt e Daniels* 85

Figura E-1:Variação do grau de conversão em função do tempo, a diferentes temperaturas relativamente ao ensaio com 20 µL de estireno. 87
Figura E-2: Variação do grau de conversão em função do tempo, a diferentes temperaturas relativamente ao ensaio com 40µL de estireno. 87
Figura G-1: Representação gráfica dos pontos utilizados na determinação da *Ea* e da ordem da reacção para o ensaio com 20uL de estireno. 91
Figura G-2:Representação gráfica dos pontos utilizados na determinação da *Ea* e da ordem da reacção para o ensaio com 40uL de estireno. 91

Índice de Tabelas

Tabela 1: Formulação para *Solid surface* à base de Resinas Acrílicas. 16
Tabela 2**:** Formulação para *Solid surface* à base de resina poliéster híbrida. 16
Tabela 3: Comparação de *Solid surface* com as alternativas existentes no mercado. [5] 14
Tabela 4: Comparação das características químicas e mecânicas de peças em *Solid surface* sintetizado com duas resinas diferentes. [3] 21
Tabela 5: Formulação utilizada para produção de peças em *Solid surface*. 39
Tabela 6: Ensaios realizados para estudo do efeito da temperatura. 41
Tabela 7: Composição mássica da nova formulação. 42
Tabela 8: Formulações utilizadas para análise de DSC. 46
Tabela 9: Ensaios realizados para o estudo da quantificação do efeito da temperatura. 51
Tabela 10: Parâmetros de viscosidade e tempo de escoamento de casa ensaio. 52
Tabela 11: Características da face bela após cura. 55
Tabela 12: Características da face interior após cura. 55
Tabela 13: Parâmetros determinados pelo método de *Freeman and Carroll.* 70
Tabela 14: Inventário dos produtos concorrentes. 79
Tabela 15: Especificação do intervalo do tempo gel e do pico exotérmico. 81

NOMENCLATURA

A- Factor Pré-Exponencial ou de Frequência

ABS- Acrilonitrila Butadieno Estireno

ATH- Trihidrato de Alumina

DMA- Análise Mecânica Dinâmica

DSC- Calorimetria Diferencial de Varrimento

Ea- Energia de Activação

k- Constante de Velocidade

MEKP- Peróxido de Etil Metil Cetona

MMA- Metacrilato de Metilo

n- Ordem da Reacção

NPG- Neopentilglicol

PE- Pico Exotérmico

PETMP- Tetra(3-mercaptopropionato) de Pentaeritriol

PMMA- Poli(metacrilato de metilo)

PVC- Policloreto de Vinilo

R- Constante dos Gases Perfeitos

SS- *Solid surface*

T- Temperatura Absoluta

t- Tempo

TC- Temperatura de Cura

TBPM- Tert-Butil Peroximaleato

TiO_2- Dióxido de Titânio

Tg- Temperatura de Transição Vítrea

UV- Ultra-Violeta

UPRs- Resinas de Poliéster Insaturadas

W- Fracção de Material por Converter

α- Grau de Conversão

$\frac{d\alpha}{dt}$ **–** Velocidade de Conversão

ΔH- Variação de Entalpia

1. INTRODUÇÃO

1.1. Grupo Roca

A empresa Roca foi fundada em 1917 pelos irmãos Roca em Barcelona, Espanha, dedicando-se à produção de radiadores de ferro fundido.

A conquista do mercado e a vontade de expansão foram determinantes para o crescimento das suas gamas e para o desenvolvimento de novos produtos. Assim em 1925 surgem as primeiras banheiras de ferro fundido, em 1936 tem lugar o lançamento da porcelana sanitária, em 1954 o lançamento das torneiras e em 1980 os pavimentos e revestimentos o que faz com que o Grupo entre no mercado de material de quarto de banho.

Actualmente a Roca possui mais de quarenta fábricas distribuídas em dezoito países. Todas as soluções apresentadas são criadas a pensar nos consumidores, no seu gosto e no seu bem-estar, mas nunca esquecendo a qualidade do produto, que é a grande aposta e imagem de marca da empresa. A Roca possui um elevado sentido de responsabilidade ambiental, tentando criar produtos ambientalmente seguros, sendo assim certificada pela NP EN ISO:9001:2008 (Sistema de Gestão da Qualidade) e pela NP EN ISSO:14001:2004 (Sistema de Gestão Ambiental).

1.1.1. Apresentação da Roca Portugal Lda.

O início da história da Roca em Portugal data de 1972, quando se iniciou a importação de produtos de aquecimento e a comercialização de banheiras de ferro fundido.

Em 1986, é adquirida a primeira unidade fabril portuguesa, em Leiria.

Em 1995 nasce em Águeda a fábrica de banheiras em chapa de aço esmaltado e um ano depois é criada a segunda unidade da fábrica de Leiria.

Em 1999 a empresa Sanitana integra o grupo Roca, no entanto mantém a sua carteira de clientes, continuando a operar de forma independente.

Em Portugal, para além da Sanitana a Roca comercializa também a marca Bellavista.

1.1.2. Apresentação da Sanitana e Breve historial

A Sanitana foi fundada em 1979 no concelho de Anadia, e entrou no mercado em 1981 após adquirir a tecnologia e o *know-how* de fabrico de louças sanitárias inexistentes até à data.

A rápida conquista do público criou a necessidade de expansão, nascendo assim em 1989 a unidade produtora de banheiras acrílicas, sendo esta a primeira do género em Portugal.

Actualmente a Sanitana conta com 571 trabalhadores e divide-se em quatro sub-unidades fabris, a de cerâmica, a de bases de chuveiro e banheiras, a de lava-louças e a de hidromassagem.

A empresa encontra-se dividida em diversos sectores, de acordo com o organigrama apresentado na figura 1.1.

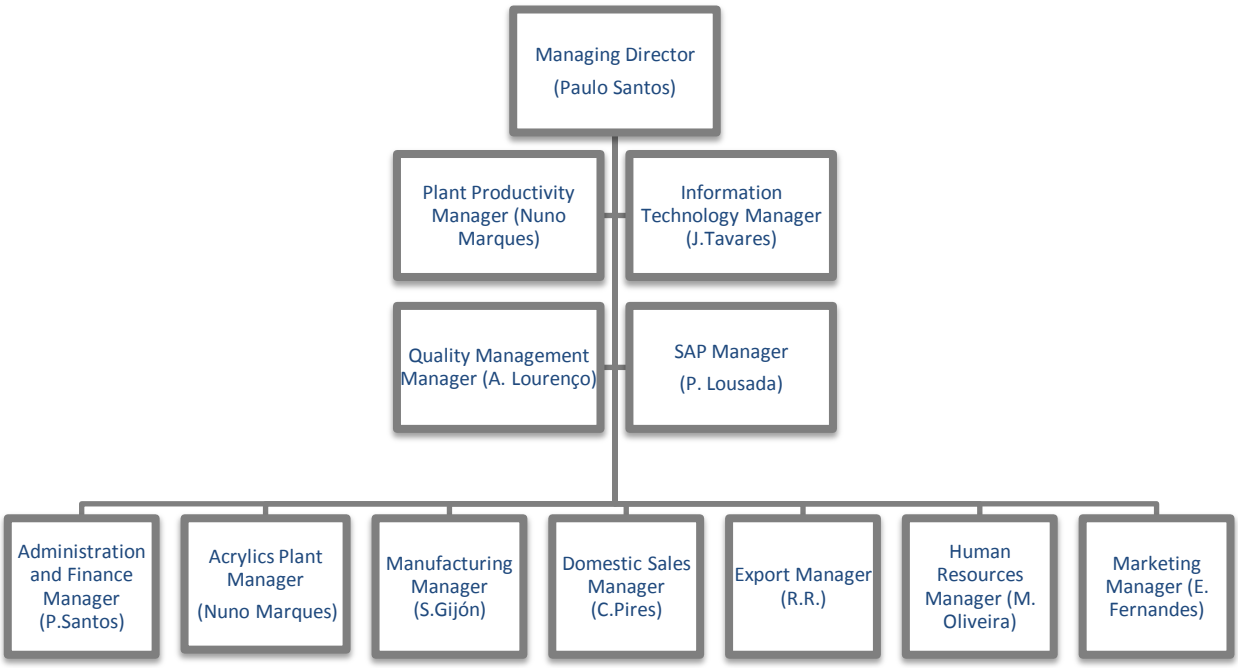


Figura 1-1: Organigrama da empresa Sanitana.

A Sanitana tem um portfolio vasto, produzindo diversos produtos entre os quais os acrílicos que incluem:

- Banheiras;
- Banheiras de hidromassagem;
- Bases de chuveiro;

- Painéis;
- Colunas de hidromassagem;
- Lava-loiças;

A conquista das expectativas dos clientes, a satisfação dos colaboradores e o respeito por ambos e pelo meio ambiente, impulsionou a Sanitana a garantir que o seu produto cumpra todos os requisitos aliados aos conceitos de qualidade.

Em sintonia com o espírito do grupo Roca a Sanitana procedeu à certificação da NP EN ISO: 9001:2008 (Sistema de Gestão da Qualidade) e da NP EN ISSO: 14001:2004 (Sistema de Gestão Ambiental), selando assim um compromisso com os seus clientes.

Procurando desenvolver novas soluções, o Grupo Roca incentivou a Sanitana a introduzir uma nova tecnologia designada "*solid surface",* ainda recente e apenas dominada pelos fabricantes chineses.

1.2. Projectos em *Solid surface*

A tecnologia *Solid surface* surge na Sanitana, por ser entendido como uma vantagem competitiva sobre os seus concorrentes, permitindo oferecer aos seus clientes uma nova gama entre os produtos habituais, alargando a sua hipótese de escolha.

O projecto-piloto da Sanitana/Roca, referente à produção de peças sanitárias em *Solid surface*, é o modelo designado por *Shower Basin*, que consiste numa cabine de banho. Este projecto é muito complexo, como se pode observar na representação esquemática da figura 1.2, porque engloba a produção de diversas peças de diferentes formas e tamanhos tais como:

- Base de chuveiro,
- Tampa da base de chuveiro,
- Lavatório,
- Parede.

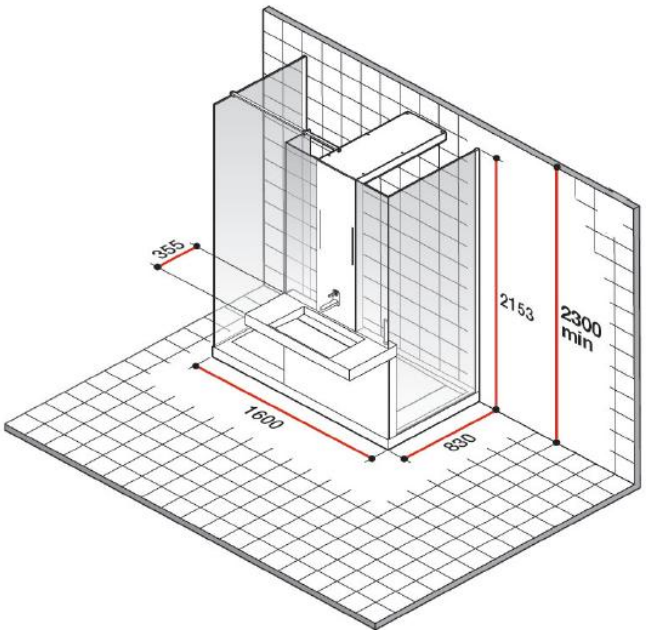


Figura 1-2: Representação esquemática do projecto *Shower Basin.[1]*

Para além deste projecto-piloto, estão a ser alvo de estudo de viabilidade de produção em *Solid surface* muitos outros projectos, como por exemplo a produção de alguns modelos já existentes na sua gama de produtos, até agora produzidos em acrílico.

1.3. Tecnologia *Solid surface*

A tecnologia *Solid surface* data de 1970 aproximadamente, quando a Dupont Inc., desenvolveu um material de revestimento para superfícies de elevada qualidade designado comercialmente de Corian. [2] No entanto, devido ao seu elevado custo de produção inicial, este produto que não despertou interesse aos produtores, estando só agora a ganhar dimensão porque, actualmente, as vantagens deste material predominam face aos existentes, como será discutido no capítulo 2.

O processo consiste na produção de uma única mistura (que pode variar nas suas matérias-primas consoante a aplicação final) e injecção directa desta no molde. [3] Este processo obedece a uma formulação padrão cuja composição é: 40% de resina, geralmente acrílica ou poliéster, e 60% de alumina e pigmentos.

Na Sanitana, a tecnologia *Solid surface* ainda é recente, tendo os estudos tido início em Abril de 2010, mantendo-se ainda em investigação com o objectivo de poder lançar o produto ainda no final do ano de 2011.

Inicialmente foram testadas duas formulações: uma utilizando uma resina acrílica e outra com uma resina de poliéster com monómeros de metacrilato de metilo,MMA, designada também de resina híbrida. Quanto à utilização de uma resina poliéster simples (sem monómeros de MMA), neste trabalho não foi considerada uma vez que estudos preliminares indicaram não ser viável por apresentarem problemas nomeadamente ao nível da degradação da cor, referido muitas vezes como "envelhecimento".

1.4. Identificação dos problemas em estudo e estratégias de resolução

1.4.1. Identificação do problema da formação de bolhas de ar e do aparecimento de texturas diferentes

Através de vários testes experimentais, verificou-se que a formulação com a resina acrílica dá origem a peças com muitas imperfeições, tais como marcas de bolhas de ar e diferenças de textura, tanto na face bela, isto é a face visível ao utilizador, como na face posterior, como se pode observar nas figuras 1.3 e 1.4.

Figura 1-3: Diferenças de textura na face bela.

Figura 1-4: Diferenças de textura na face posterior e presença de marcas de bolhas de ar.

Relativamente à formulação com a resina híbrida, apesar de se obterem peças muito mais uniformes comparativamente à acrílica, ainda estão presentes as marcas de bolhas de ar, não se verificando no entanto diferenças de textura, como se pode ver nas figuras 1.5 e 1.6.

Figura 1-5: Face posterior com textura uniforme.

Figura 1-6: Face posterior com presença de marcas de bolhas de ar.

1.4.2. Selecção da formulação

Uma vez que a Sanitana tem o objectivo de utilizar apenas uma formulação na produção em *Solid surface* e como já foi referido, verificou-se que ambas as resinas, apresentam problemas com expressão nas peças finais, sendo mais evidente quando se utiliza a resina acrílica. Inicialmente foram realizados vários ensaios laboratoriais. Tais ensaios visaram testar as diferentes resistências: química, física e mecânica das peças, e a partir dos resultados obtidos foi possível fundamentar a escolha do método.

Analisados todos estes parâmetros, tanto a nível de produção como a nível das características da peça final, conclui-se que a resina de poliéster híbrida reúne as melhores condições de trabalho (manuseamento e ambiente envolto), sendo a resina seleccionada para a produção em *Solid surface.*

1.4.3. Metodologia de resolução proposta

A identificação das possíveis causas para os problemas evidenciados, foi auxiliada por um técnico que implementou a tecnologia na empresa, mas apenas de uma forma qualitativa. Assim numa primeira fase, no sentido de estruturar a metodologia de resolução dos problemas recorreu-se ao apoio das ferramentas da qualidade. Optou-se pela elaboração de um diagrama de causa-efeito, onde foram apresentadas as possíveis causas para os problemas em análise.

De todas as causas propostas identificaram-se as que tinham mais probabilidade de ter maior influência sob o problema, e propuseram-se alguns testes onde se pudesse controlar estes parâmetros de forma a verificar quantitativamente a sua influência. Para apoiar a metodologia da resolução dos problemas em estudo, desenhou-se um fluxograma, que está representado na figura 1.7. Assim, para cada problema em questão, foram testadas as suas possíveis causas, avaliado o desempenho da acção correctiva proposta e verificada a solução ou não do problema identificado.

Paralelamente foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre a tecnologia *SS.* Porém tratando-se de um tópico de natureza essencialmente industrial a informação disponível revelou-se muito escassa e de acesso ilimitado, à excepção de patentes.

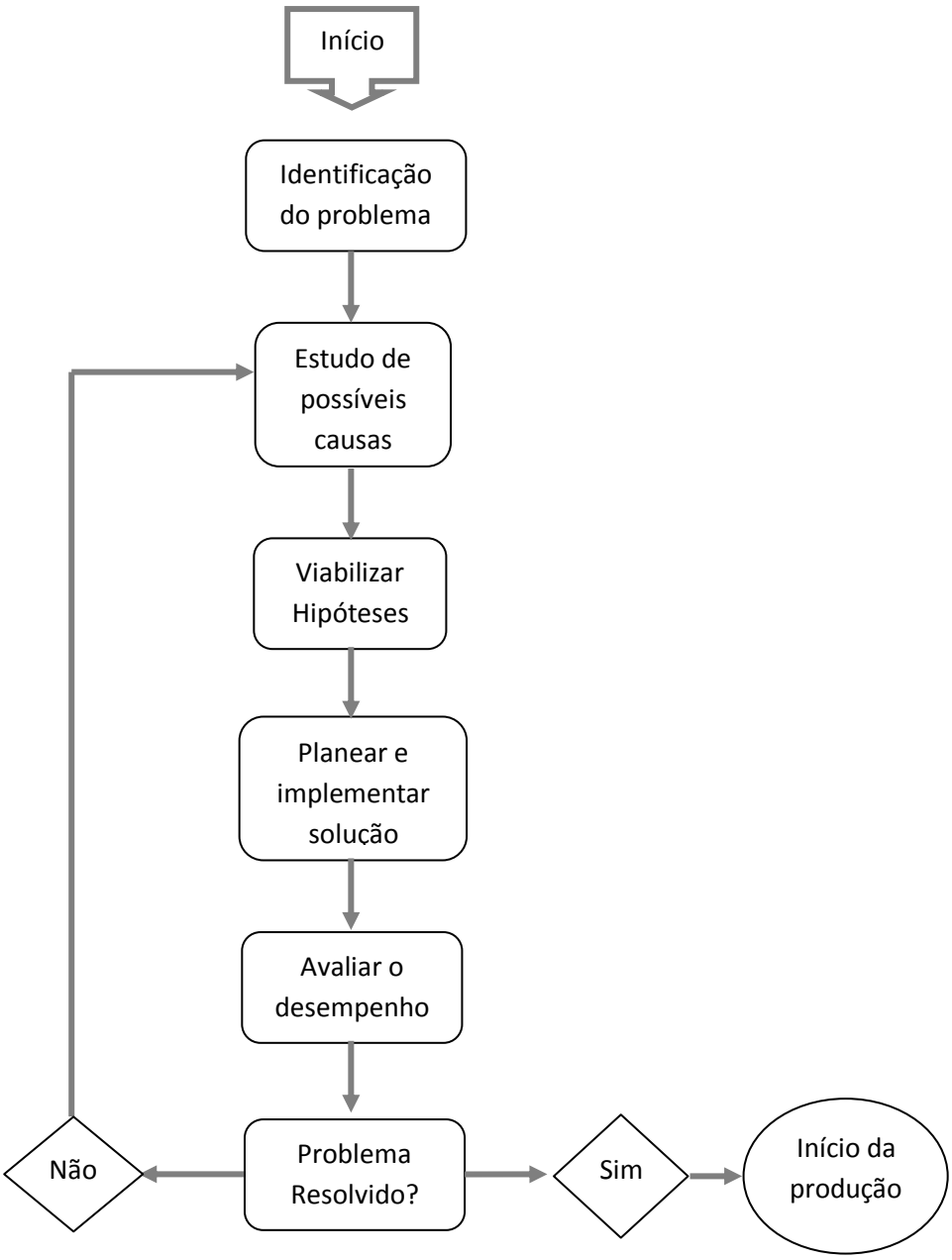


Figura 1-7: Fluxograma representativo da metodologia da resolução dos problemas em estudo. [4]

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solid Surface

O termo *solid surface* pode ser entendido de duas formas distintas: pode ser entendido como uma designação genérica de um material de revestimento polimérico, utilizado habitualmente para efeitos decorativos, ou como uma tecnologia quando tratado a nível industrial.

