M 2019

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Implementação de métodos de titulação complexométrica para a determinação de cobalto e de zinco em matérias-primas da indústria do pneu

CATARINA LISBOA CAMPOS ESPREGUEIRA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Implementação de métodos de titulação complexométrica para a determinação de cobalto e de zinco em matérias-primas da indústria do pneu

Dissertação de Mestrado

de

Catarina Lisboa Campos Espregueira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Continental Mabor – Indústria de Pneus, S.A



Orientador na FEUP: **Profª. Vera Homem**

Coordenador na Empresa: **Engª. Carla Maciel**



Departamento de Engenharia Química

julho 2019

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

Pela concretização da presente dissertação quero agradecer a todas as pessoas que contribuíram para que esta fosse possível.

À Prof. Vera Homem, orientadora académica desta dissertação, e membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: (i) Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e (ii) Projeto "LEPABE-2-ECO-INNOVATION", com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000005, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER). Quero deixar o meu agradecimento pela exemplar orientação que me deu desde o início até ao fim desta etapa, pela vontade de solucionar todos os problemas, pela disponibilidade constante, ajuda, simplicidade e compreensão demonstrada durante estes cinco meses.

À Engenheira Carla Maciel, coordenadora responsável na empresa, pela oportunidade que me proporcionou em realizar esta dissertação na Continental Mabor. Pela vontade de solucionar todos os problemas surgidos, pelo acompanhamento e por acreditar no sucesso e realização do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química por disponibilizar o equipamento de espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente para a realização de alguns ensaios desta tese.

À Carina Reis, colega na FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, e na empresa, pelo companheirismo, ajuda e boa disposição constante durante a realização do estágio.

À Liliana Alves, Joana Lourenço, Sílvia Monteiro, Ivo Costa, José Nogueira e Nuno Maia, operadores do laboratório de qualidade, por me terem recebido da melhor forma possível, por estarem sempre disponíveis para ajudar, pela boa disposição e carinho demonstrado.

Ao Filipe Rocha, investigador do LEPABE, pela grande disponibilidade demonstrada no auxílio na componente realizada na FEUP, pela paciência e pela vontade de ensinar e ajudar.

A todas as pessoas que tiveram sempre comigo, desde do início até ao fim.

Resumo

A presente dissertação descreve o trabalho desenvolvido na Continental Mabor – Indústria de Pneus S.A. em parceria com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

O principal objetivo deste projeto consistiu na implementação de dois métodos analíticos baseados em titulações de complexação, que permitiram determinar o teor de zinco e de cobalto na presença de boro em duas matérias-primas distintas. Este projeto surgiu com a necessidade de a empresa realizar os respetivos ensaios de controlo de qualidade nas próprias instalações, em vez de enviar amostras para análise em outros laboratórios do grupo, de forma a reduzir os custos associados e permitir a implementação de planos de ação face a não conformidades de forma mais rápida. É ainda importante referir que, estes testes não são realizados a cada chegada do material, mas em intervalos de tempo pré-definidos, para efeitos de controlo de qualidade. Este pressuposto é baseado na relação de confiança previamente construída com os respetivos fornecedores, uma vez que existe uma uniformidade relativa aos ensaios e às especificações a controlar usados pela empresa e pelos fornecedores.

Com o objetivo de implementar os respetivos métodos, foi necessário identificar as principais fontes de erro, para que seja possível comunicar as mesmas aos operadores para prevenção em análises futuras. Também foi determinada a adequabilidade do sistema de medição, recorrendo ao estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R), de forma a assegurar a validade dos resultados obtidos.

De forma a ser possível comparar diferentes técnicas analíticas, foi implementado uma metodologia alternativa para a determinação dos respetivos iões metálicos por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Com a implementação dos métodos propostos baseados em titulações de complexação, foi possível concluir que o sistema de medição sugerido é indicado para a análise das matérias-primas em causa. Com a comparação posterior destas metodologias clássicas com um método instrumental, concluiu-se que não havia diferenças entre os resultados obtidos e, por essa razão, a implementação do método instrumental sugerido seria um investimento não compensatório.

Palavras Chave (Tema): óxido de zinco, cobalto, titulação de complexação, ICP-OES

Abstract

This dissertation describes the work developed at Continental Mabor – Tires Industry S.A. in partnership with the Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP).

The main objective of this project was the implementation of two analytical methods based on complexometric titration, which allowed the determination of the levels of zinc and cobalt content in two different raw materials. This project arose from the need for the company to carry out its own quality assurance tests on its own premises, instead of sending samples for analysis to other laboratories from the group, in order to reduce associated costs and allow the implementation of action plans in the face of non-conformities more quickly. It is also important to note that, these tests are not performed on each incoming load of material, but at predefined time intervals, for quality control purposes. This assumption is based on a pre-built trust relationship with the respective suppliers, since there is uniformity in relation to the tests and specifications used by the company and its suppliers.

With the goal of implementing the respective methods, it was necessary to identify the different components of variation, so that it could be communicated to the operators for prevention in future analyses. It was also determined the suitability of the measurement system, using the repeatability and reproducibility study (R&R), in order to ensure the validity of the results obtained.

To make it possible to compare different analytical techniques, it was implemented an alternative methodology to determine the respective metal ions by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

With the implementation of the proposed methods based on complexation titrations, it was possible to conclude that the suggested measurement system is indicated for the analysis of the raw materials. With the subsequent comparison of these classic methodologies with an instrumental method, it was concluded that there were no significant differences between the obtained results, and for that reason, the implementation of the suggested instrumental method would be a non-compensatory investment.

Keywords: zinc oxide, cobalt, complexometric titration, ICP-OES

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Catarina Espregueira

Catarina Lisboa Campos Espregueira

1 de julho de 2019

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 3

1.3 Contributos do Trabalho 4

1.4 Organização da Tese 4

2 Contexto e Estado da Arte 6

2.1 Estrutura do Pneu 6

2.2 Composição do pneu 8

2.2.1 Polímeros 9

2.2.2 Enchedores 10

2.2.3 Materiais de Reforço 10

2.2.4 Auxiliares de Processamento 11

2.2.5 Agentes de Vulcanização 11

2.2.6 Agentes de Proteção 12

2.2.7 Outros materiais 13

2.3 Produção do pneu 13

2.3.1 Misturação 13

2.3.2 Preparação 14

2.3.3 Construção 14

2.3.4 Vulcanização 14

2.3.5 Inspeção final 19

2.4 Controlo de Qualidade 20

3 Materiais e Métodos 22

3.1 Determinação do teor de óxido de zinco 22

3.1.1 Reagentes e Materiais 22

3.1.2 Amostras 22

3.1.3 Determinação do teor de óxido de zinco por titulação de complexação 22

3.1.4 Análise dos resultados 24

3.2 Determinação do teor de cobalto na presença de boro 25

3.2.1 Reagentes e Materiais 25

3.2.2 Amostras 25

3.2.3 Determinação do teor de cobalto na presença de boro por titulação de complexação 26

3.2.4 Análise dos resultados 27

3.3 Análise do sistema de medição 27

3.4 Desenho de experiências 30

3.5 Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente 31

3.5.1 Reagentes e Materiais 31

3.5.2 Amostras 31

3.5.3 Procedimento 32

3.5.4 Análise 32

4 Resultados e Discussão 33

4.1 Validação dos métodos implementados baseados em titulações por complexação 33

4.1.1 Avaliação do método implementado para a determinação do teor de óxido de zinco 33

4.1.2 Avaliação do método implementado para a determinação do teor de cobalto na presença de boro 35

4.2 Análise do sistema de medição (MSA) 35

4.2.1 MSA para o método de determinação do teor de cobalto na presença de boro 35

4.3 Desenho de Experiências 38

4.3.1 Determinação do teor de cobalto 38

4.3.2 Determinação de óxido de zinco 40

4.4 Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a determinação do teor de óxido de zinco e cobalto por ICP-OES 43