É um material versátil, podendo ser produzido em várias formas dependendo da sua aplicação futura e dos requisitos de mercado. Uma vez que não é poroso, é considerado um material muito higiénico, o que permite um conjunto de aplicações muito abrangentes. Para além desta característica, o grande interesse no *ss*, deve-se à sua versatilidade que permite produzir materiais sintéticos com aparência de materiais naturais tais como o mármore, o granito ou a pedra, como se pode observar nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3.

Figura 2-1:Peça em *Solid Surface*, com aparência de mármore

Figura 2-2: Peça em *Solid Surface*, com aparência de granito

Figura 2-3:Peça em *Solid Surface*, com aparência de pedra.

Este tipo de material para além de recriar o aspecto natural, apresenta inúmeras vantagens sobre todas as suas alternativas, como se pode observar na tabela 1.

Tabela 1: Comparação de *solid surface* com as alternativas existentes no mercado. [5]

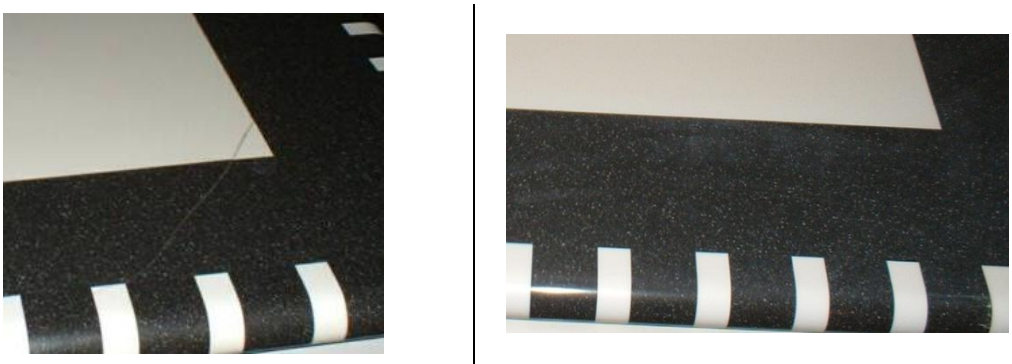
Característica	Gratino/Pedra Natural	Pedra Sintética	*Solid Surface*	Mármore	Contra-placado	Azulejo
Custo Global	$$$$	$$$$$	$$$$	$$$	$	$$$
Garantia	Não	≥ 10 anos	≥ 10 anos	1 ano	1 ano	Não
Junções não visíveis	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
Uniformidade das peças	Inconsistente	Boa	Excelente	Razoável	Excelente	Excelente
Personalização de cor	Não	Não	Sim	Sim	Limitado	Limitado
Personalização de forma	Limitado	Limitado	Sem limite	Sem limite	Muito limitado	Limitado
Utilização de um material selante de superfície	Sim	Não	Não	Não	Não	Sim
Resistência à água	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Não
Apelativo ao toque	Frio	Frio	Agradável	Agradável	Agradável	Frio
Resistência a manchas	Pouca	Boa	Muito boa	Excelente	Boa	Muito pouca
Resistência ao impacto	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não
Resistência ao calor	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Sim
Resistência a bactérias	Não (juntas)	Sim	Sim	Sim	Não (juntas)	Não
Capacidade de regeneração até à forma original	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
Não-Porosa	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Bancadas disponíveis	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
Facilidade de manutenção	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Superfície renovável	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
Facilidade de instalação	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não

Pela análise da tabela 1 verifica-se que materiais em *Solid surface* reúnem diversas características favoráveis, que justificam o interesse no seu desenvolvimento e na sua produção, nomeadamente a facilidade na personalização da forma e a elevada resistência química e mecânica.

Para além disso, ao contrário dos materiais naturais, como o mármore e o granito é fácil de instalar, de substituir e sobretudo é fácil de reparar, tudo isto mantendo a aparência dos materiais naturais. [2], [6]

No entanto apresenta uma enorme desvantagem, a não reciclabilidade.

A reparação, dependendo do dano, pode ser efectuada simplesmente com a zona abrasiva de uma esponja de cozinha normal, com ou sem um pouco de detergente ou então, se os riscos forem profundos, lixando a peça recupera-se a forma inicial do material, como se pode observar na figura 2.4.



(a) Antes da reparação **(b)** Depois da reparação

Figura 2-4: Bancada de cozinha feita em *solid surface*.

Este tipo de material é ainda resistente à humidade, não absorvendo líquidos como vinho ou sumos, pelo que não mancha com derrames destes alimentos. Além disso, devido a não sofrer grandes danos com queimaduras de cigarros, nem com a queda de cargas pesadas é indicado para locais públicos que necessitam ter uma limpeza cuidada e eficaz, tal como hospitais e laboratórios.

A manutenção de peças deste tipo de material é simples, bastando os cuidados habituais de manutenção de uma bancada natural qualquer, podendo ser aplicado em diversos contextos conciliando todas as suas vantagens com um aspecto cuidado e moderno.

2.1.1. Matérias-Primas

A tecnologia *SS* envolve formulações que variam consoante a utilização posterior. No entanto existe uma formulação base, utilizada pelos produtores como um guia informativo, que consiste em: 40% (w/w) de resina e 60% (w/w) de trihidrato de alumina (ATH) .

Dependendo do produtor, é ainda possível adicionar pigmentos ou corantes para colmatar o efeito de cor desejado. Sendo apenas uma base de apoio, esta formulação pode ser alterada tendo em conta apenas três parâmetros chave:

- Viscosidade da resina;
- Tamanho e forma das partículas de ATH;
- Percentagem de pigmentos (consoante o efeito de cor pretendido).

Nas tabelas 2 e 3 estão apresentadas as composições mássicas das duas formulações mais utilizadas para produção de peças em *Solid surface.*

Tabela 2: Formulação para *Solid surface* à base de Resinas Acrílicas.

Componentes	% Mássica
Resina Acrílica "LAR"	40,00
Trihidrato de Alumina (ATH)	60,00
Hidróxido de Cálcio*	0,07
Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritriol (PETMP)*	0,02
Dióxido de Titânio*	1,00
Tert-butil peroximaleato (TBPM)*	0,40

*%(w/w) sobre a resina

Tabela 3: Formulação para *Solid surface* à base de resina poliéster híbrida.

Componentes	% Mássica
Resina Poliéster Insaturada	40
Trihidrato de Alumina (ATH)	60
Dióxido de Titânio*	1
Peróxido de Etil Metil Cetona	1-1,5

*Disperso em 2 %(w/w) de Estireno.

Tendo em conta a particular relevância de algumas das matérias-primas utilizadas nas formulações em *SS*, seguidamente faz-se uma breve discussão sobre:

-Trihidrato de alumina;

-Resina;

-Iniciador;

-Dióxido de titânio;

-Iniciador.

2.1.1.1. Trihidrato de Alumínio

O trihidrato de alumínio integra em 60% a formulação do *solid surface* possuindo uma elevada importância. Designado também por ATH ou alumina hidratada, é tecnicamente hidróxido de alumínio com a fórmula química $Al(OH)_3$, sendo o retardante de chama mais usado no mundo. A expressão "hidratada" deriva do facto de haver produção de água aquando a sua decomposição por acção do fogo, como representado no esquema reaccional 1.

$$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + H_3O \qquad 1$$

O ATH é um composto estável à temperatura ambiente começando a sofrer decomposição endotérmica acima dos 220ºC. A decomposição endotérmica é responsável pelo efeito retardante do ATH, porque funciona como depressor de calor absorvendo parte do calor da combustão.

A escolha de ATH como carga na aplicação da tecnologia em *Solid surface*, recai essencialmente no facto de ser uma carga que apresenta uma relação qualidade/preço muito boa comparativamente às cargas à base de quartzo que são bastante mais caras e o desempenho é similar.

A escolha do tipo de ATH depende de três aspectos muito importantes: a cor, o tamanho e forma e se têm ou não revestimento, uma vez que estas características têm uma influência muito significativa na qualidade e desempenho do produto final.

A cor e a claridade das partículas de ATH, variam consoante o local onde foram extraídas, bem como da eficácia do processo de purificação, o que vai influenciar a cor das peças finais.

No que concerne o tamanho e a forma das partículas, exercem uma forte influência na viscosidade do sistema, que por sua vez irá influenciar o processo, sendo um factor chave das propriedades finais do produto pretendido. Além disso, influenciam também a dispersão no polímero tendo em conta as diferenças que apresentam ao nível da área superficial.

Por fim, quanto ao revestimento das partículas de ATH, as com revestimento de dióxido de titânio, promovem uma maior brancura do material final. Assim, estas partículas são aconselháveis quando o próprio pigmento não é suficiente para garantir um branco brilhante.

2.1.1.2. Resinas

Como já foi referido, as resinas predominantemente utilizadas no fabrico de *solid surface*, são as resinas acrílicas e as de poliéster híbridas. Apesar de existirem outras alternativas, estas reúnem as melhores propriedades para se conseguir um produto final com parâmetros de qualidade elevados.

Sendo o segundo componente de maior peso na formulação do produto, tem uma forte influência em todo o processo actuando directamente sobre a viscosidade do sistema.

No âmbito do presente trabalho, tratando-se da matéria-prima de maior importância, este tema será desenvolvido mais a frente em 2.2.

2.1.1.3. Iniciadores

Os peróxidos são compostos com elevada capacidade oxidante, que são frequentemente utilizados como iniciadores de polimerização.

Para a cura de resinas de poliéster à temperatura ambiente, utiliza-se geralmente o peróxido de etil metil cetona,(MEKP do inglês metil etilhyl ketone

peroxide), que pode apresentar três conformações estruturais possíveis, como se pode observar nas figuras 2.5, 2.6 e 2.7, mas em percentagens distintas.

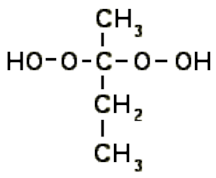


Figura 2-5: Estrutura monomérica do MEKP

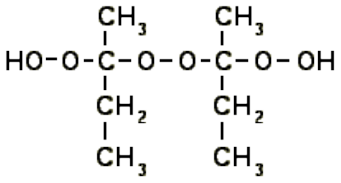


Figura 2-6: Estrutura dimérica do MEKP.

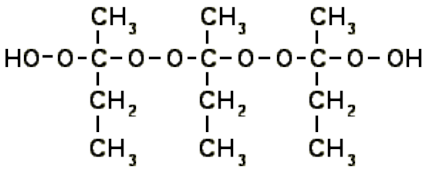


Figura 2-7: Estrutura trimérica do MEKP.

Para a cura eficaz das resinas de poliéster, o peróxido que melhor se adequa é o que contém maior percentagem de estruturas diméricas, sendo necessário controlar a estequiometria da reacção e assim obter a composição pretendida.

Para a cura à temperatura ambiente de resinas acrílicas, utiliza-se como peróxido o tert-butil peroximaleato, (TBPM). Para que a cura possa ocorrer à temperatura ambiente este iniciador precisa de ser acelerado, o que se consegue utilizando uma combinação de aceleradores especiais. Um dos utilizados é o tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (PETMP) e outro o hidróxido de cálcio (CaOH).

A principal vantagem de um sistema de cura à base deste peróxido é a inexistência de envelhecimento da cor e uma baixa concentração residual de monómeros, devida à reacção ser mais homogénea.

2.1.1.4. Pigmentos

O dióxido de titânio de fórmula química, TiO_2, na produção de *solid surface*, é utilizado como pigmento, devido às suas caracteristicas ópticas.

É um composto polimorfo, e existe em três formas cristalinas, rutilo tetragonal, anatase e bruquita ortorrômbica sendo que o último não é comercialmente produzido.

Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta do que a anatase, o que justifica o maior índice de refracção, estabilidade e alta densidade.

A característica mais importante de um pigmento branco a ter em conta é a capacidade de branquear e opacificar, que é influênciada por dois factores: o índice de

refracção e o tamanho da partícula. No entanto, o índice de refracção é uma característica inerente à estrutura cristalina. Sendo a estrutura cristalina do rutilo mais compacta, este é o que apresenta maior índice de refracção de todos os pigmentos brancos.

Para promover uma distribuição deste composto na mistura, este é previamente disperso em estireno, o que previne a presença de agregados de TiO_2 na peça final.

2.1.2. Solid Surface acrílico Vs Solid Surface poliéster

A escolha entre o fabrico de *solid surface* utilizando resinas acrílicas ou resinas de poliéster recai sobre o produtor. São factores a considerar na escolha o nível de investimento a realizar, as aplicações do produto final e os requisitos do público-alvo.

Durante o processo de decisão, é necessário analisar dois aspectos cruciais: o processo produtivo e o comportamento da peça final quando exposta a determinados testes. A avaliação da peça final, é feita segundo as regras estabelecidas para garantir um grau de excelência neste contexto, definidas numa norma internacional que funciona como um guia para o utilizador. Para a actividade referente ao *Solid surface*, a norma a aplicar é a ISO 19712:2007. Esta norma inclui testes de natureza química e mecânica, avaliando o comportamento das diferentes peças quando expostas a condições extremas, nomeadamente:

- Teste de consistência de cor;
- Resistência ao calor seco;
- Resistência ao calor húmido;
- Resistência a manchas;
- Resistência a queimadura de cigarro.

A título de exemplo apresentam-se na tabela 4 os resultados de um estudo comparativo de *solid surface* acrílico e de poliéster.

Tabela 4: Comparação das características químicas e mecânicas de peças em *solid surface* preparadas utilizando duas resinas diferentes. [3]

Resina	Dureza da Superfície	Duração da Cor	Absorção de água	Resistência ao fogo	Resistência Química	Resistência Térmica
Acrílica	Boa	Muito boa	Muito Boa	Boa	Boa	Boa
Poliéster	Muito boa	Boa	Boa	Muito Boa	Muito Boa	Boa

O principal problema identificado relativamente à utilização da resina poliéster prende-se com a manutenção da cor, uma vez que esta resina apresenta uma maior tendência para o envelhecimento, começando a notar-se um ligeiro amarelecimento da peça num intervalo de tempo muito mais curto do que na opção acrílica.

Porém a acrílica apresenta desvantagens a nível dos ensaios químicos e implica custos de produção muito mais elevados, obrigando a custos de equipamento mais elevados do que a outra alternativa.

2.2. Resinas

As resinas constituem um grupo de materiais orgânicos derivados do petróleo, que ao longo dos anos ganhou uma vasta importância em vários campos tecnológicos, tais como a construção civil e a construção naval entre outras, devido ao seu bom desempenho.

De uma forma geral as resinas podem ser classificadas como termoplásticas e termorrígidas. As termoplásticas podem ser processadas por aquecimento, fusão e arrefecimento num molde apropriado. Este processo pode ser executado mais do que uma vez e as resinas podem ser recicladas. Por sua vez as resinas termorrígidas uma vez moldadas não podem ser reprocessadas.

Dos termoplásticos mais utilizados temos o policloreto de vinilo, (PVC), o nylon, o polietileno e o acrilonitrila butadieno estireno, (ABS), que habitualmente são processados por injecção ou extrusão. Estas resinas têm uma excelente resistência química mas é necessário um elevado investimento em moldes, o que inviabiliza a sua utilização em pequenos volumes de produção.

Algumas resinas termorrígidas apresentam as mesmas limitações que as termoplásticas pela necessidade de investimento em moldes e equipamentos, à excepção das resinas de poliéster insaturado, das resinas éster polivinílicas e das epóxidas. Estas resinas são líquidas e processadas através da adição de substâncias específicas (iniciadores e aceleradores), passando ao estado sólido, designando-se este processo por reacção de cura.

O tempo decorrido entre a adição dos promotores da polimerização e o início da gelificação, é designado por tempo gel ou "*gel time".* Neste contexto importa ainda ter em atenção dois termos chave, referente a estas resinas: pico exotérmico e tempo de cura. [7]

Pico exotérmico (PE): corresponde à temperatura máxima de cura atingida pelo sistema.

Tempo de cura (TC): tempo que decorre entre a subida da temperatura até se atingir o pico exotérmico.

A reacção de cura de uma resina, é uma reacção irreversível que é favorecida pelo aumento da temperatura ou pela adição de um acelerador. Por esse motivo uma vez moldadas não podem ser reprocessadas.

Na aplicação da tecnologia *solid surface*, como já referido anteriormente, as resinas mais utilizadas são a acrílica e a de poliéster híbrida.

A resina acrílica, também conhecida como poli (metacrilato de metilo) ou PMMA, resulta da polimerização dos monómeros de metacrilato de metilo e apresenta, segundo a ficha técnica cedida pelo fornecedor, um tempo do pico exotérmico típico entre 15-35 minutos e a correspondente temperatura é de 90ºC.

Como a resina de poliéster é a resina utilizada no desenvolvimento do trabalho será abordada de seguida.

2.2.1. Resinas Poliéster

As resinas poliésteres são sintetizadas a partir da condensação de diácidos carboxílicos com glicóis.

Dependendo da presença ou ausência de duplas ou triplas ligações na unidade de repetição, podem ser classificadas como resinas saturadas ou insaturadas.

2.2.1.1. Resinas de poliéster insaturadas, UPRs

As resinas de poliéster insaturadas, (UPRs – Unsaturated Polyester Resins), reúnem um conjunto de características, tais como a relação entre o custo e as suas propriedades, bem como a sua aplicabilidade em diversos sectores, que justificam o seu uso frequente como ligante no processo de fabrico de compósitos. [8]

A sua utilização consiste essencialmente em processos de moldagem por compressão, injecção e transferência, com o intuito final de produzir bens com aplicação nos ramos de transporte e da construção civil. [8] ,[9]

Estas resinas apresentam insaturações na sua cadeia molecular, que são facilmente quebradas por acção de radicais livres provenientes de iniciadores apropriados levando à formação de polímeros reticulados.

O facto deste tipo de resinas curar à temperatura ambiente aliado ao facto de ser processada em estado líquido, possibilita a sua utilização no fabrico quer de peças complexas e de maior dimensão quer em peças de pequena escala.

Para além do fácil processamento, a maior parte das resinas de poliéster insaturado apresenta uma resistência excepcional a ambientes agressivos.

A insaturação das resinas UPRs é preferencialmente introduzida através dos ácidos insaturados utilizados na sua síntese, como o ácido maleico e fumárico. Relativamente aos álcoois, os mais comuns neste processo são o etileno, o propileno, o dietileno e o dipropileno glicóis.

Os glicóis conferem importantes características às resinas e delas dependem propriedades como a flexibilidade, a cristalinidade, a sensibilidade à água e ao calor e a resistência química da resina.

As resinas de poliéster insaturadas podem ser classificadas da seguinte forma[9]:

- Ortoftálica: a mais comum, para usos básicos e a de menor custo;

- Tereftálica: apresenta resistência física superior à ortoftálica, no entanto pouca resistência à radiação UV;
- Isoftálica: reúne melhores características mecânica, química e térmica do que as anteriores;
- Isoftálica com neopentilglicol: o NPG permite uma melhoria da resistência à hidrólise.
- Bisfenólica: resina que apresenta as melhores propriedades químicas e térmicas.

Comercialmente estas resinas estão disponíveis sob a forma de solução, contendo 60-70% (wt) de pré-polímero dissolvido num solvente reactivo, habitualmente o estireno. [8] A reacção de polimerização está representada na figura 2.8.

Consoante os requisitos finais do compósito pretendido, tanto a nível físico como económico, diferentes produtos podem ser sintetizados utilizando estas resinas, fazendo variar os pigmentos e as cargas minerais utilizadas. [7]

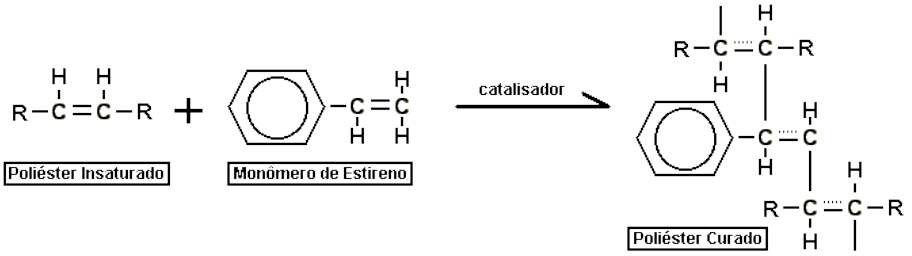


Figura 2-8: Representação da reacção de cura de uma resina poliéster insaturada. [9]

No entanto a presença de monómeros de estireno representa uma desvantagem a nível do processo devido à sua elevada toxicidade, sendo necessário diminuir a sua percentagem habitual de 40 a 50 % em peso sobre a resina para 30 a 35 %. Porém esta diminuição provocará dificuldades no processo, porque a viscosidade da resina sofrerá um aumento causando dificuldades na utilização dos métodos de injecção, ou projecção. [10]

Além dos aspectos ambientais, de higiene e segurança, o teor de estireno afecta a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas do material. Para teores

superiores ao da composição comercial, observa-se uma diminuição nestas duas propriedades, afectando a retracção das peças, aumentando-a. [11]

A maior desvantagem da resina de poliéster, é a sua fraca resistência à radiação UV, e que ao longo do tempo causa o amarelecimento do produto, como já foi referido anteriormente.

Quanto às características da resistência química e mecânica está disponível uma vasta gama de opções que permite a sua selecção de acordo com os requisitos do produto final.

2.2.2. Resinas de Poliéster Híbridas

Para contornar as desvantagens processuais e económicas das resinas acrílicas, as desvantagens das resinas de poliéster associadas à presença de estireno, ou à necessidade de diminuir a quantidade de estireno bem como a sua susceptibilidade à deterioração pela exposição aos raios UV, surge a resina de poliéster híbrida.

O termo híbrida, é referente à síntese de uma nova cadeia polimérica através da inserção de dois grupos químicos com propriedades distintas, provenientes de dois tipos de polímeros diferentes, neste caso poliéster e acrílico. [12]

Desta forma, monómeros acrílicos, tal como o metacrilato de metilo (MMA), são adicionados à resina de poliéster insaturada, permitindo assim uma redução da percentagem mássica de estireno. Esta substituição provoca uma diminuição na velocidade de cura, no entanto, melhora de forma significativa a resistência aos raios UV, à água e a agentes químicos. [10] Como resultado desta substituição, obtém-se uma resina com propriedades superiores à resina de poliéster insaturada simples devido à contribuição dos monómeros acrílicos, mas mais simples a nível processual e mais económica do que a acrílica.

2.2.3. Reacção de cura

Como já foi referido anteriormente, a reacção de cura pode ser traduzida pela transformação de uma resina do estado líquido para o estado sólido, por acção de

iniciadores com ou sem aceleradores, através da copolimerização de um monómero reactivo com as cadeias de poliéster. [13] Esta reacção é de extrema importância e por isso requer uma análise cuidada porque a qualidade do produto final depende do seu curso. [14]

A cura de UPRs envolve vários processos que ocorrem simultaneamente, resultando numa reacção extremamente complexa e de difícil análise.

Antes da reacção ocorrer, o sistema é composto por monómeros de estireno, moléculas de poliéster insaturadas e iniciador, normalmente o peróxido de etil metil cetona.

A optimização de muitos processos envolvendo estas resinas, passa pelo estudo da cinética de cura, controlando parâmetros como o tempo gel e o pico exotérmico. [8],[15]

De acordo com o processo de moldagem em questão, dois processos de cura são possíveis: a reacção é iniciada por acção térmica ou é iniciada por uma reacção de oxidação-redução.

A reacção de cura promovida por reacções redox, verifica-se habitualmente em processos que ocorrem à temperatura ambiente ou a temperaturas moderadas, tal como no processo de moldagem por transferência de resina realizado ou não sob vácuo. [16]

O peróxido de etil metil cetona (MEKP), é o peróxido usualmente utilizado na cura de resinas à temperatura ambiente; como acelerador, quando necessário, o cobalto é o mais frequente. [17],[15]

De uma forma mais específica, a cura é iniciada por radicais livres provenientes dos iniciadores, radicais que são muito reactivos, quebrando algumas das insaturações [C=C] da resina e do estireno. Assim, inicia-se uma reacção em cadeia que interliga as moléculas através da formação de novas ligações [C-C] e transforma a massa originalmente líquida, numa primeira fase em gel, e por fim em sólido. À medida que a polimerização avança, a mobilidade das moléculas vai reduzindo até ficarem praticamente imobilizadas ou vitrificadas.

Numa polimerização via radicais livres, o tempo gel dá-se numa fase inicial da reacção de cura em que o grau de conversão é baixo, devido à formação de micro-partículas de gel.

Durante a cura, as duplas ligações da resina e do estireno podem ter três comportamentos diferentes:

- Algumas podem permanecer intactas, sendo designadas por insaturações residuais e podem ser medidas para indicar o grau de polimerização.
- Outras reagem com as espécies radicalares promovendo a ligação entre as moléculas do estireno com as do poliéster dando-se a reticulação, *solid*ificando a massa. Deste modo a resistência da resina ao ataque de solventes aumenta e mantêm-se as propriedades mecânicas a altas temperaturas.
- Há ainda algumas ligações que são destruídas por oxigénio e pelo excesso de radicais livres, sendo convertidas sem participarem na reticulação. A cura deve ser realizada de forma cuidada para evitar este tipo de mecanismo. [8], [17]

No decorrer da cura, verifica-se um aumento progressivo do aumento do peso molecular da resina, até se formar uma rede, de peso molecular infinito, através da ligação de grupos de cadeias poliméricas entre si.

A contagem das insaturações convertidas, sem descriminar as que contribuem para a reticulação e as destruídas, permite determinar o grau de cura. Como seria de esperar, um elevado grau de cura indica a existência de poucas ligações residuais e poucas moléculas de estireno livre. O grau de reticulação já é mais selectivo, dizendo respeito às insaturações convertidas em ligações, sendo este indicador o responsável pela resistência a solventes e a altas temperaturas. Ou seja, quanto maior o grau de reticulação, menor é o número de ligações residuais e maior é a resistência do polímero.

O grau de cura pode ser determinado directamente medindo o fluxo de calor libertado pela amostra através de ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, DSC, que será abordado adiante.

No que respeita ao grau de reticulação, é já mais difícil a sua medição, porque não há como saber assertivamente quantas das duplas ligações convertidas foram destruídas e quantas participaram no processo de reticulação. Em termos práticos é possível fazer-se uma estimativa medindo propriedades como a dureza e a temperatura de transição vítrea.

Como já foi referido, o aumento do grau de reticulação limita a mobilidade das moléculas sendo a cura interrompida quando a resina vitrifica. A temperatura de

transição vítrea, Tg, corresponde à temperatura abaixo da qual os segmentos das cadeias perdem mobilidade, passando ao estado vítreo. Admitindo que o grau de reticulação seja proporcional à temperatura de transição vítrea, este parâmetro pode ser estimado pela equação 1:

$$Grau\ de\ interligação\ (\%) = \frac{Tg\ da\ amostra}{Tg} \times 100 \qquad \text{Eq. (1)}$$

Onde Tg é a máxima temperatura de transição vítrea, obtida quando a cura é feita em condições controladas, e é uma característica fundamental das resinas que habitualmente é fornecida pelos fabricantes. A Tg da amostra, pode ser medida através de ensaios DSC ou DMA. [15],[17] ,[18]

Ao longo da cura da resina, é verificado um aumento de temperatura, o que favorece a reacção e aumenta o grau de conversão atingido. No entanto não é garantido que se obtenha um compósito completamente curado, quando esta reacção se processa à temperatura ambiente, mesmo depois de se atingir o estado sólido. Assim surge a necessidade de se efectuar uma pós-cura a estes compósitos, o que consiste em expor o produto a temperaturas superiores à temperatura de cura, de modo a garantir a reacção entre as duplas ligações do poliéster e dos monómeros de estireno que não reagiram.

É necessário atingir a total conversão da matéria-prima para que propriedades como a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a estabilidade térmica possam ser garantidas no produto moldado, para além das questões de segurança. [8],[16]

2.2.3.1. Análise Mecânica Dinâmica-DMA

A análise mecânica dinâmica, ou DMA, (do inglês dynamic mechanical analysis), é uma técnica para medição do módulo e do factor de amortecimento de uma amostra. O módulo é uma medida que permite quantificar a amostra quanto à sua rigidez ou fragilidade, e a capacidade de amortecimento que a amostra apresenta está relacionada com a quantidade de energia que esta pode absorver. [19]

A técnica de *DMA* é vastamente utilizada em diversos materiais, como por exemplo termoplásticos, termorrígidos, compósitos e biomateriais. As amostras

podem estar em diversas formas, incluindo barras, tiras, discos, fibras e filmes e mesmo em pó.

A vantagem da análise mecânica dinâmica sobre outras análises de ensaios mecânicos é o facto de utilizar um regime de carga periódica muito bem definida o que lhe confere uma elevada sensibilidade. A força periódica aplicada, normalmente sinusoidal é aplicada à amostra e o deslocamento ou força resultante é medido.

2.2.3.2.Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para o estudo da cura das resinas de poliéster insaturadas, a análise por calorimetria diferencial de varrimento, mais conhecida por DSC, é a técnica mais utilizada. [13]

O recurso a esta técnica permite analisar o processo de forma a optimizá-lo, sendo possível determinar as melhores condições para a preparação de compósitos. Possibilita também a obtenção dos perfis de cura de sistemas de reagentes e a determinação da temperatura de transição vítrea. Além disso, como já foi referido anteriormente, a análise de DSC permite o estudo da exotermia residual, que corresponde ao calor residual libertado pela amostra até atingir a cura plena.

Existem dois tipos de varrimentos possíveis de realizar: dinâmico ou isotérmico. O varrimento dinâmico consiste na medição do fluxo de calor em função da temperatura, enquanto o varrimento isotérmico consiste na medição do fluxo de calor em função do tempo. [13]

É importante referir que o fluxo de calor exibido relativamente à linha base do instrumento é proporcional à velocidade de reacção, $\frac{d\alpha}{dt}$. A equação 2, descreve a equação básica com que se iniciam todos os estudos cinéticos, em que a uma temperatura constante a velocidade de reacção, $\frac{d\alpha}{dt}$, está relacionada com a concentração de um dos reagentes através da constante de velocidade do sistema, k.[8, 13]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.f(\alpha) \qquad \text{Eq.(2)}$$

As reacções de cura para a classe dos materiais termorrígidos podem ser de ordem *n* ou autocatalítica. Para sistemas de cura de ordem *n*, a velocidade de reacção

é função da concentração do reagente que está a ser consumido, como representa a equação 3, onde α o grau de conversão e *n* é a ordem de reacção. [8, 13]

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \qquad \text{Eq.(3)}$$

Os sistemas de cura autocatalíticos apresentam a particularidade de apresentar um pico máximo entre os 30-40 % da totalidade da reacção, devido ao rápido aumento inicial da concentração das moléculas que actuam como autoiniciadores. A equação 4, representa este sistema de cura, onde *m* e n são as ordens parciais da reacção e *(m+n)* a ordem total da reacção.

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \qquad \text{Eq.(4)}$$

A função *f(α)* pode ser bastante complexa e variar consoante o intervalo considerado nas condições experimentais. Desta forma, *Freeman and Carroll,* tendo em consideração uma cinética simples de ordem *n : f(α)=(1-α)^n,* onde *(1-α)=W,* construíram um modelo que permite calcular a partir de um único pico calorimétrico a energia de activação da reacção (*Ea*), e a ordem da reacção *(n)* do processo. Este modelo é descrito pelas equações 5 e 6.[20]

$$\left[\frac{\ln\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\frac{1}{T}}\right] = n.\left[\frac{\ln(W)}{\left(\frac{1}{T}\right)}\right] - \frac{Ea}{R} \qquad \text{Eq.(5)}$$

$$\left[\frac{\ln\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\ln(W)}\right] = -\frac{Ea}{R}.\left[\frac{\frac{1}{T}}{\ln(W)}\right] + n \qquad \text{Eq.(6)}$$

Independentemente do sistema de cura em questão, a reacção de cura da maioria das resinas termorrígidas é impulsionada pela temperatura, o que permite considerar que ocorre segundo a equação de Arrhenius, equação 7.

$$k = Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \qquad \text{Eq.(7)}$$

Onde:

k= Constante de velocidade à temperatura T, (s^{-1});

Ea= Energia de activação, (J/mol);

R= Constante dos gases, (8,314 J/mol.K);

T= Temperatura absoluta,(K);

A= Factor pré-exponencial ou de frequência (s^{-1}).

De uma forma geral, os sistemas de cura da classe dos termorrígidos são caracterizados por estes modelos cinéticos simples.

2.3. Estratégia de resolução dos problemas em estudo

Como já referido anteriormente, para auxiliar o estudo dos problemas existentes e a sua respectiva solução, recorreu-se ao apoio das técnicas de qualidade para reunir e organizar todos os factores que poderiam influenciar o seu aparecimento.

Usualmente na gestão de topo das empresas, aquando da tomada de decisões importantes, é habitual ouvir-se expressões como “eu acho”, “eu acredito”, decisões tomadas com base em emoções. Porém, as decisões importantes que serão cruciais para a resolução de muitos problemas em causa, têm que ser baseadas na análise cuidada de dados e de factos reais. A obtenção destes dados e factos, só poderá ocorrer através do recurso a ferramentas que permitam quantificar e qualificar a informação gerada pelo Sistema de Gestão da Qualidade. O principal objectivo do Sistema de Gestão da Qualidade é identificar os maiores problemas referentes a um processo, produto ou serviço e o que os justifica e analisar todo o conjunto problema-causa, encontrando-se assim a melhor solução aplicável [4, 21].

O sistema de gestão da qualidade, engloba um vasto conjunto de ferramentas com finalidades distintas, que se podem dividir em diferentes categorias consoante a fase em que são aplicadas: a de diagnóstico; a de resolução; a de classificação e a de análise de problemas.

Na prática, entre as ferramentas existentes, é utilizado um conjunto de sete ferramentas básicas, que mostrou ser muito eficiente e altamente produtivo, estando implementado na maioria das organizações empresariais por todo o mundo. [21] As sete ferramentas da qualidade são:

-Fluxograma;

-Diagrama causa-efeito;

-Histograma;

-Diagrama de Pareto;

-Cartas de Controlo;

-Diagrama de Dispersão;

-Folha de Registo/Verificação (Check List)

De forma a aperfeiçoar o Controlo de Qualidade Industrial, estas ferramentas foram organizadas de acordo com a actividade em que são aplicadas, como podemos observar na representação esquemática da figura 2.9.

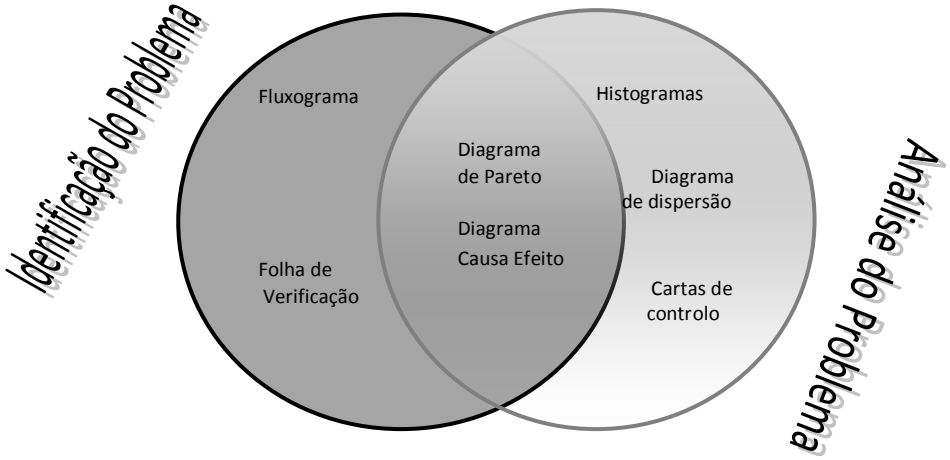


Figura 2-9: Representação esquemática da organização das sete ferramentas básicas da qualidade.[22]

Dentre estas, dependendo da situação destacam-se três que apesar de qualitativas e muito simples permitem muitas vezes só por si identificar e analisar o problema. São elas o fluxograma, o diagrama de causa e efeito e o histograma.

- **Fluxograma**

O fluxograma é considerado o instrumento mais importante a nível de visualização do trabalho, isto é, contem as indicações detalhadas de cada etapa ou actividade de um processo de produção ou de um serviço, tal como ilustrado na figura 2.10.

A realização de um fluxograma representa uma mais-valia para o processo uma vez que permite a visualização e compreensão única do processo, a correcção e eliminação de erros ou de etapas desnecessárias.