4.4.1 Validação da metodologia analítica 43

4.4.2 Aplicação a amostras reais 44

5 Conclusões 46

6 Avaliação do trabalho realizado 48

6.1 Objetivos Realizados 48

6.2 Apreciação Final 48

7 Referências 49

***Anexo A* - Modo de operação do plasma acoplado indutivamente 51**

Anexo B - Valores associados à distribuição da variação das médias 53

***Anexo C* - Métodos para avaliar a significância dos efeitos num *design* fatorial 55**

Anexo D - Parâmetros de avaliação do estudo R&R 57

Anexo E - *Layout* obtidos para a análise dos componentes de variação na determinação do teor de cobalto na presença de boro 59

Anexo F - *Layout* obtidos para a análise dos componentes de variação na determinação do teor óxido de zinco 61

***Anexo G - Retas de calibração obtidas para os diferentes componentes* 63**

Índice de Figuras

Figura 1 – Vista aérea da Continental Mabor (retirado de Automonitor, 2016) *3*

Figura 2 - Principais componentes de um Pneu (retirado de Continental, 2015) *6*

Figura 3 – Constituição do piso de um pneu (retirado de ContiAcademic, 2003) *7*

Figura 4 - Moléculas de borracha de: (A) polibutadieno, (B) estireno butadieno e (C) isobutileno isopropeno *9*

Figura 5 – Formação das ligações na vulcanização com enxofre (retirado de Coran,2013) *12*

Figura 6 – Etapas do processo de produção de um pneu. *13*

Figura 7 – Esquema da vulcanização de borrachas (adaptado de Heideman et al., 2004) *15*

Figura 9 - Reações principais que ocorrem durante o processo de vulcanização (retirado de Continental, 2011) *16*

Figura 8 - Reação de formação do complexo ativo do acelerador (retirado de Continental, 2011) *16*

Figura 10 - Camadas no final da vulcanização *18*

Figura 11 – Representação da molécula de vermelho de metilo na sua forma: (a) básica (amarelo) e (b) na sua forma ácida (vermelho) *23*

Figura 12 – Representação da molécula de eriocromo T na sua forma: (a) livre (azul) e (b) na sua forma complexada (avermelhado) *24*

Figura 13 – Molécula de neodecanoato de cobalto e boro *25*

Figura 14 – Representação da molécula de alaranjado de xilenol na sua forma: (a) livre (amarelo) e (b) na forma complexada (vermelho) *26*

Figura 15 – Representação das variações obtidas para cada operador *36*

Figura 16 – Representação dos desvios das médias para cada operador *36*

Figura 17 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (6 efeitos) *39*

Figura 18 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (4 efeitos) *39*

Figura 19 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (3 efeitos) *40*

Figura 20 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (5 efeitos) *41*

Figura 21 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (4 efeitos) *41*

Figura 22 – Reta de calibração para a determinação do teor de cobalto *63*

Figura 23 - Reta de calibração para a determinação de óxido de zinco *64*

Figura 24 - Reta de calibração para a determinação de boro *65*

Figura 25 - Reta de calibração para a determinação de ferro *66*

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Distribuição dos ingredientes num pneu para carros ligeiros (retirado de Continental 2003) 8

Tabela 2 - Massa a medir de amostra de acordo com o teor esperado de óxido de zinco (retirado de Spelzhaus, 2015) 23

Tabela 3 - Massa a medir de amostra de acordo com o teor esperado de cobalto (%m/m) (retirado de Spelzhaus, 2015) 26

Tabela 4 - Resultados obtidos para a validação do método para a determinação do teor de óxido de zinco (%m/m) 33

Tabela 5 - Resultados obtidos para o teor de óxido de zinco (%m/m), usando uma solução de HCl 0,5 M 34

Tabela 6 - Determinação do teor de óxido de zinco (%m/m), usando eriocromo T como indicador 34

Tabela 7 - Resultados obtidos para a validação do método para a determinação do teor de cobalto na presença de boro (%m/m)35

Tabela 8 – Média e variação obtida por cada operador na determinação do teor de cobalto 35

Tabela 9 - Variabilidade dos fatores em estudo 37

Tabela 10 - Variabilidade comparadas com a tolerância de especificação 37

Tabela 11 – Estudo do passo de secagem prévia da amostra na determinação do teor de óxido de zinco 42

Tabela 12 - Estudo do efeito do volume de trietanolamina na determinação do teor de óxido de zinco 42

Tabela 13 – Avaliação da precisão e da exatidão da determinação de teor de cobalto na presença de boro utilizando o ICP-OES 43

Tabela 14 - Avaliação da precisão e da exatidão da determinação do teor de óxido de zinco utilizando o ICP-OES 44

Tabela 15 – Teor de cobalto e boro em amostras reais de neodecanoato de cobalto e boro 45

Tabela 16 – Teor de óxido de zinco em amostras reais 45

Tabela 17 – Tabela da distribuição da variação das médias 53

Tabela 18 – Parâmetros de avaliação do estudo R&R 57

Tabela 19 – Layout experimental para análise de 6 fatores 59

Tabela 20 - Layout experimental para análise de 4 fatores 59

Tabela 21 - Layout experimental para análise de 3 fatores 59

Tabela 22 - Layout experimental para análise de 5 fatores 61

Tabela 23 - Layout experimental para análise de 4 fatores 61

Tabela 24 – Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de cobalto.. 64

Tabela 25 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de óxido zinco 65

Tabela 26 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de boro 66

Tabela 27 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de ferro 67

Notação e Glossário

M	Molaridade	$mol \cdot L^{-1}$
$R_{MÉDIO}$	Variação média dos operadores	
X_{DIF}	Desvio à media dos resultados obtidos pelos operadores	
$X_{MÉDIO}$	Média das médias finais obtidas pelos operadores	
VA	Variabilidade provocada pelo equipamento	%
VE	Variabilidade provocada pelos operadores	%
VP	Variabilidade entre amostras	%
VT	Variabilidade total	%
PEP	Pseudo erro padrão	
S_0	Erro padrão	
ME	Margem de erro	
CV	Coeficiente de variação	%
R	Coeficiente de correlação	
Sa	Desvio padrão do declive	$Ct \cdot L \cdot (s \cdot \mu g)^{-1}$
Sb	Desvio padrão da ordenada da origem	$Ct \cdot s^{-1}$

Lista de Siglas

AG	*Automotive Group*
MSA	Análise do Sistema de Medição
R&R	Reprodutibilidade e Repetibilidade
ODR	Reómetro de disco oscilante
MDR	Reómetro de camara oscilante
RPA	Analisador de processamento de borracha
ICP	Plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
AIAG	*Automotive Industry Action Group*
LSC	Limite superior de controlo
ndc	Número de categorias distintas
TE	Tolerância de especificação
DoE	Desenho de experiências
LOD	Limite de deteção
LOQ	Limite de quantificação

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os elastómeros são materiais poliméricos que têm como propriedade predominante a elasticidade. Essa propriedade permite que este material seja, indiscutivelmente, o mais versátil no ramo da engenharia (Walker, 2012). Por sua vez, a borracha é um elastómero que pode ser modificado, de forma a que as suas propriedades elásticas sejam restabelecidas ou melhoradas. Este material, torna-se assim, o mais indicado para ser utilizado em pneus (Engels et al., 2011)

O pneu é uma estrutura que pode conter cerca de 20 a 40 componentes diferentes, dos quais 10 a 15 são compostos de borracha. Este produto acabado tem como funções básicas manter o volume de ar comprimido que suporta a carga dos veículos, transmitir forças longitudinais do veículo à estrada (e.g. tração, travagem e aceleração), bem como transmitir forças laterias de forma a proporcionar estabilidade direcional e absorver irregularidades da superfície da estrada (ContiAcademic, 2003).

Na produção do pneu destacam-se cinco etapas principais: misturação, preparação, construção, vulcanização e inspeção final. É durante a misturação que são introduzidas todas as matérias-primas que originam os diferentes compostos de borracha. No âmbito da presente dissertação, destacam-se duas matérias-primas: o óxido de zinco, que está presente em todos os compostos de borracha, e o cobalto, que apenas está presente no composto de borracha que dá origem à cinta metálica, um dos dez componentes do pneu.

De facto, a vulcanização pode ser definida como um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente, após a remoção da força que a origina. Assim, através da formação de uma rede tridimensional molecular, a vulcanização aumenta a elasticidade e diminui a plasticidade dos pneus (Coran, 2013). Um sistema de vulcanização necessita de várias matérias-primas (e.g. agentes de vulcanização, aceleradores e ativadores), de forma a que o vulcanizado adquira as propriedades pretendidas. Os aceleradores usados com o agente de vulcanização permitem estabelecer uma velocidade de reação de polimerização apropriada para se obter o produto final. Por outro lado, o uso de aceleradores pressupõe o uso de ativadores, de forma a aumentarem o seu efeito, uma vez que, tornam o acelerador solúvel nos compostos de borracha (Engels et al., 2011). O ativador mais usado na indústria dos pneus é o óxido de zinco (ZnO), que atua em conjunto com o ácido esteárico, uma matéria-prima presente na composição dos compostos de borracha, para formar um sal de zinco. Este sal é um dador de iões de zinco, que forma complexos ativos com os aceleradores (Coran, 2013).

Por sua vez, o cobalto é um promotor da adesão entre a matriz de borracha e o metal. Estes materiais constituem a cinta metálica, formada por cabos de aço revestidos por latão, que tem como função estabilizar a forma do pneu e assegurar estabilidade direcional (ContiAcademic, 2003); (Rodgers e Waddell, 2013). A adesão entre estas cordas metálicas e a borracha é um processo importante que pode afetar quer a *performance*, quer a durabilidade do pneu. Por esta razão, a adição de compostos de cobalto na matriz polimérica é essencial para promover a adesão inicial e aumentar a durabilidade da mesma. Por último, foi demonstrado em vários estudos que a velocidade da dissociação dos sais de cobalto e a atividade dos mesmos depende da natureza do anião orgânico. Desta forma, é também mostrado que os melhores aniões orgânicos que podem estar associados ao cobalto são os complexos de boro, por terem a capacidade de dar à ligação de adesão uma proteção extra (Fulton et al., 2004).

Para garantir que o produto final satisfaça as especificações e as expectativas do consumidor, é necessário a existência de planos controlo de qualidade. A importância da matéria-prima no contexto da qualidade de qualquer produto manufaturado é grande, e cada uma deve possuir uma ficha técnica onde devem constar a composição química e especificações consideradas relevantes para a definição da qualidade da mesma. Com o crescimento progressivo da indústria da borracha, os produtores têm de melhorar continuamente a qualidade dos manufaturados. Por esta razão, a existência de testes de qualidade rápidos e poucos dispendiosos é essencial para que as indústrias possam acompanhar as exigências do mercado. Desta forma, na presente dissertação, é proposta a implementação de métodos de controlo de qualidade, segundo as uniformizações sugeridas pela fábrica da Continental *Automotive Group* (AG), em Hannover (Alemanha), para a determinação do teor de óxido de zinco e do teor de cobalto na presença de boro em matérias-primas, com recurso a titulações complexométricas. Esta técnica foi sugerida por ser considerada simples, rápida e apresentar resultados robustos e confiáveis. A seleção desta metodologia também se deveu ao facto de ser importante uniformizar os testes de controlo com os usados pelos fornecedores. De facto, se houver uma uniformidade entre os produtores e os fornecedores relativa às especificações a testar e aos métodos a usar, vai ser construída uma relação de maior confiança.

Neste trabalho pretendeu-se ainda identificar as principais fontes de erros dos métodos implementados, com a obtenção de um design fatorial fracionado, e determinar a adequabilidade do sistema de medição, a partir de uma análise do sistema de medição recorrendo a uma avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade (estudo de R&R). Esta ferramenta permitiu definir uma metodologia para determinar se os erros e desvios dos sistemas de medição se mantinham dentro dos valores aceitáveis às exigências das especificações do produto, de modo a assegurar a integridade dos resultados utilizados no controlo de qualidade.

1.2 Apresentação da Empresa

A Continental AG foi fundada em Hannover, na Alemanha, em outubro de 1871. Nesta altura, a produção centrava-se em artefactos de borracha flexível e pneus maciços para carruagens e bicicletas (Continental AG, 2019). Em Portugal, surge a Mabor - Manufatura Nacional de Borracha, S.A. arrancando a sua produção em 1946, como a primeira fábrica de pneumáticos de Portugal (Mabor, 2019). A Continental Mabor – Indústria de Pneus S.A. teve o seu arranque industrial em 1990. Neste ano, a Continental AG detinha 60% do capital social, adquirindo o restante em 1993, passando assim a ser a única acionista (Afia, 2018).

A Continental Mabor conta atualmente com cerca de 2150 colaboradores e com uma produção diária média de 59 mil pneus ligeiros, sendo considerada uma das duas fábricas do grupo Continental com melhores índices de produtividade. Da produção total, 98% tem como destino a exportação para um mercado, cuja lista inclui 67 países, abastecendo tanto o mercado de equipamento de origem, como o mercado de substituição (Afia, 2018). A Figura 1 apresenta a vista aérea da Continental Mabor, mostrando a sua extensa área de produção.



Figura 1 – Vista aérea da Continental Mabor (retirado de Automonitor, 2016)

No final de 2017, o seu volume de vendas atingiu os 878 milhões de euros, tendo obtido um lucro de cerca 212 milhões de euros (Expresso, 2018). No ano passado, a Continental Mabor produziu cerca de 18 milhões de pneus para viaturas de passageiros e comerciais ligeiros e cerca de 12 mil pneus agrícolas. A abordagem da Continental ao mercado tem-se distinguido pela forma rápida e eficaz como responde às necessidades e, sobretudo, às especificidades solicitadas pelos principais construtores de automóveis (*Continental é a marca preferida dos fabricantes de automóveis - Revista dos Pneus*, 2019). Para 2019, o seu principal objetivo é aumentar a produtividade e a eficiência, para ultrapassar a fasquia dos 19 milhões de pneus ligeiros produzidos num só ano (Afia, 2018).

A empresa está dividida em cerca de 12 direções diferentes, sendo de destacar a Direção de Qualidade (DQ), uma vez que é a direção onde de se realizou o presente projeto.

Para além da Continental Mabor, em Portugal existem mais cinco empresas que fazem parte do Grupo Continental, sendo estas a Continental Indústria Têxtil do Ave, Continental Pneus, Continental Lemmerz e Continental Teves Portugal (Automonitor, 2016). No ano passado, a Continental adquiriu *Kathrein Automotive* uma das principais especialistas e fabricantes de antenas para veículos.

1.3 Contributos do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi desenvolver dois métodos analíticos, com recurso a titulações complexométricas, que permitissem determinar o teor de zinco e de cobalto na presença de boro em matérias-primas.