Para que se tire partido do fluxograma, depois de elaborado, deve ser actualizado periodicamente, através da análise e reflexão conjunta das várias etapas processuais. [4, 23]

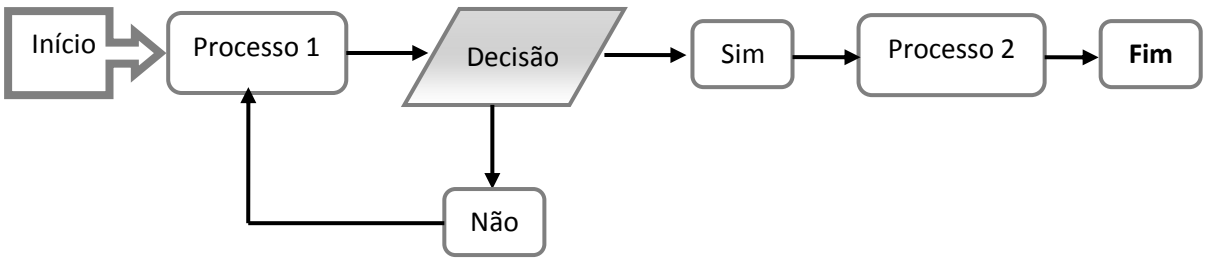


Figura 2-10: Representação esquemática simplificada de um fluxograma[4]

- **Diagrama de Causa e Efeito**

O diagrama de causa e efeito, designado também por espinha de peixe, é uma representação esquemática utilizada em grande escala, que permite a análise de um efeito e suas causas. Esta ferramenta foi utilizada pela primeira vez em 1953, no Japão por um Professor da Universidade de Tóquio, Kaoru Ishikawa, para sintetizar diversas opiniões de Engenheiros de uma fábrica, para resolver problemas relacionados com a qualidade. Por este motivo também é conhecido por diagrama de Ishikawa. [24]

Este diagrama é das ferramentas mais utilizadas nas organizações no âmbito das acções de melhoria e do controlo de qualidade, por permitir analisar em conjunto as diferentes causas originárias, primárias e secundárias, de um qualquer problema, permitindo a identificação de soluções e de melhorias aplicáveis. [21] [23]

De uma forma geral, podemos considerar como causas principais de um problema:

- Mão-de-Obra (ou pessoas);
- Materiais (ou componentes);
- Máquinas (ou equipamentos);
- Métodos;
- Meio Ambiente;
- Medição.

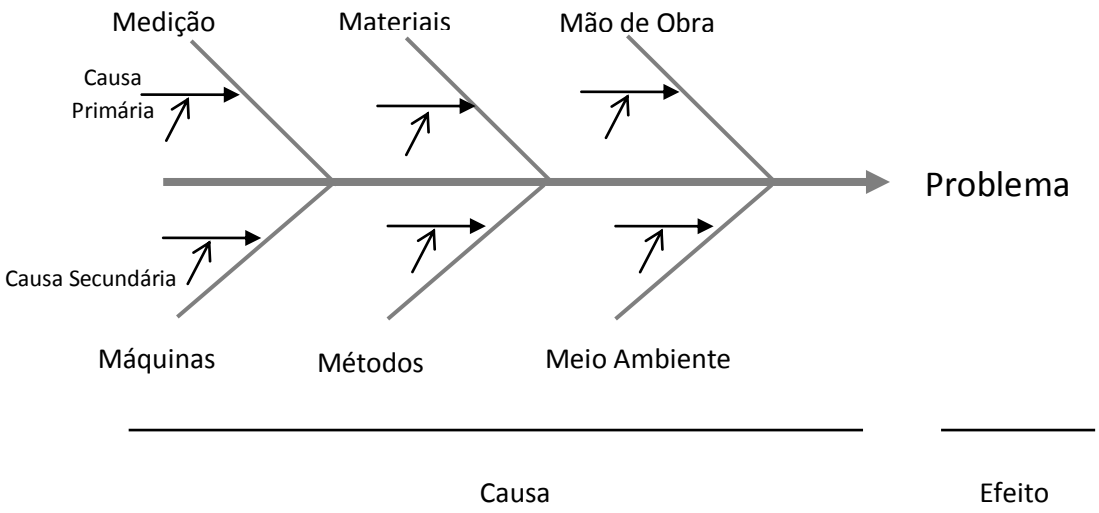


Figura 2-11: Diagrama de Causa e Efeito.[4]

As setas oblíquas convergentes para o eixo horizontal, representam variáveis ou factores, causas, com influência directa no problema, efeito, em questão.

As causas primárias que têm influência directa na causa geral, podem por sua vez ser influenciadas por causas secundárias, como se pode observar no diagrama representado na figura 2.11.

Todo o processo de construção do diagrama, tem por base uma técnica de criação e gestão de ideias, realizada em trabalho de equipa, que é utilizada em muitas outras situações, o *Brainstorming.[23]*

- **Histograma**

O histograma é uma ferramenta que é usada para registar de forma cronológica o desenvolvimento de um processo num certo período de tempo, ou a frequência de vários processos num determinado tempo previamente definido.

É um gráfico de barras, como se pode observar na representação da figura 2.12, que representa a variação de um conjunto de dados relativos a uma mesma variável

específica, por meio da distribuição de frequências, sendo uma forma de descrição gráfica de dados quantitativos.

O histograma permite a verificação de três propriedades referentes à amostra:

- Distribuição dos dados;
- Tendência central dos dados;
- Dispersão ou variação dos mesmos.

É considerado uma ferramenta eficaz na análise de dados, devido à simplicidade da sua construção e interpretação. [4, 21, 23, 24]

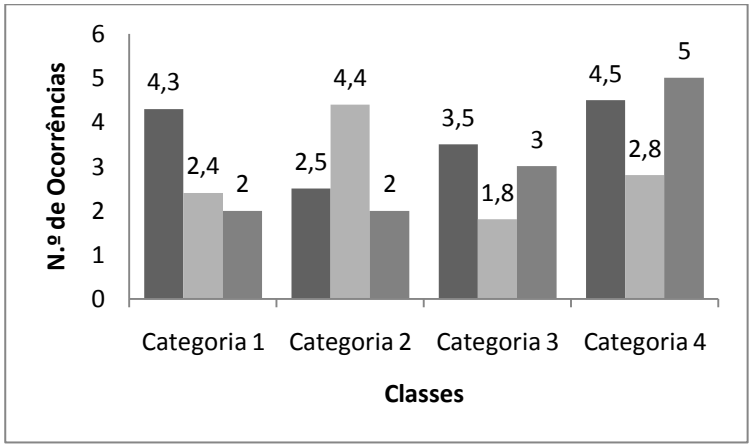


Figura 2-12: Representação de um histograma.[4]

3. METODOLOGIA

O processo produtivo associado à tecnologia *solid surface*, segue uma sequência de etapas que é necessário conhecer. No fluxograma ilustrado na figura 3.1 é explicado como decorre o processo.

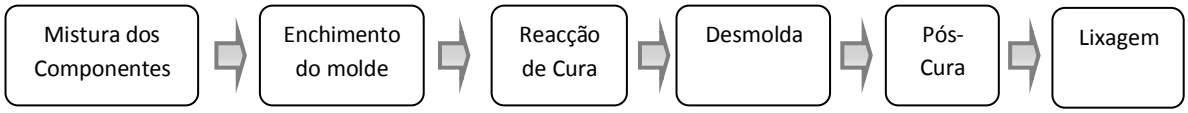


Figura 3-1: Fluxograma explicativo do processo produtivo associado à aplicação da tecnologia *Solid surface.*

Dentro do processo, etapas como a mistura dos componentes e o enchimento do molde, podem variar na forma como se realizam. Estes procedimentos serão explicados ao longo do trabalho.

3.1. Estudo do efeito da temperatura

Para o estudo do efeito da temperatura, a conjugação de três parâmetros foi tida em conta, a temperatura da mistura, a temperatura do molde e a temperatura ambiente. O estudo teve como objectivo observar o efeito da conjugação destes parâmetros, mantendo toda a formulação química inalterada.

Para tal, foram preparadas amostras de 3 kg cada, sendo a formulação apresentada na tabela 5.

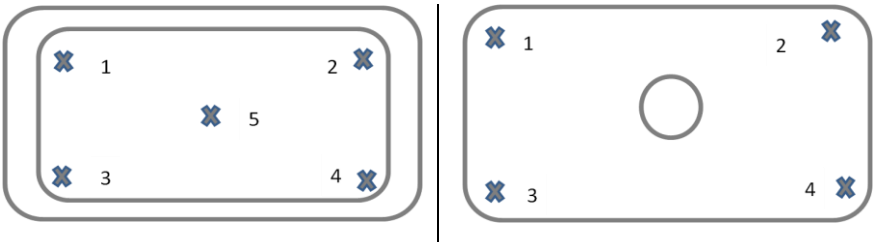
Tabela 5: Formulação utilizada para produção de peças em *Solid surface*.

Resina Poliéster	
Formulação	**Quantidade (%)**
Resina poliéster	40
Alumina 35	30
Alumina 70	30
Estireno	2
TiO2	1
MEKP	1,5

O principal objectivo destes ensaios foi estudar o efeito do gradiente de temperatura entre a mistura e o molde e o seu comportamento a diferentes temperaturas ambientes de modo a avaliar o seu efeito na peça final. Este estudo teve o principal objectivo de fixar estes parâmetros para trabalhos futuros.

Para a medição da temperatura da mistura utilizou-se um termómetro de sonda e para a medição da temperatura do molde, um termómetro de contacto. A medição da temperatura no molde (Figura 3.2), foi realizada em diferentes zonas, e em ambas as partes, molde e contra-molde, como se pode observar no esquema representado na figura 3.3.

Figura 3-2: Molde e contra-molde.



a) Molde b) Contra-molde

Figura 3-3: Diferentes zonas de medição de temperatura.

É ainda de referir, que parâmetros como a viscosidade e o tempo de escoamento foram medidos, de forma a poderem ser comparados a diferentes temperaturas. Para tal, foi utilizado um viscosímetro e um copo de Ford, respectivamente. Na tabela 6, é apresentado o esquema de ensaios que foram realizados.

Tabela 6: Ensaios realizados para estudo do efeito da temperatura.

Ensaio	Temperatura da mistura (ºC)	Temperatura média do molde (ºC)	Temperatura Ambiente (ºC)
1	15,2	17,0	18,0
2	21,0	22,0	18,9
3	21,0	27,4	27,5
4	24,0	29,3	26,0
5	30,5	14,9	16,0
6	32,0	26,0	28,0
7	34,5	32,0	28,5

3.2. Estudo do efeito da injecção no molde

Para efectuar o estudo da influência de todos os parâmetros relacionados com a injecção no molde, tais como a velocidade, a orientação e a injecção a vácuo, foi utilizado um novo equipamento de injecção, *Megaject Innovator.*

Este sistema de injecção proporciona potência, versatilidade, automatização e precisão ao processo produtivo. A preparação da injecção envolve as seguintes etapas:

1º) Enchimento de dois reservatórios, um com iniciador e outro com acetona, para limpeza automática das tubagens. (Figura 3.4)

Figura 3-4: Preparação da bomba injectora.

2º) Acerto da percentagem de iniciador. (Figura 3.5)

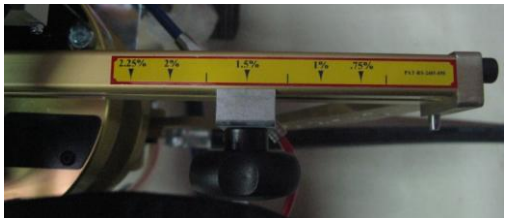


Figura 3-5: Acerto da percentagem de iniciador.

3º) Injecção dos moldes da tampa e da base de chuveiro. (Figura 3.6)

Figura 3-6: Injecção nos moldes.

3.3. Estudo da Formulação

O estudo da formulação foi realizado após a instalação do equipamento de injecção, de forma a conseguir tirar o seu rendimento máximo. Optou-se por alterar a formulação base para outra, com menor percentagem de cargas e diferentes percentagens das granulometrias utilizadas, logo com uma menor viscosidade, cuja composição se apresenta na tabela 7.

Seleccionados os moldes disponíveis, prepararam-se peças e posteriormente procedeu-se à comparação das peças produzidas com as diferentes formulações, segundo os testes descritos pela norma ISO 19712.

Tabela 7: Composição mássica da nova formulação.

Componentes	% Mássica
Resina	42
Alumina 35	40
Alumina 70	18
TiO_2	1%
Estireno	2%
MEKP	1,5

3.4. Ensaios funcionais e comparação com produtos concorrentes

Com o objectivo de avaliar a competitividade do produto da Sanitana, optou-se por estudar se tem vantagens sobre os produtos existentes no mercado. Com esse fim, foram adquiridos os produtos considerados concorrentes disponíveis no mercado, procedendo-se à realização de testes funcionais segundo a Norma ISO 19712:2007:

- Análise aos reagentes químicos manchantes;
- Análise da resistência ao impacto.

3.4.1. *Reagentes químicos manchantes*

A análise a reagentes químicos manchantes foi realizada segundo o método B da norma ISO 19712.

Este ensaio consiste em expor o produto a uma série de agentes manchantes, que possam estar presentes no quotidiano dos consumidores.

Os reagentes submetidos a teste são os seguintes:

- Álcool Etílico;
- Azul-de-metileno;
- Hipoclorito de sódio (5%);
- Ácido acético;
- Hidróxido de sódio.

3.4.1.1. Procedimento

1º. Limpar a superfície de teste com água e detergente próprio.

2º. Secar bem, utilizando um pano seco, limpo e macio. Deixar à temperatura ambiente para secar totalmente, durante 10 minutos.

3º. Posicionar a superfície de teste na horizontal, numa área plana e nivelada.

4º. Na superfície de teste aplicar duas gotas de cada reagente, (que deve estar à temperatura ambiente), de forma a resultar numa mancha de 6mm de diâmetro aproximadamente.

5º. Cobrir cada mancha com um vidro de relógio, lado concavo para baixo e movê-lo de forma a espalhar o reagente por toda a área interior coberta.

6º. Identificar cada reagente.

7º. Deixar o reagente actuar durante um período de 16 horas.

8º. Tirar os vidros de relógio e realizar os procedimentos de limpeza.

9º.

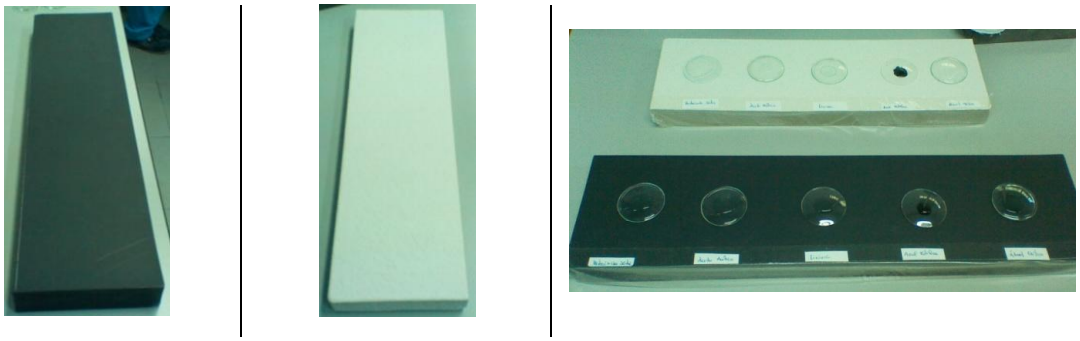


Figura 3-7: Análise de reagentes químicos manchantes em duas bases diferentes.

3.4.1.2. Procedimento para limpeza

O procedimento de limpeza das superfícies de teste, segue também vários estágios consoante os resultados obtidos. Assim deve seguir-se a seguinte ordem:

Fase 1: Molhar a superfície de teste com água e limpar gentilmente com uma esponja. Secar com um pano limpo, macio e seco e examinar a superfície. Se alguma mancha persistir passar à fase 2.

Fase 2: Preparar uma solução de alumina e colocar duas gotas sobre cada mancha e tapar com um vidro de relógio. Deixar repousar durante 12 h.

Fase 3: Molhar a superfície de teste com água e limpar com uma esponja. Secar com pano limpo, macio e seco e examinar. Se alguma mancha persistir, passar à fase 4.

Fase 4: Processo de recuperação com lixagem da peça.

3.4.2. Resistência ao impacto

Figura 3-8: Material utilizado para realização do teste ao impacto.

O teste de avaliação da resistência das peças ao impacto é realizado utilizando uma bola de aço maciça.

A resistência ao impacto expressa-se pela altura máxima a que a bola foi lançada sem que ocorram quebras visíveis ou marcas maiores que o diâmetro máximo especificado pela norma.

O teste deve ser realizado no laboratório à temperatura ambiente, da seguinte forma:

1º. Cobrir a amostra com uma folha de carbono.

2º. Definir uma altura, para iniciar o teste.

3º. Lançar a bola, apanhando-a logo no primeiro ressalto para que não haja reproduções.

4º. Se existir alguma quebra visível ou uma impressão de carbono de diâmetro superior ao permitido, diminuir a altura de lançamento, e voltar a realizar o teste. Todos os pontos sujeitos ao impacto devem estar no mínimo a 50 mm de distância.

5º. Se não for verificada nenhuma quebra, voltar a aumentar a altura de lançamento.

3.5. Ensaios por DMA

Com o intuito de analisar as diferenças nas propriedades das peças preparadas com as duas formulações propostas, procedeu-se à determinação da temperatura de transição vítrea, *Tg*, através da análise por DMA. O equipamento utilizado é o DMA-Tritec 2000 comercializado pela Triton Technology.

Analisaram-se amostras sob a forma de pó, provenientes da moagem de uma peça produzida de cada formulação, que foram colocadas no acessório do DMA designado por *material pocket.*

3.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC

De forma a analisar a reacção de cura, o grau de cura e a influência da quantidade de estireno nestes parâmetros procedeu-se à análise de DSC. O equipamento utilizado foi o Perkin-Elmer-Diamond DSC, utilizando cápsulas de alumínio de 30 µL, fechadas hermeticamente que aguentam uma pressão interna de 3bar. O equipamento é calibrado com indium em chubo nas condições de análise, isto é, velocidade de aquecimento de 5ºC/min de 30ºC até 150ºC.

Os ensaios foram realizados no laboratório de análises térmicas do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Para tal foram preparadas três amostras de cada formulação, apresentadas na tabela 8. É necessário ter em atenção que as formulações testadas no DSC não têm as cargas utilizadas na produção de peças em *solid surface,* uma vez que para 5 mg de amostra não era viável a sua produção.

Tabela 8: Formulações utilizadas para análise de DSC.

	Formulação A	Formulação B
Resina	1,5 g	1,5 g
Estireno	20 µL	40 µL
Iniciador	10 µL	10 µL

3.6.1. Procedimento

1º. Pesa-se 1,5 g de resina.
2º. Adiciona-se o estireno consoante a formulação em teste. (Tabela 8)
3º. Adiciona-se o iniciador.
4º. Agita-se a amostra durante 5 minutos, utilizando um banho de água à temperatura de 30 ºC com o objectivo de recriar as condições de trabalho na Sanitana.
5º. Preparam-se as cápsulas para o DSC com a amostra preparada anteriormente.

4. Discussão e Resultados

4.1. Determinação das causas prováveis para formação de bolhas de ar e de texturas diferentes.

Com o objectivo de solucionar os problemas previamente identificados: a formação de bolhas de ar e diferenças de textura, estudaram-se detalhadamente todas as suas possíveis causas.

Procedeu-se à pesquisa bibliográfica encontrando-se algumas propostas explicativas para aquelas ocorrências, onde se confirmaram as hipóteses previamente identificadas, e onde se detectou mais alguns pontos críticos para a produção de peças em *Solid surface*.

Estes elementos foram analisados detalhadamente com o objectivo de identificar a origem de casa um e a possível relação entre eles. Recorreu-se por fim às ferramentas da qualidade, com a construção de um diagrama causa-efeito, como atrás referido. Para tal, foi realizada uma reunião com os responsáveis pelo projecto, com o intuito de conseguir através de um *brainstorming* discutir as possíveis causas para os problemas em estudo, tendo sido os seguintes factores identificados como os de maior importância:

- Viscosidade da mistura;
- Força de vácuo;
- Tempo de vácuo durante a mistura;
- Velocidade de mistura;
- Velocidade de injecção no molde;
- Grau e orientação da injecção;
- Tamanho e forma de ATH;
- Temperatura ambiente;
- Temperatura da mistura;
- Envenenamento do iniciador.

É de referir que o problema de formação de bolhas de ar é predominante e comum aos dois tipos de peças (*SS* à base de resina poliéster e à base de resina acrílica), enquanto as diferenças de textura apenas são verificadas nas peças de *Solid surface* à base de resina acrílica. No entanto considera-se que as causas são comuns

aos dois problemas em estudo. Todos estes factores e a sua relação entre si foram organizados num diagrama de causa-efeito, como se pode observar na figura 4.1.

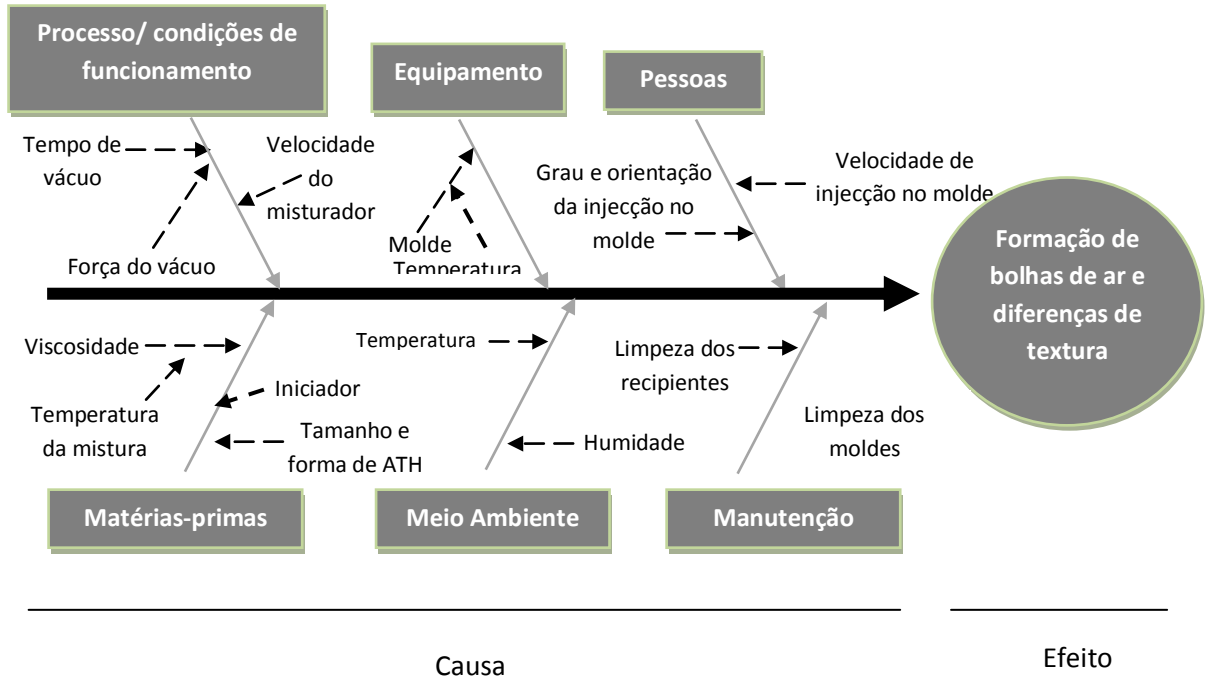


Figura 4-1: Diagrama causa-efeito referente à produção de bolhas de ar e de diferenças de textura.

Analisando todas as variáveis apresentadas e tendo em conta o conhecimento industrial até à data foram seleccionados os factores de maior influência na produção de peças sanitárias em *Solid surface*. Foram assim, determinados os parâmetros a estudar e verificado de que forma a sua influência é representativa, sendo estes:

- Temperatura da mistura;
- Grau e orientação da injecção no molde;
- Velocidade de injecção no molde;
- Concentração do iniciador.

Tendo em conta estes quatro factores, foram delineados os procedimentos a realizar:

1) Quantificar o efeito da temperatura da mistura avaliando a sua influência no tempo gel e no pico exotérmico, verificando a forma da peça final.
2) Verificar a influência da injecção no molde utilizando um equipamento de injecção com vácuo através dos resultados finais nas peças.
3) Determinar a influência da concentração do iniciador.

Apesar do estireno não ter influência nos problemas detectados nas peças, influencia a reacção e a retracção das peças, tendo-se procedido à quantificação da sua influência no processo, que será discutido à frente.

4.2. Efeito da Temperatura

O estudo do efeito da temperatura nos diversos parâmetros do processo é imprescindível para que se possa conhecer o comportamento da resina, de modo a ser possível estabelecer um padrão relativamente às condições futuras de trabalho. Esta análise consistiu no estudo de parâmetros como: a temperatura da mistura a injectar, a temperatura do molde e a temperatura ambiente.

É importante referir que estes ensaios foram realizados sem o equipamento de injecção, ou seja a mistura foi injectada à pressão atmosférica, não só porque o equipamento ainda não estava disponível na fábrica, como também para fazer um estudo individual de cada variável.

Os ensaios realizados no âmbito deste estudo estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Ensaios realizados para o estudo da quantificação do efeito da temperatura.

Ensaio	Temperatura da mistura (ºC)	Temperatura média do molde (ºC)	Temperatura Ambiente (ºC)
1	15,2	17,0	18,0
2	21,0	22,0	18,9
3	21,0	27,4	27,5
4	24,0	29,3	26,0
5	30,5	14,9	16,0
6	32,0	26,0	28,0
7	34,5	32,0	28,5

Neste estudo, os parâmetros como a viscosidade e o tempo de escoamento foram também medidos, uma vez que são dependentes da temperatura, sendo os resultados apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de viscosidade e tempo de escoamento de casa ensaio.

Ensaio	Viscosidade (cP)	Tempo de escoamento (s)
1 (15,2ºC)	18260	1787
2 (21,0ºC)	13260	1443
3 (21,0 ºC)	13260	1443
4 (24,0 ºC)	9926	1214
5 (30,5 ºC)	5760	928
6 (32,0 ºC)	4093	813
7 (34,5ºC)	2010	670

Como seria de esperar, quanto maior a temperatura da mistura, menor a viscosidade e consequentemente o tempo de escoamento, sendo que com esta análise, pode-se determinar um intervalo óptimo para o parâmetro da viscosidade.

4.2.1. Tempo gel e pico exotérmico

O estudo do tempo gel e do pico exotérmico é fundamental porque o projecto envolve diferentes moldes, com tamanhos variados. Importa assim conhecer o comportamento da mistura de forma a ajustar as condições consoante o molde em questão.

O controlo destes parâmetros é também importante, uma vez que são definidos pelo fabricante para cada tipo de resina e permitem determinar se a reacção decorreu de forma adequada.

Uma vez que a estrutura do molde não permite a medição directa do tempo gel e do pico exotérmico, é necessário retirar uma amostra para um copo para proceder à medição das temperaturas. Sendo assim, os valores medidos e representados em seguida são uma aproximação, porque as condições da reacção da amostra e da reacção do molde são diferentes, no que diz respeito à quantidade de massa, e ao facto de o molde ser fechado e o copo não.

Os perfis de temperatura foram traçados pelo teste de controlo que se realizou simultaneamente ao enchimento do molde. Para tal retirou-se para um copo uma

amostra de cada ensaio e mediu-se os intervalos do tempo gel e o pico exotérmico para cada um.

Na figura 4.2, estão apresentados os perfis de temperatura dos diferentes ensaios, o intervalo do tempo gel e o pico exotérmico, estando estes dois últimos parâmetros pormenorizados na tabela 15 do Anexo B.

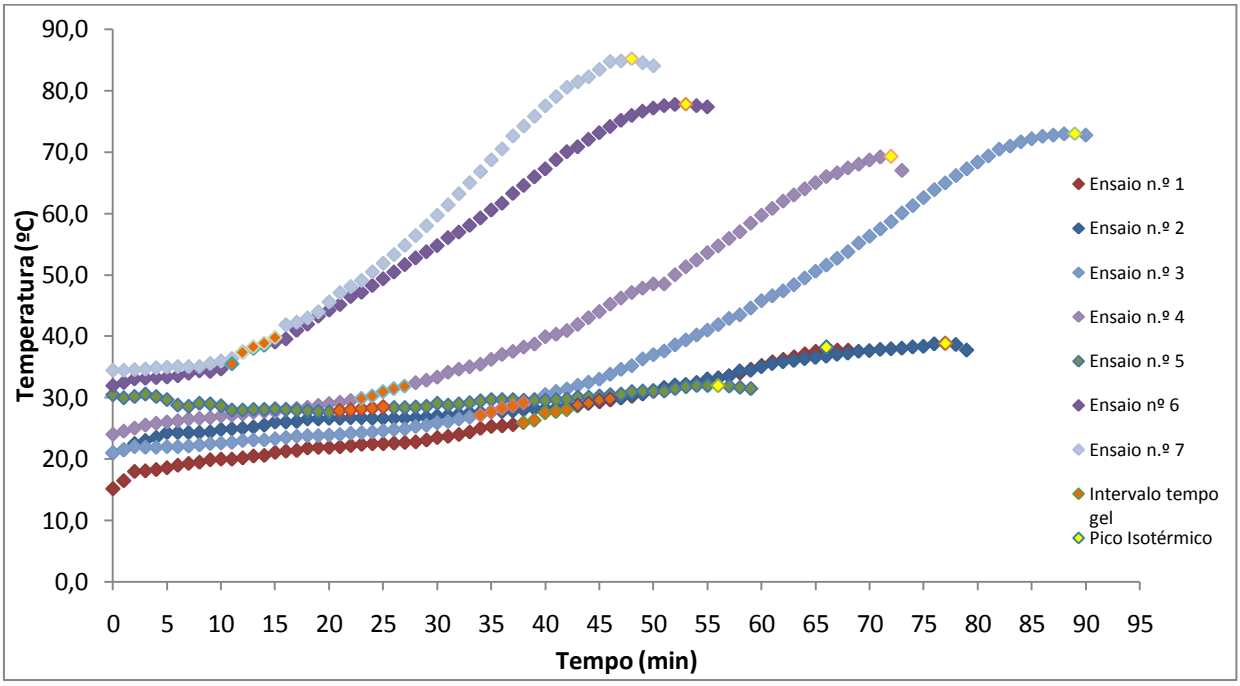


Figura 4-2: Representação gráfica dos perfis de temperatura.

Pela análise do gráfico de T=f(t) ilustrado na Figura 4.2, é possível observar que apenas nos ensaios em que o molde foi previamente aquecido, ensaios 3, 4, 6 e 7, é que foram conseguidos valores aceitáveis para o intervalo de tempo gel e para o pico exotérmico. No entanto, nestes ensaios é ainda importante distinguir os tempos em que estes parâmetros foram atingidos, porque o pré-aquecimento do molde contribui em grande medida para que a reacção se inicie, bem como a temperatura da mistura inicial a qual influencia a forma como a reacção evolui. O pré-aquecimento do molde torna-se imprescindível nestes ensaios devido ao facto da resina híbrida ser uma resina que necessita de calor para que a reacção se dê, e se o molde não estiver previamente aquecido a resina não tem a energia de activação que necessita e a reacção toma o perfil revelado pelos ensaios 1,2 e 5.

Contudo nos ensaios 3, 4, e 6 observam-se diferenças que derivam da temperatura inicial da mistura. Podemos constatar que quanto mais elevada for a temperatura inicial mais rapidamente a reacção evolui, atingindo o intervalo de tempo gel até aos 15 min e um pico exotérmico mais elevado num tempo mais curto que os restantes.

Numa perspectiva industrial, quanto mais rápida a reacção melhor, na medida em que se consegue uma maior produtividade. No entanto, há que ter em conta o tamanho do molde. Este factor é crucial para fixar as condições óptimas de trabalho porque existem moldes que não permitem que se trabalhe num curto espaço de tempo uma vez que o tempo de enchimento é superior ao tempo gel o que inviabiliza o processo. O tempo de enchimento é limitante do ponto de vista de uma maior produtividade, sendo conveniente que o processo demore o menor tempo possível, mas não a compromete, desde que se ajuste o tempo de enchimento com o tempo gel para cada molde.

4.2.2. Análise das peças finais

Para determinar de que forma a temperatura influencia o processo, avaliaram-se as peças após a cura, segundo uma lista de parâmetros aplicável de igual forma em todas elas.

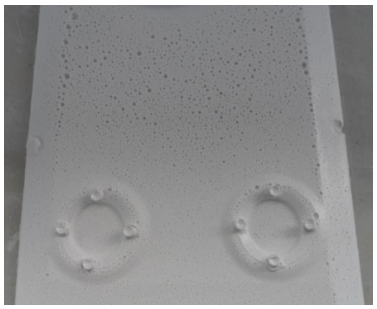
Nas tabelas 12 e 13, estão reunidos os resultados de todos os aspectos a analisar, para todos os ensaios realizados referentes ao efeito da temperatura. Nas figuras 4.3 e 4.4 estão representados os resultados do ensaio n.º 1: mistura a 15,2 ºC e molde a 17 ºC e do ensaio n.º 6: mistura a 32ºC e molde a 26 ºC correspondentes ao pior e melhor ensaio, encontrando-se os restantes resultados no Anexo C.

Tabela 11: Características da face bela após cura.

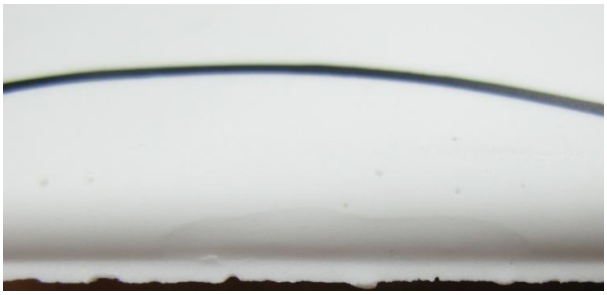
	Face Bela						
	Ensaios						
	1	2	3	4	5	6	7
Bolhas de ar	x	x (canto)	x (canto)	x (micro-bolhas ao canto)			
Fissuras						x (pode ser do desmolde)	x (desmolde da peça)
Manchas mate							
Manchas brilho							
Falta de espessura							
Rotura							
"Cratera"	x (lateral)	x (lateral)	x (lateral)	x (lateral)	x (lateral)	x (lateral)	x (lateral)
Imperfeições do molde	X	x	X	x	x	x	X

Tabela 12: Características da face posterior após cura.

	Face Posterior						
	Ensaios						
	1	2	3	4	5	6	7
Bolhas de ar	x (Totalmente cravejado por toda a peça)	x (Muitas por toda a peça)	x (Muitas por toda a peça)	x (cantos e grande junto ao pé)	x (bolha junto a um dos pés)	x (canto e bolha junto a um dos pés)	x (grande junto ao pé)
Fissuras							
Manchas mate							
Manchas brilho							
Falta de espessura	X	x	x (centro)		x (centro)		
Rotura							
"Cratera"		x (centro e lateral)			x		x (muito ligeira na lateral)
Imperfeições do molde	X		x	x		x	x

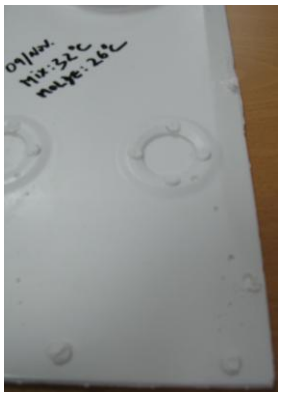


a) Face posterior

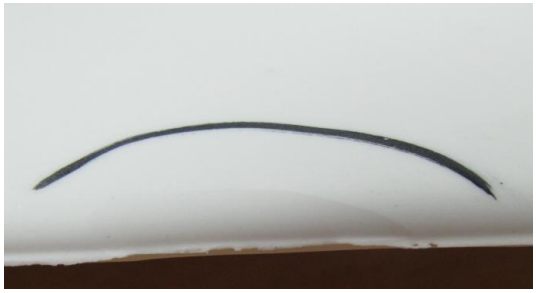


b) Face Bela

Figura 4-3: Ensaio 1- Mistura fria-molde frio.



a) Face posterior



b) Face Bela

Figura 4-4: Ensaio 6 :Mistura quente -molde quente.

De forma geral, as condições utilizadas no ensaio 6 foram as que permitiram obter a peça mais perfeita. Apesar de se observar junto a um dos pés, na face posterior, uma bolha grande de ar, é de ter em atenção que o ensaio foi realizado sem vácuo e que esta bolha se repete em várias peças. É ainda observável, na face bela, uma diferença de textura lateral que terá que ser eliminada, pelo que várias hipóteses para a justificar têm que ser testadas.

Relativamente às peças em que a mistura estava abaixo dos 25º C, de forma geral os resultados não são aceitáveis, porque as peças têm demasiadas bolhas de ar, e defeitos que não se verificam com o aumento da temperatura inicial. A pior condição é a do ensaio 1, mistura fria e molde frio.

Observou-se que em todos os ensaios, existe uma "cratera" de dimensões reduzidas, localizada no mesmo sítio, com a mesma forma e tamanho, como se pode observar na figura 4.5. No entanto é importante referir que tal defeito é devido ao molde e não às condições externas.

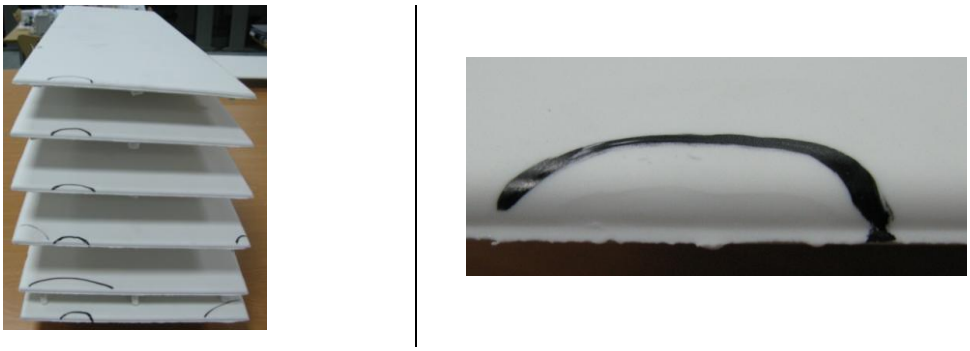


Figura 4-5: Cratera lateral comum a todas as peças.