Os métodos implementados vão servir para que a empresa passe a realizar os ensaios de controlo de qualidade das matérias-primas (*countercheck*) nas próprias instalações, em vez de enviar amostras para análise em outros laboratórios do grupo. Estes testes não são realizados a cada chegada do material, mas em intervalos de tempo pré-definidos, para efeitos de controlo de qualidade. A empresa ao realizar os respetivos testes de controlo nas próprias instalações, reduz todos os custos associados ao envio e à realização dos testes em laboratórios externos e permite uma obtenção mais rápida dos resultados, possibilitando a implementação de planos de ação face a não conformidades, de uma forma mais eficaz.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação é constituída por seis capítulos, sendo em seguida detalhada a constituição de cada um.

O capítulo 1 refere-se à Introdução e Enquadramento do Projeto. Aqui apresenta-se o tema da dissertação e a empresa onde se realiza. Efetua-se uma introdução aos conceitos mais importantes e é ainda identificado e apresentado o problema a explorar no decorrer da dissertação e os seus objetivos principais.

No capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, é explicada a origem e composição do pneu, assim como é detalhado o processo de produção do mesmo, destacando-se a vulcanização por ser a etapa do processo onde ocorrem as reações mais relevantes para a presente dissertação. De seguida, é elaborado um levantamento bibliográfico de vários métodos existentes para a determinação de óxido de zinco e cobalto.

Seguidamente, no capítulo 3, são abordados os Materiais e Métodos adotados para determinar a concentração de zinco e de cobalto nas respetivas matrizes. Também são abordados os métodos para a realização da análise do sistema de medição e desenho de experiências.
O capítulo 4, Resultados e Discussão, destina-se à apresentação e análise dos resultados obtidos nos métodos de ensaios definidos para a determinação do teor de cobalto na presença de boro e teor de óxido de zinco.
No capítulo 5, são apresentadas todas as conclusões do trabalho desenvolvido consoante os resultados apresentados no capítulo anterior.
Finalmente, no capítulo 6 relativo à Avaliação do Projeto, é feita uma reflexão crítica sobre o trabalho realizado ao longo do semestre.

~

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Estrutura do Pneu

O pneu é considerado um dos produtos mais complexos, no qual a *performance* é desenhada de forma a satisfazer as expectativas dos consumidores (Lindenmuth, 2006). Contudo, a borracha não vulcanizada não cumpre os requisitos necessários para ser introduzida num pneu, uma vez que possui propriedades essencialmente plásticas. Assim, a vulcanização veio revolucionar o mercado global da borracha e, com a posterior incorporação deste material nas rodas, contribuiu também para evolução progressiva dos meios transportes.

As propriedades mecânicas de cada pneu são descritas pela resposta à aplicação de forças externas e determinam as características associadas a cada *design*. Contudo, independentemente das características, todos os pneus devem transmitir e absorver as forças essenciais (e.g. transmitem as forças, quer do ponto de vista estático - peso do veículo - quer dinâmico - atrito que permite a aceleração, a travagem e a tração - entre o veículo e o pavimento; absorvem vibrações e ruídos provenientes da estrada), de forma a que, respeitem todos os limites de segurança e qualidade impostos para uma condução segura e confortável.

Todas estas propriedades mecânicas estão interligadas e, por isso, no desenvolvimento de um pneu, uma alteração no *design*, com o objetivo de melhorar um parâmetro de *performance*, influenciará também todos os outros de forma positiva ou negativa (Rodgers e Waddell, 2013). Por esta razão, é importante enfatizar a necessidade de equilibrar todos os parâmetros de *performance*, de forma a minimizar os potenciais conflitos entre propriedades mecânicas.

Na composição do pneu radial para automóveis de passageiros, destacam-se 10 componentes principais, estando estes ilustrados na Figura 2.



1- Núcleo do Talão
2- Cunha do Talão
3- Camada Interna
4- Tela Têxtil
5- Reforço de Talão
6- Protetor de Jante
7- Parede
8- Cinta Metálica
9- Cinta Têxtil
10- Piso

Figura 2 - Principais componentes de um Pneu (retirado de Continental, 2015)

A principal função do talão é fixar o pneu na roda. O núcleo do talão (1) consiste num arame de metal contínuo entrelaçado numa configuração específica e incorporado numa matriz de borracha, que suporta todas as forças que atuam sobre o talão do pneu. O arame é revestido a cobre para assegurar que não oxida e para permitir uma boa adesão com a borracha. Por sua vez, a cunha do talão (2) é um componente de borracha processado por extrusão. A principal função é ajudar o talão a conferir rigidez ao pneu e é essencial por influenciar a precisão da direção, a estabilidade e o conforto na condução. Se for necessário, é possível adicionar um reforço (5) que endurece o talão, de forma a influenciar o comportamento e a durabilidade do pneu. É constituído por uma camada de tecido/cordas de aço revestida de borracha, colocada num ângulo específico. A camada interna (3) do pneu é constituída por uma mistura de borrachas e tem como principal função melhorar a retenção do ar ao diminuir a sua permeabilização. É caraterizada por influenciar a durabilidade e diminuir o barulho e as vibrações associados ao rolamento. A tela têxtil (4) consiste em múltiplos cordões têxteis entrelaçados entre si, fabricados com rayon ou poliéster e revestidos por borracha. Influencia o conforto, a estabilidade e a eficiência energética de um pneu. Também carrega a maior parte da carga causada pela pressão interna do pneu e liga o talão à camada interna, transmitindo assim todas as forças de tensão entre estas duas áreas. O protetor da jante (6) assegura a estabilidade entre o pneu e a jante e melhora a resistência à abrasão da jante. A cinta metálica (8) influência a estabilidade de condução e a durabilidade do pneu, uma vez que é capaz de tornar plana a camada interna do pneu. É constituída por cordas de aço entrelaçadas, envolvidas em borracha. Por cima deste componente, é colocada uma cinta têxtil (9) que controla o perfil estático e dinâmico do pneu, de forma a melhorar a manobrabilidade e manter a estabilidade dimensional a velocidades elevadas. Finalmente, as paredes (7) e o piso (10) são os componentes externos do pneu. As paredes são constituídas por uma mistura de borrachas, sendo caracterizadas por conterem um elevado teor de borracha natural e protegem a carcaça contra a força mecânica e da degradação pelas condições ambientais. Por sua vez, o piso é processado por extrusão de uma mistura de compostos de borracha e é colocado sobre a cinta têxtil. A mistura de borrachas influencia o desgaste, a aderência e a resistência ao rolamento, enquanto o padrão influência a aquaplanagem, o ruído e manobrabilidade. O piso é constituído por três camadas de diferentes compostos de borracha, com funções específicas (Figura 3) (ContiAcademic, 2003).

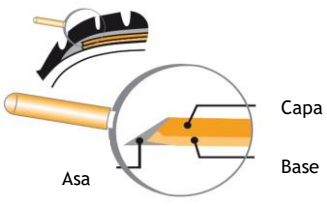


Figura 3 – Constituição do piso de um pneu (retirado de ContiAcademic, 2003)

A capa é o componente em contacto com a estrada e tem como funções a aderência aos vários tipos de pavimento, resistência ao desgaste e estabilidade direcional. A base é o componente interior do piso e tem como funções reduzir a resistência ao rolamento, evitar a passagem de calor do piso da estrada para a estrutura do pneu e reduzir eventuais danos ao interior do pneu. A asa trata-se do componente dos extremos do piso e é o que ocupa menor área. É essencial para garantir que a união do piso à parede lateral do pneu seja a mais perfeita possível, uma vez que, com este componente, a agregação entre os diferentes tipos de compostos de borracha presentes no piso e nas paredes é mais duradora (ContiAcademic, 2003).