Este facto comprova que o molde é um factor de extrema importância independentemente das condições a que se processe a reacção.

Atendendo a que se está a trabalhar com um material que é extremamente adaptável ao molde, isto é, copia literalmente a sua forma e textura é necessário trabalhar com moldes de uma qualidade elevada para que a qualidade das peças não seja afectada.

Existem algumas marcas observáveis na face anterior, as quais já estão delineadas no próprio molde (Figura 4.6), possivelmente devido ao seu desgaste.

Figura 4-6: Marcas do molde observáveis na peça final.

A elevada qualidade dos materiais de fabrico do molde é necessária de igual forma para que seja possível ter uma transferência de calor uniforme, o que não se verifica nos moldes disponíveis. Ao proceder-se ao aquecimento do molde, numa estufa a 40ºC, verificou-se que o molde e o contra-molde apresentam velocidades de aquecimento diferentes pelo que se utilizou o cálculo da temperatura média, como referido no capítulo 3.

Esta diferença de temperatura ao longo do molde e do contra-molde tem uma implicação importante na reacção, porque a transferência de calor não sendo

uniforme, a reacção também não ocorre à mesma velocidade nos diferentes pontos, não existindo um único perfil de cura ao longo da peça.

Os diferentes perfis de temperatura do molde e contra molde e as marcas já existentes, assim como a rugosidade devido ao desgaste, implicam a necessidade de adquirir novos moldes, ou que se proceda à sua reparação, para que o trabalho se processe nas condições adequadas.

4.3. Influência da injecção no molde.

Nos primeiros ensaios realizados a injecção no molde foi executada manualmente, independentemente da quantidade de mistura a injectar.

Esta metodologia apresenta várias desvantagens, não só em termos processuais, mas também quando se trata de moldes de capacidade de 50 Kg de mistura, porque implica uma sobrecarga humana no enchimento do molde.

A nível processual é inconveniente, porque o iniciador é adicionado directamente à mistura sendo necessário agitar 2 minutos antes de se realizar a injecção. Este facto diminui o tempo disponível para se efectuar a injecção, podendo acontecer que a mistura atinja o tempo gel ainda no recipiente onde foi preparada.

É igualmente desvantajoso, porque a velocidade de injecção e o ângulo não são constantes o que influência a absorção de ar pela mistura.

Para avaliar estas hipóteses, realizou-se um ensaio em que a injecção foi feita com um equipamento de injecção apropriado, já referido anteriormente no capítulo 3. Este equipamento faz a injecção sob vácuo, para além de permitir que a adição do iniciador seja feita à entrada do molde, tendo uma capacidade máxima de injecção de 5 Kg/min.

A formulação não sofreu alterações, e sendo o objectivo estudar esta variável independentemente da temperatura, o ensaio realizou-se com a mistura a uma temperatura de 23 ºC e uma temperatura ambiente de 25ºC, não se tendo procedido ao pré-aquecimento dos moldes.

Produziram-se duas peças diferentes, sendo os resultados apresentados nas figuras 4.7 e 4.8, podendo afirmar-se que a aquisição deste equipamento é uma mais-

valia para o projecto. Isto porque, não controlando um dos parâmetros mais importantes, a temperatura, observaram-se melhorias notórias nas peças.

a) Face bela

b) Face posterior

Figura 4-7: : Base de chuveiro em *solid surface*.

a) Face bela.

b) Face posterior.

Figura 4-8: Tampa de chuveiro em s*olid surface*.

É importante referir que o molde da tampa de chuveiro, sempre foi o de maior dificuldade na produção de uma peça que possuísse os parâmetros de qualidade necessários.

No entanto, fazendo a comparação do resultado obtido para esta peça específica com o resultado obtido num dos ensaios realizados no âmbito do estudo do efeito da temperatura, ensaio n.º 2 que decorreu nas mesmas condições de temperatura, observa-se que houve uma grande diminuição na presença de bolhas de ar.

Na figura 4.8, são visíveis ainda algumas bolhas, mas são devidas à estrutura inapropriada do molde para a peça em questão. É uma peça demasiado plana, não tem uma forma que facilite o escape do ar, o que associado ao facto de ser um molde plano agrava a dificuldade à saída do ar libertado durante a reacção.

Para além da reparação do molde actual é ainda necessário um novo molde com um desnível que permita que se faça o enchimento de um ponto mais baixo para o mais alto.

4.4. Efeito da concentração de iniciador

O iniciador desempenha um papel fundamental na reacção de polimerização, permitindo que a reacção se inicie e que decorra num espaço de tempo mais curto.

É importante entender a influência que a concentração de iniciador exerce sobre o perfil de temperatura, mais concretamente sobre o tempo gel o pico exotérmico, na medida em que se trabalha com moldes de várias dimensões.

Apesar das condições de temperatura poderem ser padronizadas, a concentração do iniciador, terá que ser específica para cada tipo de molde, devido ao seu tamanho e consequentemente ao tempo de enchimento.

Sendo assim, analisou-se o perfil de temperatura de dois ensaios, em que se utilizou 1,25 %(w/w) de iniciador e outro em que se utilizou 2% (w/w) de iniciador, nas condições de temperatura estabelecidas previamente, estando representados na figura 4.9.

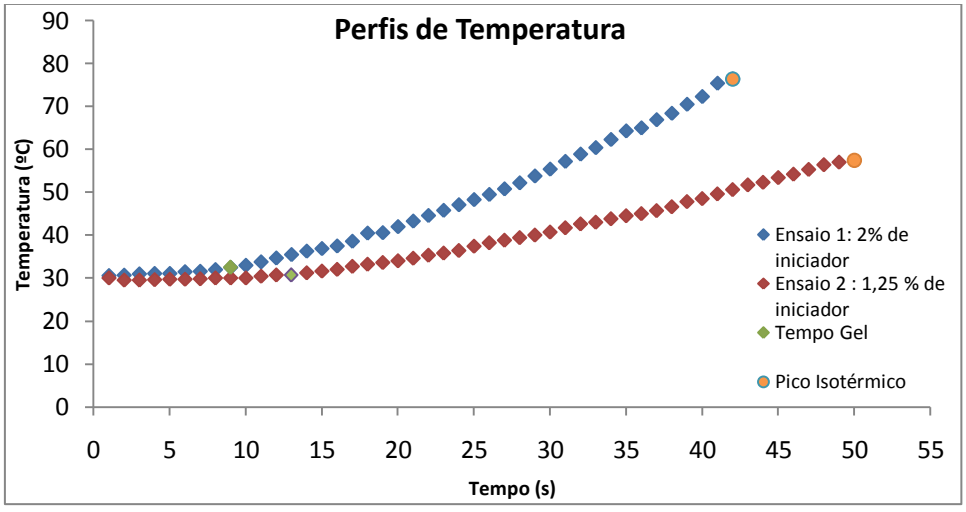


Figura 4-9: Perfis de temperatura para diferentes concentrações de iniciador.

Como se pode observar, os perfis tomam formas distintas sendo notório um rápido avanço da reacção no ensaio realizado utilizando 2%(w/w) de iniciador comparativamente ao ensaio em que se utilizou 1,25 % (w/w), como era de esperar.

Para o ensaio realizado utilizando uma maior percentagem de iniciador, o tempo gel dá-se aos 9 minutos a uma temperatura de 32,5ºC enquanto que para o outro ensaio ocorre aos 13 minutos para uma temperatura de 30,8 ºC. Em relação ao pico exotérmico, para 2 % (w/w) de iniciador, dá-se aos 41 minutos a 76,4 ºC, para 1,25 % (w/w) dá-se aos 50 minutos a 57,4 ºC.

É de notar que uma maior quantidade de iniciador provoca a diminuição do tempo gel e do tempo a que ocorre o pico exotérmico. No entanto, aumenta a temperatura a que ocorrem, comparativamente com o ensaio em que se utilizou uma menor percentagem de iniciador. Assim para moldes em que o tempo de enchimento seja superior a 9 minutos, não é viável a utilização de 2% (w/w) de iniciador, porque antes de se finalizar o processo parte da mistura já terá atingido o tempo gel, o que se traduzirá em fissuras na peça final.

4.5. Análise dos ensaios realizados nas condições óptimas.

Como resultado dos ensaios realizados para parametrizar as condições de temperatura da mistura, dos moldes e ambiente, reservou-se um local da fábrica para construção de uma sala para a produção de peças sanitárias em *solid surface*.

A sala é climatizada a 30ºC, onde se encontram todos os moldes destinados à produção, o equipamento de injecção, a própria resina, e onde são armazenadas as peças fabricadas, figura 4.10.

Figura 4-10: Área *Solid surface*

Reunindo os parâmetros de estudos anteriores, condições de temperatura e injecção a vácuo, verifica-se uma melhoria a nível de produção e uma estandardização no tempo gel, ocorrendo sempre por volta dos 11-13 minutos e no pico exotérmico que se dá por volta dos 45-50 minutos.

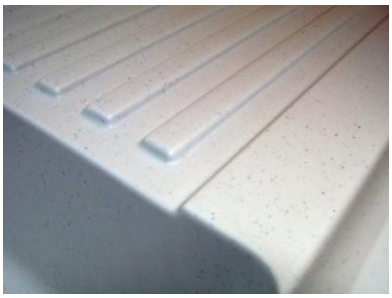
Excluindo os problemas associados aos moldes, já referidos anteriormente, observa-se uma melhoria nas peças fabricadas, tendo-se alcançado uma uniformização na produção.

Nesta fase avançou-se no estudo, aferindo o comportamento da mistura adicionando pigmentos e testando o seu comportamento num molde de lava-louça. O estudo não teve continuidade devido ao término do estágio, no entanto pode-se referir apenas de uma forma qualitativa, que os pigmentos aumentam o tempo gel, e que é necessário um ajuste na formulação porque aumentam a viscosidade da mistura, diminuindo a capacidade do equipamento de injecção.

Nas figuras 4.11 e 4.12 pode-se observar uma base de chuveiro e um lava-louça fabricados na área *SS.*

Figura 4-11: Base de chuveiro em *Solid surface*.

(a)



(b)

Figura 4-12: Lava-louça em *Solid surface*- (a): vista global, (b): vista pormenorizada.

4.6. Análise dos ensaios funcionais

4.6.1. Reagentes químicos manchantes

Pela análise do efeito dos reagentes químicos nas bases em questão, verificou-se que cada uma apresenta um comportamento diferente.

No histograma da figura 4-13, é possível observar os resultados de cada um dos produtos concorrentes no mercado face a cada um dos reagentes, tanto na primeira fase de teste, como após a lavagem com a solução de alumina.

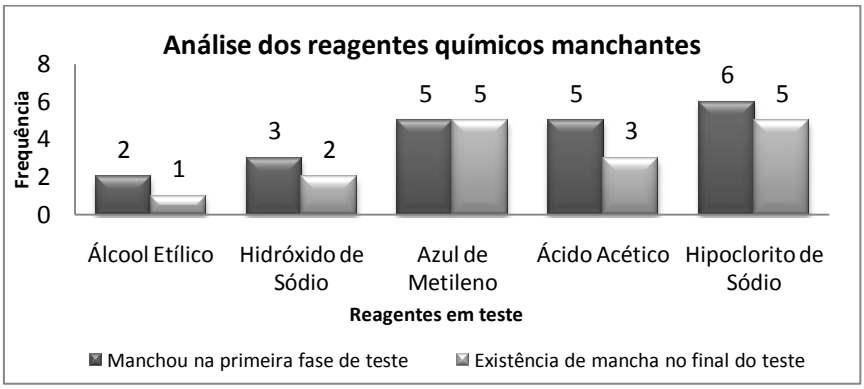


Figura 4-13: Resultados da análise dos reagentes químicos manchantes.

Comparativamente aos produtos concorrentes, o produto da Sanitana apresenta vantagem a nível de resistência química, uma vez que apenas reage com o azul de metileno e com o hipoclorito de sódio.

4.6.2. Resistência ao impacto

Pela análise da resistência ao impacto, é de concluir que todos os produtos concorrentes não cumprem os requisitos exigidos pela norma, permanecendo sempre a marca do impacto e em alguns casos quebra da peça. Os resultados podem ser observados e analisados no histograma da figura 4-14.

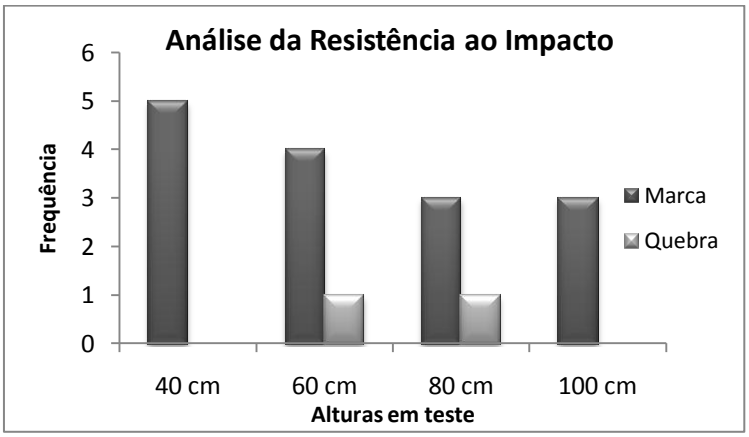


Figura 4-14: Resultados da análise da resistência ao impacto.

Relativamente a este parâmetro o produto em SS da Sanitana cumpre com os requisitos exigidos pela norma, não apresentando quebras nem marcas quando exposto a estas condições.

4.6.3. Modificação na formulação.

No âmbito do projecto SS da Sanitana, dois técnicos da empresa Cray Valley, Javier Navarro e Thierry Cachart, especialistas resinas de SS apoiaram o processo tendo comentado e sugerido algumas alterações.

A formulação anteriormente definida, foi o ponto do processo mais questionado devido à sua viscosidade, aparentemente demasiada elevada para o equipamento de injecção que se utiliza, e consequentemente um maior tempo de enchimento. A alteração na formulação proposta consiste na alteração das percentagens entre resina e as diferentes granulometrias de alumina, o que permite uma diminuição da viscosidade, na medida em que é adicionada maior quantidade de uma granulometria menor e maior quantidade de resina.

A nível processual, mantendo-se todos os parâmetros de temperatura constantes, é verificada a vantagem ao nível de tempo de enchimento que é muito mais curto. No entanto nas peças finais há expressão de falta de carga e de um elevado número de marcas de bolhas de ar comparativamente a peças realizadas com a formulação base.

Para comparar a expressão dos comportamentos mecânicos de ambas as formulações, realizaram-se também os ensaios relacionados com o controlo de qualidade, verificando-se que a formulação inicialmente estabelecida apresenta melhores resultados, como se pode observar no histograma da figura 4.15.

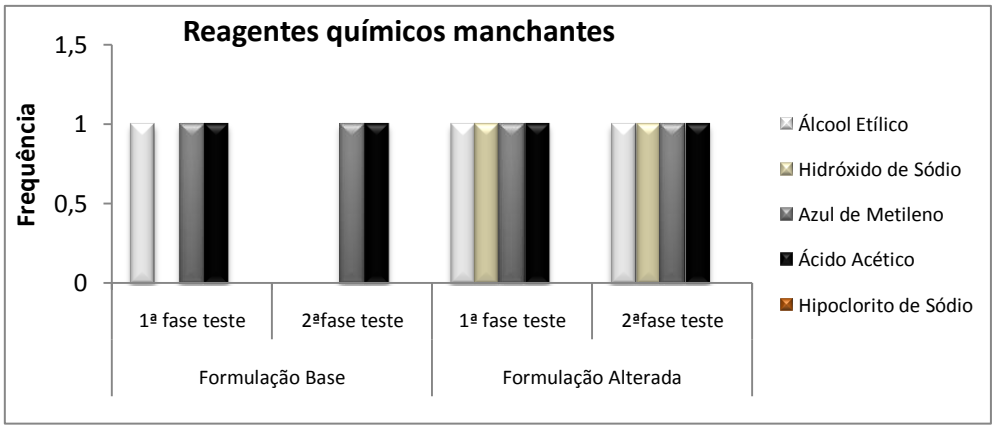


Figura 4-15: Resultados da análise dos reagentes químicos manchantes para as duas formulações.

Os reagentes químicos utilizados nos ensaios, são escolhidos de forma a testar as condições extremas a que a peça pode estar sujeita. No entanto as peças da formulação inicial apresentam menos problema de contaminação que o da formulação alterada. Este facto é indicativo que uma maior quantidade de alumina de granulometria menor provoca uma menor compactação das cargas, traduzindo-se numa maior porosidade do material logo uma maior absorvência.

4.7. Determinação da Tg

De forma a completar a análise comparativa do desempenho das peças preparadas utilizando as duas formulações anteriormente no ponto 4.5.6., realizaram-se ensaios através de DMA para determinação das Tgs.

As representações gráficas das propriedades dinâmicas em função da temperatura para ambos os ensaios, estão apresentadas nas figuras 4-16 e 4-17. A diferença de ambas as formulações consiste num aumento de 2% na quantidade de

resina e diminuição de 2% na quantidade total das cargas, mas variando a granulometria destas últimas.

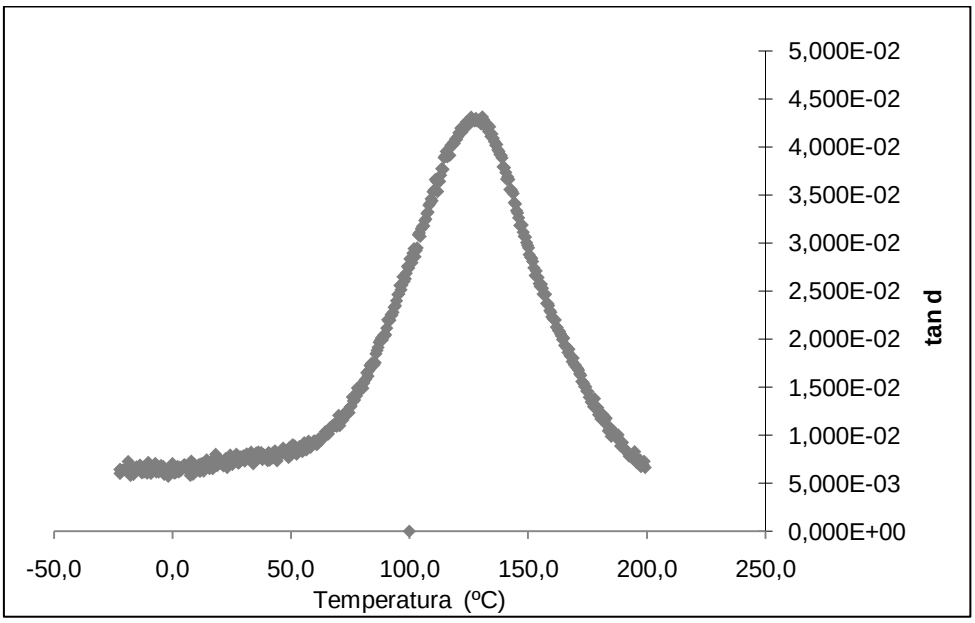


Figura 4-16: Variação da tangente delta em função da temperatura referente à formulação base.

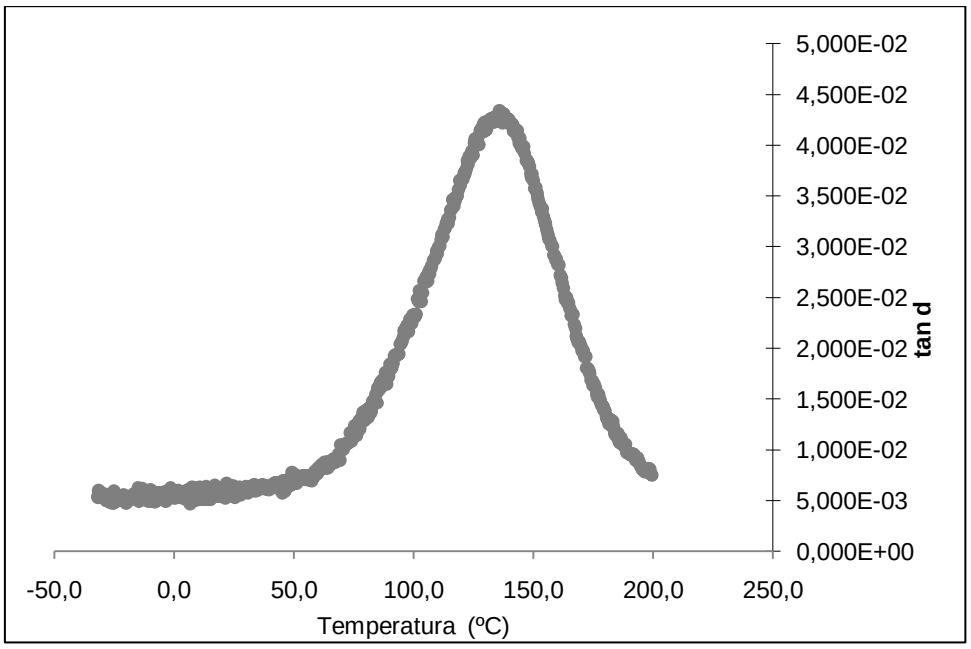


Figura 4-17: Variação da tangente delta em função da temperatura referente à formulação alterada.

Neste caso a alteração das percentagens das matérias-primas tem influência no valor deste parâmetro sendo que para a formulação inicial a *Tg* é de 129,4 ºC e para a formulação alterada uma *Tg* de 137,2 ºC.

O aumento do valor de *Tg* na formulação alterada era de esperar, apesar da redução em massa de cargas, já que a percentagem da quantidade de alumina de menor granulometria sofre um aumento de 10% (w/w). Tal deve-se ao facto das partículas de menor dimensão terem uma maior área superficial, o que provoca uma maior adesão à matriz polimérica e consequentemente podem ter um efeito equivalente aos pontos de reticulação, limitando os movimentos das cadeias poliméricas, aumentando o valor da *Tg.*

Todavia esta avaliação deve ser feita com reservas já que as amostras foram analisadas sob a forma de pós uma vez que é impossível submeter amostras do material tal e qual a análise. Com este procedimento há uma homogeneização do material, acabando por extinguir possíveis diferenças associadas à dispersão das cargas na matriz e nas peças.

4.8. Determinação dos parâmetros cinéticos

Como já foi referido no capítulo 2, a presença de estireno apresenta desvantagens não só a nível ambiental e de segurança do utilizador, como também a nível processual diminuindo a reactividade. De forma a quantificar a sua influência no grau de cura, procedeu-se à realização de análises por DSC, para duas formulações com diferentes quantidades de estireno.

A escolha da proporção de estireno entre os dois ensaios resultou de um teste previamente realizado na fábrica para avaliar a influência do estireno na retracção das peças finais. Esta avaliação consistiu na preparação de duas misturas, em que numa se diminuiu para metade a quantidade de estireno, verificando-se que esta diminuição é favorável a nível produtivo, uma vez que a retracção da peça diminui em média 2%.

Na figura 4.18 estão representadas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura para ambos os ensaios, A e B.

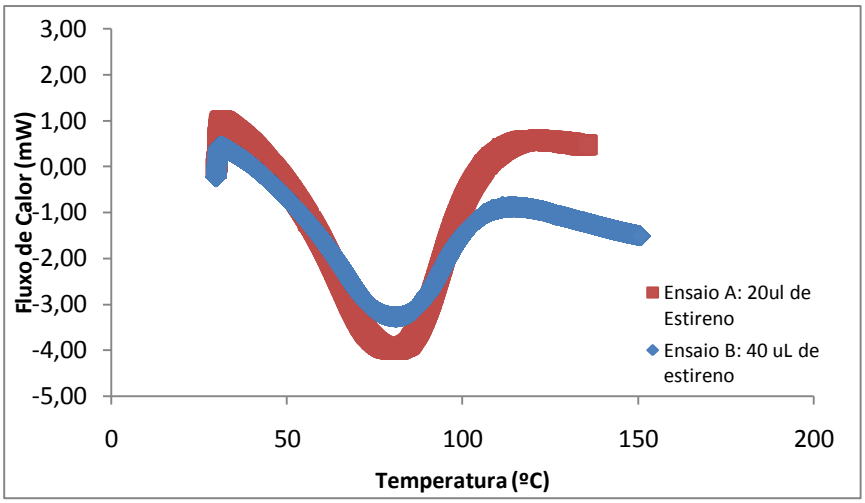


Figura 4-18: Curvas de fluxo de calor para as duas formulações.

As temperaturas e as entalpias da reacção relativamente ao ensaio em que se utilizou 20 µL de estireno (ensaio A) e ao ensaio em que se utilizou 40 µL de estireno (ensaio B) são respectivamente 80,47 ºC e -3,98 mW, e 81,43 ºC e -3,28 mW.

Da análise das curvas de fluxo de calor em função do tempo, procedeu-se ao estudo cinético determinando-se o grau de conversão para cada ensaio ao longo do tempo, estando os resultados apresentados no gráfico da figura 4.19. A metodologia utilizada é apresentada no Anexo D.

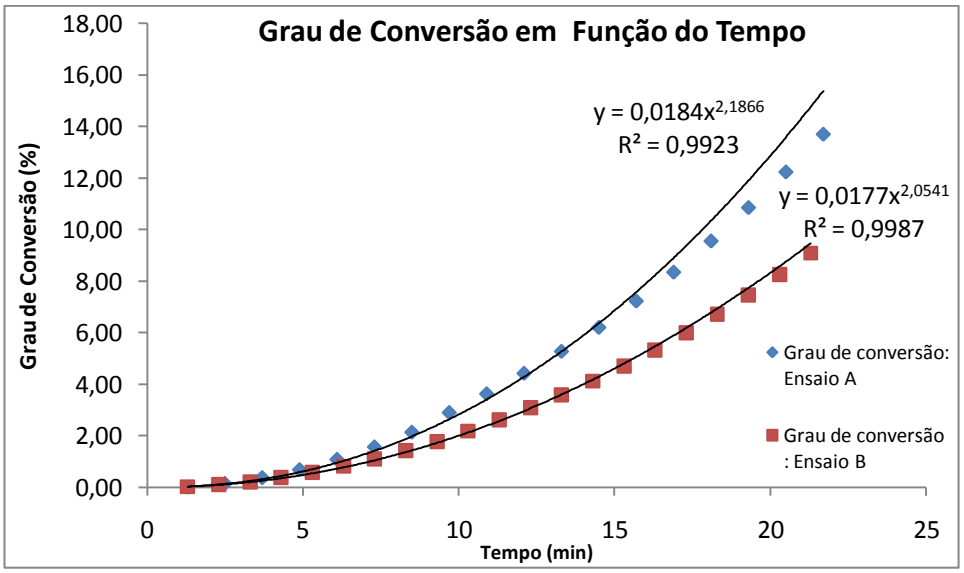


Figura 4-19: Grau de conversão em função do tempo.

Atendendo a que na fábrica a temperatura de trabalho é de 30ºC e que o tempo a que se processa a desmolda é aos 40 minutos, foram estes os parâmetros seleccionados para se proceder à comparação entre os ensaios A e B. O facto de se ter que desmoldar aos 40 minutos deve-se quer à maximização de produção mas também por ser o tempo em que a peça já se encontra no estado sólido e começa a retrair, sendo obrigatório retirá-la do molde e colocá-la em suportes com tamanho específico, totalmente limpos, e sem qualquer empeno para não a danificar. A pós-cura pode ser feita logo a seguir à desmolda, ou não, dependendo dos critérios de gestão da produção.

Aplicando as equações de cada curva para t=40 minutos obtém-se para o ensaio em que se utilizou 20 µL de estireno um grau de reacção de 58,6% e para o ensaio em que se utilizou 40 µL de estireno um grau de conversão de 34,6%. Estes resultados comprovam o que já foi referido anteriormente acerca da influência do estireno sobre a reactividade. Quanto mais elevada a sua concentração menor o grau de conversão obtido. Neste caso, a utilização do dobro de estireno provocou uma diminuição de 24% no grau de conversão. Para obter 100 % de conversão, para o ensaio com 20 µL e 40 µL seriam necessários 51 e 66 minutos respectivamente, o que indica que a peça é desmoldada antes de se atingir a totalidade da cura, o que justifica a necessidade da realização da pós-cura a 90ºC. No Anexo E estão apresentados os resultados do grau de conversão em função do tempo para diferentes temperaturas referentes ao tratamento de dados efectuado pelo software do DSC. Comparativamente aos valores apresentados na figura 4.19, regista-se uma diferença no grau de cura para cada ensaio, bem como no perfil de evolução. Porém estão de acordo com o facto de o estireno diminuir a conversão. Esta diferença na percentagem do grau de cura é devida ao processo de cálculo, o qual requer que se estabeleçam os limites da curva para calcular a área do pico, e tais limites não são necessariamente os mesmos em ambos os procedimentos. Para além disso, utilizando o software do DSC para um cálculo mais correcto da área total é possível converter a linha de base de linear a sigmoidal, o que no processo de cálculo executado neste trabalho não foi possível de realizar, gerando diferenças nos valores das áreas totais obtidas e consequentemente diferenças no grau de cura.

Através do método de *Freeman and Carroll* determinaram-se a energia de activação, *Ea,* e a ordem de reacção, *n,* para ambos os sistemas. A dedução das equações é apresentada no Anexo F, e a metodologia para a determinação da *Ea* e de *n* é apresentada no Anexo G. Na tabela 13, estão apresentados os valores de *Ea e n* determinados pelo método de *Freeman and Carroll* e pelo DSC.

Tabela 13: Parâmetros determinados pelo método de *Freeman and Carroll.*

	Ensaio A: 20µL de estireno		**Ensaio B: 40µL de estireno**	
	DSC	**Método F&C**	**DSC**	**Método F&C**
Energia de activação, Ea (kJ/mol)	71,84	62,3708	79,02	72,11
Ordem de reacção, n	1,094	1,1035	1,120	1,205

Os valores diferem de um método para o outro, o que é explicado pelo processo de cálculo, como já referido anteriormente.

Uma vez que o método de *Freeman and Carroll* para a determinação da energia de activação e da ordem de reacção tem por base os valores de conversão determinados, é igualmente afectado, existindo diferenças nestes parâmetros.

Como era de esperar, verifica-se que o ensaio em que se utilizou uma maior concentração de estireno, uma vez que possui uma menor reactividade necessita de uma maior quantidade de energia inicial sendo a ordem de reacção idêntica à do ensaio anterior.

5. Conclusões

Com a realização deste trabalho foi possível compreender a tecnologia *solid surface* e identificar os principais parâmetros que influenciam e que podem estar na origem dos problemas identificados.

A análise dos ensaios realizados a diferentes temperaturas, permitiu identificar as condições óptimas de trabalho, relativamente às temperaturas da mistura, do molde e ambiente, sendo que devem rondar os 30-32ºC. Fora deste intervalo de temperatura os parâmetros de tempo gel e pico exotérmico não têm valores adequados, e as peças não cumprem com os requisitos mínimos de qualidade pela Norma ISO 19712:2007.

Respeitante ao estudo da influência de um equipamento de injecção a vácuo automático, verificou-se que contribuía para a melhoria de todo o processo. Estes últimos ensaios justificaram a construção de um espaço na fábrica, "Área *Solid Surface*", climatizada, onde decorre todo o processo bem como a aquisição de um equipamento de injecção.

Relativamente à concentração do iniciador verificou-se que é necessário ter em atenção à dimensão do molde, conhecer o tempo de enchimento sendo a quantidade de iniciador a utilizar dependente destes factores.

Os resultados dos testes funcionais, nomeadamente de resistência aos reagentes químicos manchantes e ao de resistência ao impacto comprovam que o produto da Sanitana é superior aos concorrentes. Relativamente aos resultados dos testes funcionais para as peças preparadas utilizando duas formulações, uma com mais 2% de resina e consequentemente menos percentagem em carga, mas utilizando uma maior percentagem de granulometria menor. Verificou-se que o aumento de resina e diminuição de cargas, com aumento da proporção da menor granulometria não é vantajoso.

No âmbito do estudo das formulações procedeu-se ainda à determinação da temperatura de transição vítrea por DMA, sendo que para a formulação base tem-se uma *Tg*=129,4 ºC e para a formulação alterada uma *Tg*=137,2 ºC.

Os resultados obtidos através do estudo cinético comprovam que uma elevada concentração de estireno provoca uma diminuição da reactividade, tal como descrito na literatura. O ensaio realizado utilizando o dobro de estireno para um mesmo tempo apresenta uma diminuição de aproximadamente 24 % no grau de cura. No entanto é

de referir que o tratamento matemático dos dados extraídos do DSC terá que ser melhorado. De qualquer forma, estes ensaios revelaram-se muito úteis para estudos quantitativos de diferentes formulações, que requerem quantidades mínimas de reagentes e de modo muito rápido.

Para um melhor desempenho do processo futuramente, a aquisição de novos moldes, com transferência de calor uniforme, resistentes e estruturalmente adequados é imprescindível.

Referências Bibliográficas

1. Centre, R.D., *Libro de Producto-Shower Basin*. 2009: Barcelona.
2. Bordener, R.C.W., Bloomfield Hills, MI, 48304), *Mold process for producing a finished solid surface countertop*. 1997: United States.
3. Baxter, D. (2009) *Solid Surface Handbook*. 7.
4. Pereira, Z.L.a.R., J.G., *Qualidade: planeamento e controlo estatístico de processos*. 2008, Lisboa: Prefácio. XXI, 791 p.
5. Surfaces, F.H. *Surface Selection Guide*. 2008; Available from: http://www.fundyhardsurfaces.com/surface_comparison.htm.
6. Vasconcelos, Y. *Bonito, liso e impermeável*. 2006; 126:[Available from: http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=3031&bd=1&pg=2&lg=.
7. Ferreira, C.A.B., S.G.;Carneiro,P.s.;Trindade .R.S.;Leite,P.A.M Av., *Avaliação Da Influência De Diferentes Cargas No Tempo de Cura E Temperatura De Cura De Resinas Poliéster Insaturadas Por Intermédio De Curvas Exotérmicas*, in *17º CBECIMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*. 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil. p. 10.
8. Vilas, J.L., et al., *Unsaturated polyester resins cure: Kinetic, rheologic, and mechanical-dynamical analysis. I. Cure kinetics by DSC and TSR.* Journal of Applied Polymer Science, 2001. **79**(3): p. 447-457.
9. QUÍMICA, S. *Poliéster Insaturado*. 26-Outubro-2010; Available from: http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm.
10. Smith, S.B.C., GA), *Method of preparing a cured polyester resin composition*. 1999, Hehr International Inc. (Decatur, GA): United States.
11. Sanchez, E.M.S., C.A.C. Zavaglia, and M.I. Felisberti, *Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties.* Polymer, 2000. **41**(2): p. 765-769.
12. Vanderlaan, D.G.J., FL), *Low shrink hybrid resins*. 1989, Reichhold Chemicals, Inc. (White Plains, NY): United States.
13. Costa, M.L.R., Mirabel C.;Pardini,Luiz C., *Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi*, in *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1999. p. 37-44.

14. Skrifvars, M., et al., *Process cure monitoring of unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, and gel coats by Raman spectroscopy.* Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(3): p. 1285-1292.
15. Cook, W.D., *Control of gel time and exotherm behaviour during cure of unsaturated polyester resins.* Polymer International, 2001. **50**(1): p. 129-134.
16. Li, L., X. Cao, and L.J. Lee, *Effect of dual-initiator on low temperature curing of unsaturated polyester resins.* Polymer, 2004. **45**(19): p. 6601-6612.
17. Lionetto, F., *Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins.* Materials Science and Engineering A, 2004. **370**(1-2): p. 284-287.
18. Mironi-Harpaz, I., M. Narkis, and A. Siegmann, *Peroxide crosslinking of a styrene-free unsaturated polyester.* Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**(2): p. 885-892.
19. Gabbot, P., ed. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 1 ed. 2008, Blackwell. 484.
20. Freeman, E.S. and B. Carroll, *The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate.* The Journal of Physical Chemistry, 1958. **62**(4): p. 394-397.
21. Omachonu, V.K., Ross, J.E., and Swift, J.A., *Principles of total quality*. 3rd ed. 2004: CRC Press.
22. Silva, D.C.P., *As Sete Ferramentas da Qualidade*, in *Engenharia e Gestão Industrial*, Beira Interior. p. 41.
23. PESSOA, G.A., *PDCA: ferramentas para excelência organizacional.* 2007.: São Luís: FAMA
24. Oakland, J.S., *Total quality management: text with cases*. 3rd ed. 2003: Butterworth-Heinemann.

ANEXOS

ANEXO A- Inventário dos Produtos Concorrentes

Tabela 14: Inventário dos produtos concorrentes.