2.2 Composição do pneu

Os diferentes compostos de borracha que fazem parte de um pneu são constituídos por diversos materiais, cuja composição varia essencialmente com a função específica do componente do pneu. Os ingredientes presentes na formulação dos compostos de borracha podem ser divididos em seis categorias:

- Polímeros: Borracha natural e borracha sintética
- Enchedores: Negros de fumo, sílica e carbonato de cálcio
- Agentes de Proteção: Anti-degradantes, antioxidantes e ceras
- Auxiliares de Processamento: Óleos e resinas
- Agentes de Vulcanização: Enxofre, ativadores, aceleradores e retardadores
- Outros materiais: Agentes de ligação e aditivos

Para a realização da presente dissertação, destacam-se duas matérias-primas: o óxido de zinco e o neodecanoato de cobalto e boro. O óxido de zinco insere-se na categoria de agente de vulcanização, por ter a função específica de ativar a vulcanização. Por sua vez, o cobalto, por ser um promotor da ligação entre o metal e o composto de borracha, esta alocado na categoria de outros materiais. Além dos compostos de borracha, na composição de um pneu existem sempre materiais de reforço, como os têxteis e os metálicos, que servem para melhorarem a *performance* do produto. A Tabela 1 apresenta a distribuição média dos ingredientes num pneu radial para automóveis ligeiros.

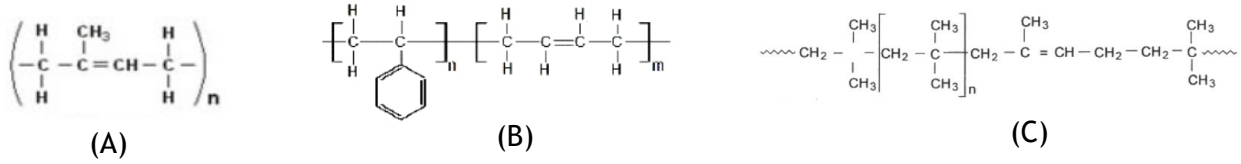
Tabela 1 - Distribuição dos ingredientes num pneu para carros ligeiros (retirado de Continental 2003)

Polímeros	38%
Enchedores	30%
Materiais de Reforço	16%
Auxiliares de Processamento	10%
Agentes de Vulcanização	4%
Agentes de Proteção	1%
Outros materiais	1%

2.2.1 Polímeros

As borrachas são polímeros não reticulados e que são elásticos à temperatura ambiente. A temperaturas elevadas e sob a influência de forças de deformação, a borracha demonstra um fluxo viscoso que a torna capaz, sob condições adequadas, de sofrer processos de modelação.

A principal matéria-prima de um pneu é a borracha e existem dois tipos de borrachas utilizadas nesta indústria: a borracha natural e as borrachas sintéticas. As principais funções deste ingrediente é fornecer propriedades viscoelásticas aos componentes do pneu, como a absorção de energia (que reduz o efeito das vibrações na estrada, aumenta a durabilidade do produto, absorve o ruído e alivia forças de desgaste) e a elasticidade (que assegura a transmissão da força do motor, assegura a transmissão de forças de direção e melhora eficiência de consumos de combustível). A borracha natural vulcanizada apresenta propriedades muito interessantes do ponto de vista tecnológico, como alta resiliência, flexibilidade, resistência à tração, boa resistência ao calor e excelentes propriedades dinâmicas (Arayapranee, 2012). No entanto, a borracha natural é pouco resistente a agentes oxidantes e apresenta baixa *performance* na travagem em piso molhado. Por isso, com a inovação e especialização das borrachas sintéticas, a borracha natural tem vindo a ser gradualmente substituída. Não obstante, ainda satisfaz uma grande parte da necessidade mundial de borracha, graças à indústria de pneus. As borrachas sintéticas são produzidas a partir de derivados de petróleo, sendo que a borracha de isopreno, é uma réplica direta da borracha natural e é bastante utilizada na composição dos pneus. Contudo, a borracha de estireno butadieno representa mais de 65% da borracha sintética utilizada nos pneus, seguida pela borracha de polibutadieno, e pela borracha de isobutileno isopreno (Rodgers e Waddell, 2005). A borracha de estireno butadieno apresenta uma ótima resistência ao desgaste, porém, quando comparada com a borracha natural tem uma baixa resistência ao rasgo e uma velocidade de vulcanização mais lenta. A borracha de polibutadieno é frequentemente encontrada nos pisos e nas paredes nos pneus devido também à boa resistência ao desgaste (Rodgers e Waddell, 2005). Por último, a borracha de isobutileno isopreno tem elevada estanquicidade aos gases e tem boa resistência ao envelhecimento a elevadas temperaturas. Na Figura 4 são apresentados os monómeros das referidas borrachas.



(A) (B) (C)

Figura 4 - Moléculas de borracha de: (A) polibutadieno, (B) estireno butadieno e (C) isobutileno isopropeno

2.2.2 Enchedores

Os enchedores usados na indústria de pneu são divididos em enchedores de reforço (como o negro de fumo e sílica) e enchedores de não reforço (como o caulino ou o carbonato de cálcio). Os enchedores de reforço têm funções diferentes dependendo se o composto de borracha está ou não vulcanizado. No composto não vulcanizado, ajuda a reduzir a viscosidade do polímero durante a mistura, melhora a *performance* do composto na fase de preparação e ajuda a manter a forma do material perfilado. No composto vulcanizado, aumenta da resistência à fratura, à fadiga, ao desgaste, à abrasão e ao rasgo. Também fornece rigidez ao pneu na transmissão de energia do veículo e restringe o deslocamento dos componentes do pneu. Os enchedores de não reforço estão presentes para reduzir o custo do material, melhorar propriedades de estanquidade ao ar e melhorar aspetos visuais (Continental, 2013).

O negro de fumo e a sílica são os enchedores utilizados em maiores quantidades. Dependendo das propriedades pretendidas, estes podem ser combinados no mesmo composto de borracha, sendo necessário garantir uma boa dispersão destas substâncias para se obter um reforço eficaz. O negro de fumo é um material de reforço que se encontra sob a forma de partículas aproximadamente esféricas, produzidas através da combustão incompleta ou da decomposição térmica de hidrocarbonetos, na ausência de oxigénio, em condições extremamente controladas. A capacidade de reforço é obtida pela interligação da superfície rugosa do negro de fumo com a estrutura do polímero através de interações físicas. Este enchedor permite reduzir a resistência do pneu ao rolamento e ao desgaste, e atua como uma barreira contra a radiação ultravioleta. Contudo, os compostos de borracha produzidos com este enchedor apresentam tendência para a derrapagem em piso molhado (Continental, 2015b).

A incorporação da sílica oferece inúmeras vantagens à formulação de borracha, como uma redução da acumulação do calor, aumento da resistência ao desgaste e da adesão dos diferentes componentes de um pneu. Para auxiliar a ligação entre a sílica e as moléculas de borracha, é usado um material especial – o silano – o qual funciona como agente ativador da ligação (Rodgers e Waddell, 2005; Continental, 2013).

2.2.3 Materiais de Reforço

Devido às exigências que um produto como o pneu requer, é necessário o uso de elementos metálicos e têxteis para melhorarem a *performance*. Em todos os pneus, os fios de aço usados no talão são cobertos por bronze. Estes aderem ao composto de borracha, que é rico em enxofre e é especialmente preparado com materiais que promovem esta ligação permanente durante o processo de vulcanização, como os complexos baseados em cobalto. Nos pneus de passageiros também são usadas cintas de metal revestidas de latão e cobertas por fina camada de borracha.