Unids	Base chuv.	Cor	Loc.	Fornecedor	Tipo material
1	Base "Paradise"	Branco brilhante	SN	Vivacor	Gel coat
1	Base "Paradise"	Branco polido	SN	PoolSpa	Poliéster
1	Base "Fiora"	Preto mate	SN	Fiora	Gel coat
1	Base "Aquabella"	Branco mate texturizado	SN	Aquabella	Gel coat
1	Base "SB"	Branco mate	SN	China	Poliéster
2	Placa "SB"	Branco mate	SN	China	Poliéster
1	Lavatório "SB"	Branco mate	SN	China	Poliéster
1	Peça do lavatório "SB"	Branco mate	SN	China	Poliéster
1	Tampa Lavatório "SB"	Branco mate	SN	China	Poliéster
1	B. reforço "Happening"	Branco mate	SN	?	Poliéster
1	Sanita + tampo	Castanho mate	SN	?	Poliéster

Anexo B- Tempo gel e pico exotérmico para diferentes temperaturas

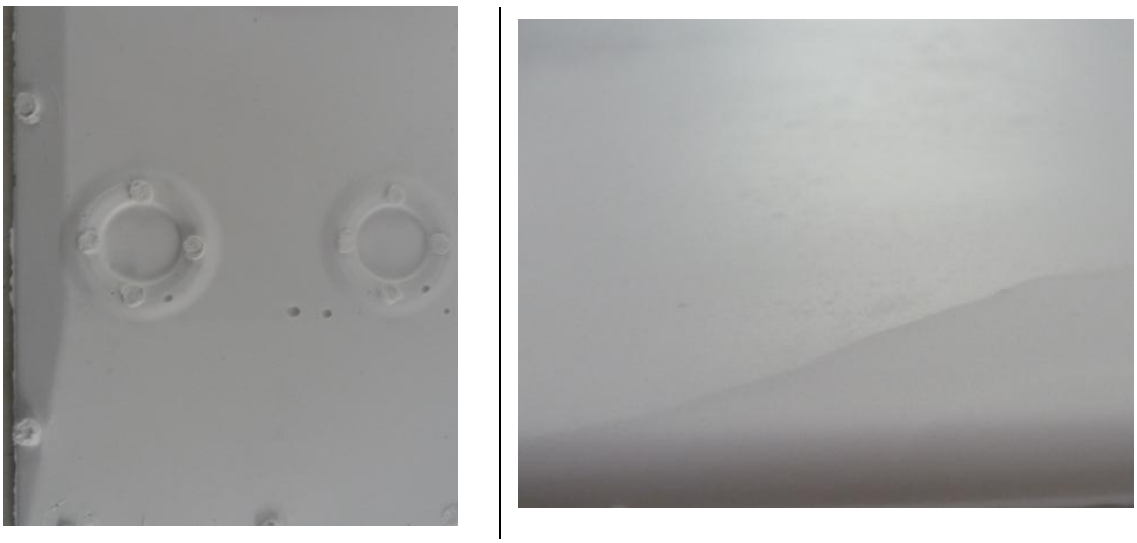
Tabela 15: Especificação do intervalo do tempo gel e do pico exotérmico.

Ensaio	Intervalo de Tempo Gel		Pico Exotérmico	
	Tempo (min)	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Temperatura (ºC)
1	38-44	25,9-29,0	66	38,2
2	43-46	28,8-29,8	77	38,8
3	34-38	27,2-29,2	89	73,0
4	23-27	29,9-31,9	72	69,3
5	21-25	27,9-28,5	56	32,0
6	11-14	35,5-38,5	53	77,8
7	12-15	37,4-39,8	48	85,2

Anexo C- Resultados dos ensaios realizados a diferentes temperaturas.

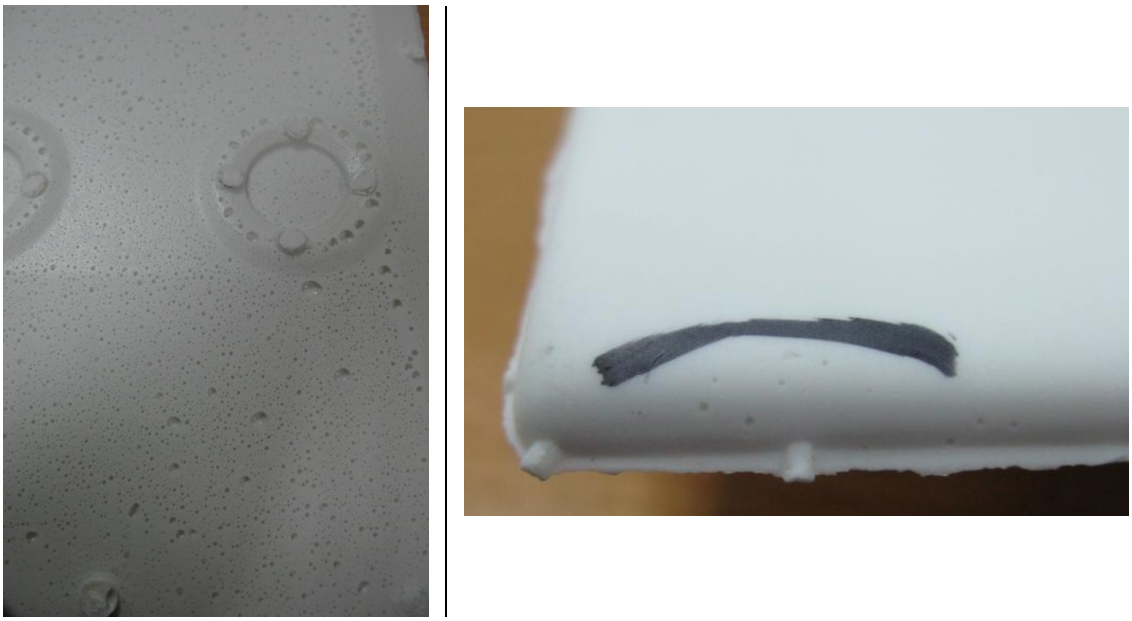
a) Face posterior b) Face bela.

Figura C-1: Ensaio 2- Mistura morna-molde morno.



a) Face anterior b) Face bela

Figura C-2: Ensaio 5:Mistura quente-molde frio.



a) Face Anterior b) Face Bela

Figura C-3: Ensaio 3: Mistura fria- molde quente.

a) Face Anterior b) Face Bela

Figura C-4: Ensaio 4 **:** Mistura morna-molde quente.

Anexo D- Determinação da conversão pelo método de Borchardt e Daniels

O grau de conversão, α, é obtida pela razão da área parcial da curva, ou seja ΔH_p, a uma dada temperatura T, pela área total do pico ΔH_0, equação D.1.

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \qquad \text{Eq. D.1}$$

Este método assume que o calor envolvido num determinado intervalo de tempo é directamente proporcional ao número de moldes reagidos durante esse mesmo intervalo. Na figura D.1 está representado um exemplo explicativo do cálculo destes parâmetros.

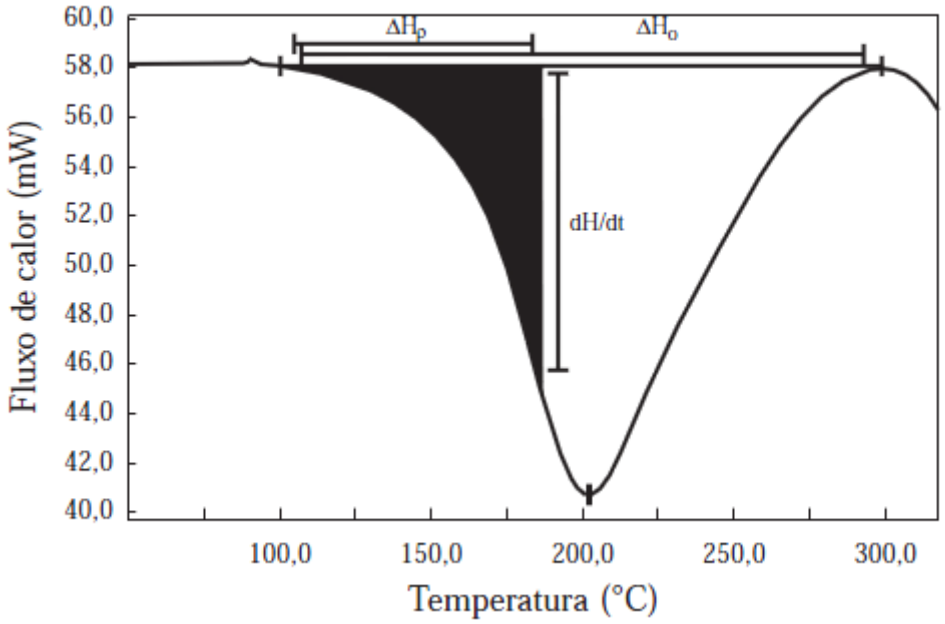


Figura D-1: Exemplo típico de varrimento dinâmico utilizada no método *Borchardt e Daniels.[13]*

Anexo E- Grau de Conversão obtido pelo software do DSC

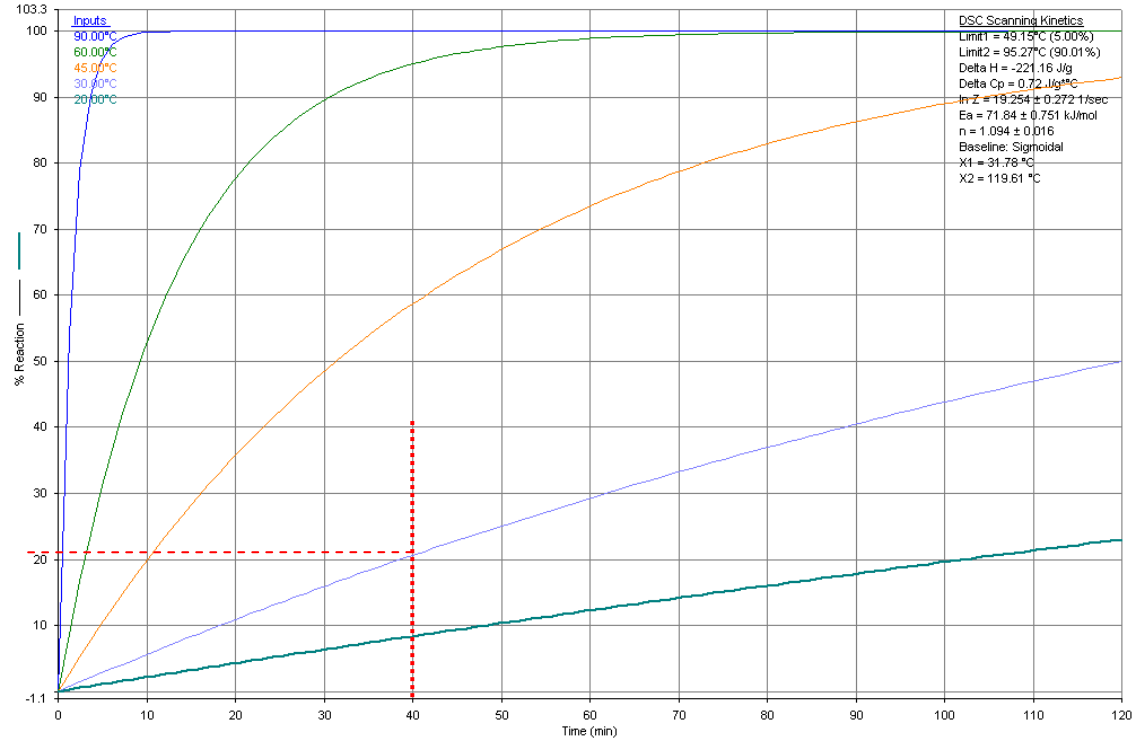


Figura E-1: Variação do grau de conversão em função do tempo, a diferentes temperaturas relativamente ao ensaio com 20 µL de estireno.

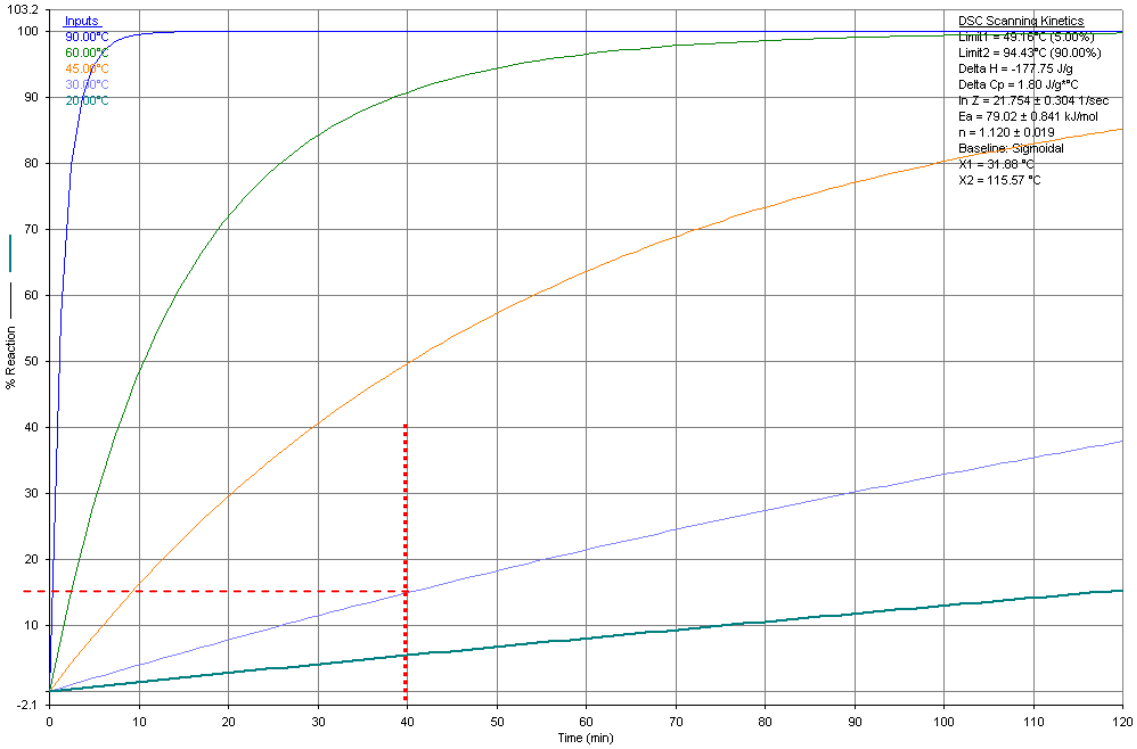


Figura E-2: Variação do grau de conversão em função do tempo, a diferentes temperaturas relativamente ao ensaio com 40µL de estireno.

ANEXO F - Dedução das equações que traduzem o modelo de *Freeman-Carroll*

Considerando uma cinética simples de ordem *n* : $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, onde $(1-\alpha)=W$, sendo W a fracção de material que ainda não sofreu conversão.

$$r = -\frac{dW}{dt} = A.e^{-\frac{Ea}{RT}} W^n \qquad \text{Eq. F.1}$$

Aplicando logaritmos, para a diferença entre duas temperaturas obtém-se:

$$\Delta r = \Delta\left(-\frac{dW}{dt}\right) = n.\Delta lnW - \frac{Ea}{R} * \Delta * \frac{1}{T} \qquad \text{Eq. F.2}$$

Dividindo a Eq.F.2 por Δ(1/T), obtém-se:

$$\left[\frac{\ln\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}\right] = n.\left[\frac{\ln(W)}{\left(\frac{1}{T}\right)}\right] - \frac{Ea}{R} \qquad \text{Eq. F.3}$$

Por outro lado, dividindo a Eq. F.2 por Δln W, obtém-se:

$$\left[\frac{\ln\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\ln(W)}\right] = -\frac{Ea}{R}.\left[\frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{\ln(W)}\right] + n \qquad \text{Eq.F.4}$$

As equações F.3 e F.4 são atribuídas ao modelo de *Freeman-Carroll.*

Anexo G – Gráficos utilizados na determinação da energia de activação e da ordem de reacção para a reacção de cura de uma resina poliéster com diferentes teores de estireno.

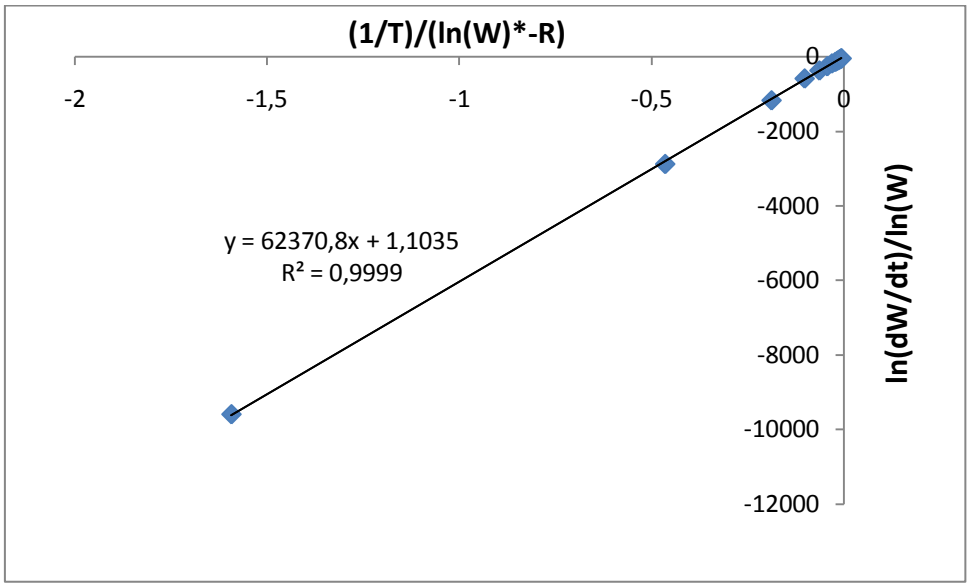


Figura G-1: Representação gráfica dos pontos utilizados na determinação da *Ea* e da ordem da reacção para o ensaio com 20uL de estireno.

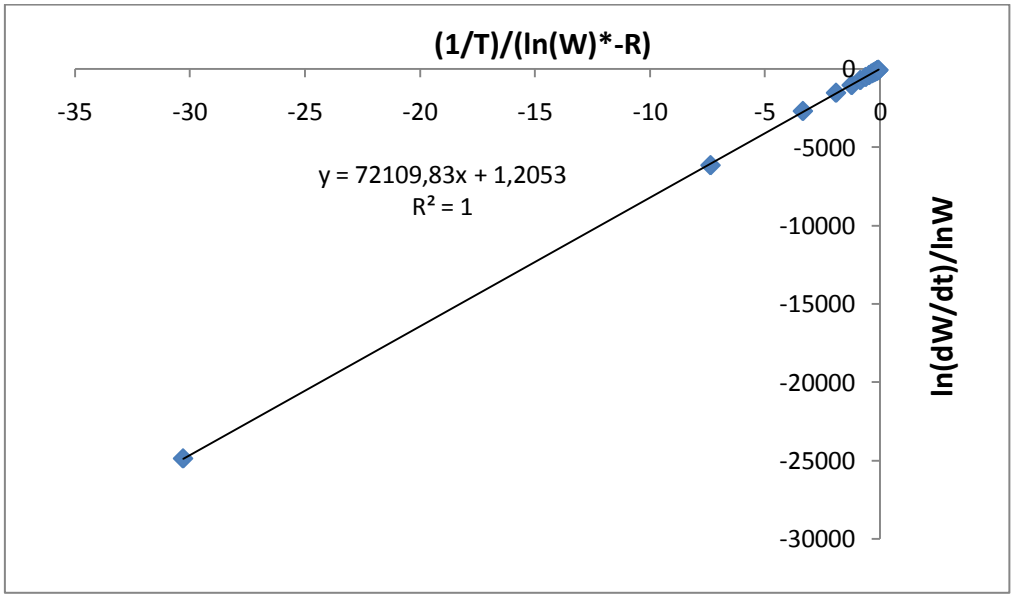


Figura G-2: Representação gráfica dos pontos utilizados na determinação da *Ea* e da ordem da reacção para o ensaio com 40uL de estireno.