A carcaça e a tela dos pneus são feitas de materiais de reforço têxteis. Os materiais poliméricos, rígidos à temperatura ambiente, são ligados em filamentos. Estes são transformados por torção em cabos. As cordas têxteis da carcaça são geralmente de rayon ou poliéster, enquanto as cordas da tela têxtil são de poliamida ou cabos híbridos (Continental, 2013).

2.2.4 Auxiliares de Processamento

Os auxiliares de processamento são adicionados para melhorar as características do processo, sem alterar significativamente as propriedades físicas do composto de borracha e incluem, por exemplo, óleos, plastificantes e resinas. Estes atuam desde a etapa de misturação (reduzindo a viscosidade, o tempo de misturação e aumentando a dispersão), à vulcanização (melhorando o fluxo, a desmoldagem e a limpeza do molde). Consequentemente, os auxiliares de processamento permitem implementar métodos de produção mais rápidos, reduzindo o consumo de energia e a quantidade de desperdícios. Também favorecem o rendimento e a qualidade dos produtos acabados (Rubberpedia, 2019).

2.2.5 Agentes de Vulcanização

Os sistemas de vulcanização são constituídos por agentes, aceleradores e ativadores/retardadores de vulcanização que, quando combinados, são responsáveis pelas principais propriedades do composto de borracha vulcanizado. Conforme o sistema de vulcanização utilizado, obtêm-se diferentes densidades de reticulação e, por isso, compostos de borracha com propriedades diferentes.

Os agentes de vulcanização constituem uma importante família de ingredientes de mistura. São os responsáveis pela formação de ligações covalentes, ligações de hidrogénio ou outros tipos de ligações entre as moléculas de polímero, conferindo aos materiais vulcanizados as características pretendidas (Caetano, 2010). O principal agente é o enxofre, que reage com as ligações duplas do polímero, criando reticulações entre cadeias. O grau ou intensidade da vulcanização determina as propriedades viscoelásticas do composto de borracha. A Figura 5 apresenta um exemplo da formação das ligações referidas.

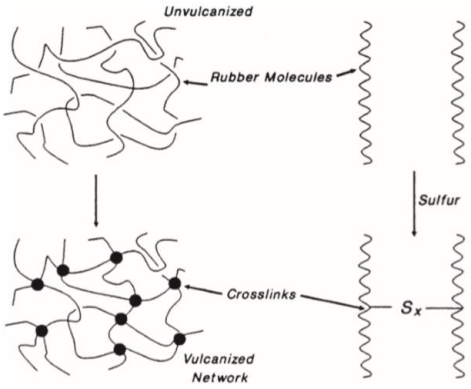


Figura 5 – Formação das ligações na vulcanização com enxofre (retirado de Coran,2013)

A reação de vulcanização usando apenas o enxofre como agente de vulcanização é lenta, necessitando, por isso, períodos de vulcanização longos. Os aceleradores permitem controlar o tempo e a temperatura requerida para a vulcanização e, desta forma, possibilitam não só a realização da vulcanização em intervalos de tempo mais curtos, como o melhoramento das propriedades do vulcanizado. O aumento da velocidade desta reação conduz à redução, em grande escala, das necessidades energéticas, permitindo por isso também uma redução de custos associados. As propriedades que se procuram obter com a vulcanização, geralmente não podem ser atingidas usando apenas um acelerador na composição da borracha. Por esta razão, nesta indústria, é muito comum optar-se por usar uma mistura de vários aceleradores de forma a potenciar os efeitos referidos (Heideman et al., 2004).

Por sua vez, o uso de aceleradores pressupõe o uso de ativadores (e.g. óxido de zinco), de forma a solubilizarem a molécula na matriz polimérica. Se necessário, é adicionado um retardador (e.g. ácido benzoico), responsável por reduzir a atividade do acelerador de vulcanização, manifestando-se principalmente no prolongamento do tempo de pré-vulcanização (Engels et al., 2011).

2.2.6 Agentes de Proteção

Os elastómeros vulcanizados, tal como a maioria dos materiais poliméricos, apresentam um envelhecimento ao longo do tempo. Para contrariar estes efeitos, as composições de borracha devem possuir agentes de proteção que criem uma barreira física contra o ataque químico.

O oxigénio é a principal causa do envelhecimento e o que produz maiores alterações nos produtos. A ação do oxigénio é tanto mais acentuada, quanto maior for o tempo de exposição e quanto mais elevada for a temperatura. Para retardar ou evitar este fenómeno utilizam-se antioxidantes, como por exemplo a *p*-fenilenodiamina (Continental, 2002).Para evitar a ação do ozono, que se caracteriza por uma fissuração superficial que afeta apenas a parte externa

do pneu em contacto com o ambiente, utilizam-se antiozonantes, como por exemplo a cera (ContiAcademic, 2003).

2.2.7 Outros materiais

Nesta categoria, estão incluídas as matérias-primas usadas para promover a adesão da borracha aos elementos metálicos ou ao têxtil. Estas matérias-primas são apenas usadas nos compostos de borracha que revestem os materiais de reforço. Para melhorar a adesão aos elementos metálico, podem ser usadas resinas na composição da borracha, por fornecerem elevada força de ligação. Também devem ser usados sistemas baseados em complexos de cobalto, por assegurarem a estabilidade das ligações químicas entre a borracha e o metal a longo termo. Para melhorar a adesão ao material têxtil, são também usadas resinas reforçadoras, pelas razões referidas anteriormente (Engels et al., 2011).

2.3 Produção do pneu

O processo de produção de um pneu engloba 5 etapas, tal como que se encontra representado na Figura 6.

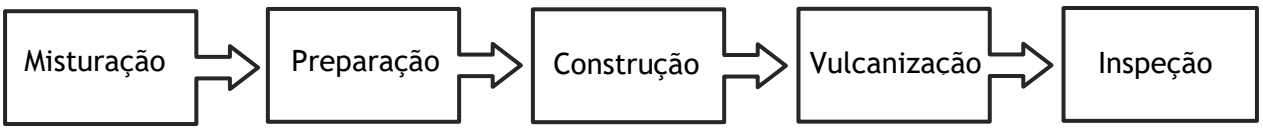


Figura 6 – Etapas do processo de produção de um pneu.

2.3.1 Misturação

Na misturação são produzidos os vários compostos de borracha a altas temperaturas e pressões, de acordo com uma formulação específica, sendo que é projetada para se obter uma boa dispersão de todos os materiais. Os ciclos de mistura devem ser estudados de forma a se atingir o menor consumo de energia e no mais curto período de tempo. Isto é conseguido adicionando os ingredientes em diferentes estágios, sendo que normalmente é no estágio final que se dá a incorporação do enxofre, a uma temperatura inferior, de forma a impedir que ocorra pré-vulcanização. Todas as matérias-primas são misturadas até formar um composto homogéneo e viscoso, que será posteriormente laminado.

2.3.2 Preparação

À saída da etapa anterior e após o respetivo arrefecimento, os compostos de borracha são conduzidos para a etapa de preparação, onde podem sofrer três processamentos diferentes: corte, extrusão e calandragem. No corte, estes compostos de borracha são conduzidos por uma secção de corte, sendo divididos em diferentes paletes, onde são acondicionados até serem necessários nos próximos passos de produção.

Alguns dos compostos previamente cortados (e.g. compostos que fazem parte dos pisos) seguem para as extrusoras, onde são forçados a passar por uma fieira, que lhes confere a forma da secção pretendida (o extrudido). Por sua vez, a calandragem é utilizada para a impregnação de tecido têxtil ou metálico com borracha, para posterior produção da tela, da cinta têxtil e da cinta metálica. O tecido têxtil ou o metálico atravessam os rolos da calandra e o composto de borracha é aplicado por cima e por baixo, de forma a cobrir completamente o material.

2.3.3 Construção

Todos os componentes do pneu já produzidos são agregados numa máquina de construção do pneu. Geralmente, este passo inicia com a colocação da camada interna no equipamento, seguido da colocação da cinta têxtil, talão e parede. A estrutura é então transferida para uma segunda fase, onde são inseridos os restantes componentes, com a finalidade de construir o que se conhece como o pneu em verde. Esta designação é atribuída aos pneus que ainda vão passar pela fase de vulcanização (Rodgers e Waddell, 2013).

2.3.4 Vulcanização

É necessário enfatizar que foi atribuído um maior destaque a esta etapa, uma vez que é o passo de produção do pneu mais relevante para a presente dissertação. Nesta etapa, o pneu é colocado num molde, onde já se encontra inserido um diafragma, no qual irá circular vapor de água a altas pressões e temperaturas. Assim que o processo inicia, o diafragma expande devido à circulação do vapor e empurra o pneu contra as paredes do molde, definindo assim, o padrão do piso e a espessura das paredes. Como já foi referido anteriormente, a vulcanização é um processo químico onde o enxofre, com o auxílio de outras matérias-primas, potenciam a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas da borracha, melhorando as propriedades mecânicas (Engels et al., 2011). Geralmente, é um processo aplicado apenas aos elastómeros e que conduz simultaneamente a um aumento da elasticidade e a uma diminuição da plasticidade (Coran, 2013). Quanto maior for o número de reticulações formadas, maior será o módulo de elasticidade da borracha, sendo que, o número de reticulações formadas depende

da quantidade do agente de vulcanização utilizado, da atividade e do tempo de reação (Continental, 2005). Nesta reação podem formar-se vários tipos de reticulações: estruturas monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas. Por sua vez, o tipo de ligação vai depender da quantidade e da atividade dos restantes aditivos adicionados, particularmente dos aceleradores e dos ativadores. O material adquire elasticidade/força com a criação das ligações cruzadas e estabilidade mecânica/térmica com a respetiva estrutura (Continental, 2015b).

No processo de vulcanização podem ser distinguidas diferentes fases. A primeira, denominada como período de pré-vulcanização, a borracha comporta-se termoplasticamente e a viscosidade é reduzida devido ao efeito combinado do aquecimento e cisão macromolecular. Na segunda fase, desenvolve-se o processo de reticulação, enquanto na terceira atinge-se o seu grau máximo. A última fase, denominada como fase de sobrevulcanização, obtém-se prolongando a vulcanização das borrachas para além do tempo ótimo. Em alguns casos, nesta última fase, pode-se observar uma diminuição das propriedades mecânicas, devido à redução do número de reticulações. A este fenómeno dá-se o nome de reversão (Hofmann, 1989).

Química do processo de vulcanização

A vulcanização com enxofre é um método conhecido há mais de 150 anos, contudo a compreensão sobre este processo químico continua a ser considerada um desafio para a comunidade científica, uma vez que, uma grande variedade de reações ocorre em simultâneo. Ao longo dos anos, diversos investigadores sugeriram distintas formas de divisão do processo de vulcanização. Morrision e Porter (1984) propuseram um esquema sobre os passos básicos deste processo, que parece obter o apoio científico geral até aos dias hoje (Figura 7).

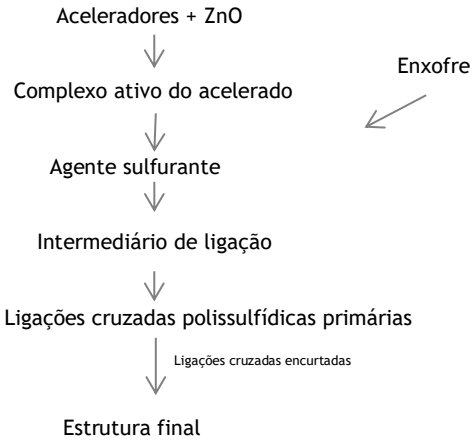


Figura 7 – Esquema da vulcanização de borrachas (adaptado de Heideman et al., 2004)

Este esquema sugere que, como primeiro passo de reação de vulcanização, se forme um complexo ativo de derivados de sulfonamida (acelerador) por reação com os iões de zinco, provenientes do óxido de zinco (ativador), como é apresentado na Figura 8 (Continental, 2011).

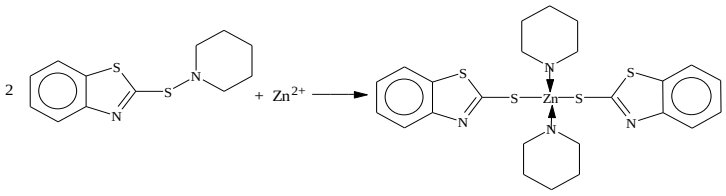


Figura 9 - Reação de formação do complexo ativo do acelerador (retirado de Continental, 2011)

Este complexo interage mais facilmente com o enxofre molecular (S_8) para formar um agente ativo sulfurante, devido à presença da molécula de zinco. Estas espécies químicas ativadas, podem então reagir com os grupos alílicos das cadeias de borracha para formarem moléculas percursoras da reação. Existem na literatura várias propostas para a posterior formação das ligações cruzadas. Bateman (1967) (citado em Heideman et al., 2004) propôs que a formação das ligações cruzadas entre as moléculas de borracha ocorria devido à reação entre várias moléculas precursoras idênticas. Contudo, Coran (1965) (citado em Heideman et al., 2004) propôs que esta formação ocorria através da reação direta das moléculas precursoras com as moléculas de borracha. Independentemente da via, até ao final do processo, ocorrem ainda duas reações. Primeiro, ocorre uma dessulfuração, de forma a se obter ligações cruzadas mais curtas e, eventualmente, estruturas monossulfídicas. Esta reação é afetada pelos complexos de zinco, uma vez que se a sua concentração for baixa, esta reação irá ser bastante lenta (Continental, 2005). A segunda reação corresponderá a uma decomposição térmica, sendo que no final deste passo obtém-se uma rede tridimensional molecular, o que marca o fim do processo de vulcanização (Heideman et al., 2004). O equilíbrio entre estas duas reações determina a estrutura que vai ser formada na vulcanização. Se a concentração do complexo ativo do acelerador for elevada, as estruturas polissulfídicas são dessulfuradas rapidamente e convertidas em estruturas monossulfidicas estáveis e resistentes à decomposição térmica que irá seguir (Continental, 2005). A Figura 9 apresenta as reações principais que ocorrem durante este processo.

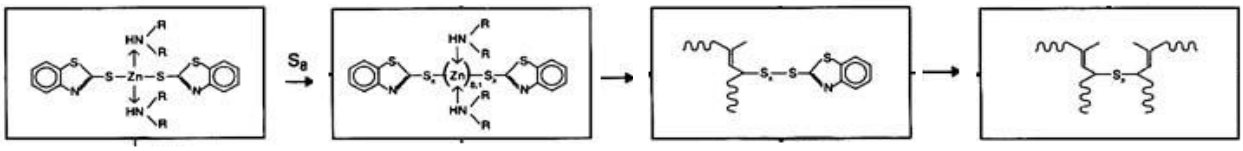


Figura 8 - Reações principais que ocorrem durante o processo de vulcanização (retirado de Continental, 2011)

O papel do óxido de zinco na vulcanização

Heeideman et al. (2004) reporta que o óxido de zinco (ZnO) foi primeiro usado como enchedor. Contudo, foi substituído pelo negro de fumo por terem sido revelados melhoramentos das propriedades físicas do pneu. Posteriormente, surgiu o uso de ativadores da vulcanização. Foi descoberta que a utilização de uma combinação de óxido de zinco com um ácido gordo, por

exemplo o ácido esteárico, tem um efeito preponderante na reação de vulcanização, aumentando a sua cinética. De facto, o ácido esteárico ($C_{16}H_{36}O_2$) reage com o óxido de zinco, convertendo-o numa forma mais solúvel, o estearato de zinco ($C_{36}H_{70}O_4Zn$), permitindo assim uma dispersão e solubilização na matriz de borracha mais eficiente.

A influência dos ativadores deve ser analisada sob dois pontos de vista - características de vulcanização e propriedades do vulcanizado (Pysklo *et al.*, 2007). De acordo com Coran (2013), a concentração deste ativador aumenta a velocidade das reações na fase da pré-vulcanização, que levam à formação de todos os intermediários necessários para o processo de vulcanização. No entanto, o aumento da concentração de ZnO, conduz a uma diminuição na velocidade da formação das ligações cruzadas, mas a um aumento na extensão da reação (fase de sobrevulcanização). Relativamente às propriedades físicas do vulcanizado, a literatura sugere que a introdução do ZnO na composição da borracha reduz o aquecimento interno, pois este atua como dissipador de calor, por ter uma condutividade térmica elevada. Por outro lado, melhora a resistência à abrasão do pneu. Foi também demonstrado que este composto melhora a resistência ao calor, resistência à carga e ao envelhecimento, possivelmente por conseguir reagir com os produtos secundários ácidos da reação de vulcanização. Além do papel como ativador, o ZnO é também um intermediário necessário para a formação da ligação entre a borracha e as cordas de aço (Heideman et al., 2004).

A influência do teor de ZnO na vulcanização pode ser facilmente caracterizada com a análise da evolução da formação das ligações cruzadas entre as moléculas de borracha, a partir de um reómetro de disco oscilante (ODR), de um reómetro de camara oscilante (MDR) ou a partir de um analisador de processamento de borracha (RPA). Os reómetros medem a força resistente a um movimento oscilante ao longo do tempo, enquanto que o RPA permite realizar testes reológicos mecânico-dinâmicos para determinar as propriedades dinâmicas de materiais de borracha não vulcanizada e vulcanizada sob oscilação sinusoidal da tensão de corte. Está implícito que estas forças medidas estão diretamente ligadas à formação das ligações cruzadas.

A adesão da borracha às cordas de aço revistas de latão

Uma boa adesão entre as cordas de aço revestidas de latão e a borracha é muito importante para assegurar uma alta *performance* e durabilidade no pneu. Além disso, é necessária uma boa compreensão dos fenómenos que poderão influenciar a degradação desta ligação. Este processo, ao longo dos anos, foi sempre sujeito a vários estudos e especulações devido à sua complexidade.

Primeiramente, as cordas de aço devem ser revestidas com uma fina camada de latão, que funcionará como o primeiro promotor desta ligação. Apesar de ainda haver um debate na literatura, é geralmente aceite que, durante o período de pré-vulcanização, uma camada de sulfetos, constituída predominantemente por sulfeto de cobre (CuS) e pequenas quantidades de sulfeto de zinco (ZnS), é formada. O CuS surge como dendrite dentro da estrutura molecular da borracha, que ainda se comporta como um material viscoelástico. Quando a camada de sulfetos é totalmente criada, o início da formação das ligações cruzadas entre as moléculas de borracha ocorre e o resultado final é uma forte ligação entre as dendrites e a rede tridimensional formada no processo de vulcanização (Ikeda, 2001). O ZnS não se liga às moléculas de borracha, uma vez que não se desenvolve a uma velocidade suficiente durante o período de pré-vulcanização para formar dendrites capazes de se ligarem fortemente com o polímero (Rodgers e Waddell, 2013). Desta forma, uma camada distinta, composta por ZnS, é formada e vai ser essencial para controlar o crescimento excessivo da camada de CuS, que pode levar à perda da adesão, devido à dificuldade extra que os iões de cobre sentem na migração por difusão catiónica através desta camada até à superfície (Fulton et. al., 2004). A reação entre o enxofre e a superfície de latão não ocorre com a interação da molécula elementar de enxofre, mas sim a partir da interação do complexo formado entre o enxofre e o acelerador (Coran, 2013). A camada de sulfetos vai aumentando progressivamente enquanto também vão ocorrendo reações de oxidação, criando assim uma camada de ZnO. Esta camada vai ser muito importante para prevenir a quebra de ligação de adesão no processo de envelhecimento. No final da vulcanização, a adesão entre a borracha e o metal é conseguida através da formação de todas as camadas apresentadas na Figura 10.

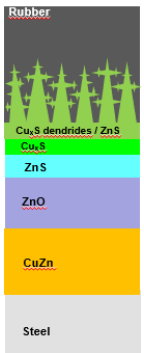


Figura 10 - Camadas no final da vulcanização

O envelhecimento desta ligação já foi demonstrado através de vários estudos, sendo principalmente resultado da deszincificação do latão que resta debaixo da camada de sulfetos (Van Ooij, 2001). Com o passar do tempo, os iões de zinco vão-se difundir através da camada para formar mais ZnO, o que resulta num excesso, que vai enfraquecendo a força da adesão (Fulton, et al., 2004). A formação de uma camada de ZnO com espessura específica pode ajudar na inibição da deszincificação, devido à redução da difusão destes iões para a superfície. Esta

camada contém grandes lacunas, nas quais os iões de zinco, que provêm da camada de latão, podem permanecer acomodados. Estes iões ao ficarem retidos, não migram para a superfície e, por isso, não existe um aumento da espessura da camada de ZnO. Esta estrutura é importante quando se explora os mecanismos de proteção com o auxílio de sais de cobalto. A adição dos sais de cobalto afeta quer a adesão inicial, quer a durabilidade da mesma e, por isso, existem duas vantagens principais associadas à presença destes sais na formulação dos compostos de borracha que necessitam de se ligar aos metais. O cobalto é conhecido por afetar a reação da liga de latão com o enxofre, ao inibir a formação de ZnS na superfície do metal e, assim, permitir a formação preferencial da camada de CuS. Fulton (2005) sugere que este fenómeno ocorre devido à capacidade dos sais de cobalto aumentarem a velocidade de difusão do CuS e diminuirem a do ZnS. Por outro lado, outros estudos (citados em Fulton, 2005) propõem que estes sais atuam como uma barreira seletiva na superficie da liga, favorencendo a passagem do CuS. Em segundo lugar, e de longe a vantagem principal, está associado à maior durabilidade da adesão entre o metal e a borracha, particularmente em ambientes mais húmidos e corrosivos. Os sais de cobalto interatuam com as camadas de sulfetos e de óxido, alterando as respetivas velocidades de difusão dos iões metálicos. Desta forma, a velocidade do processo de deszincificação e posterior velocidade de formação da camada de ZnO são drasticamente diminuidas (Fulton et. al., 2004). Na literatura, é referido que a velocidade da dissociação dos sais de cobalto e da deposição dos mesmos na superfície da liga de latão depende da natureza do anião orgânico, sendo que os baseados em boro favorecem de forma mais acentuada a adesão (Fulton, 2005). Foi reportado por vários estudos que tal acontece devido à capacidade do boro poder atuar como um agente anticorrosivo, funcionando como uma barreia de proteção contra as condições adversas. Foi também observado um aumento dos sais de cobalto na interface borracha-metal, com a presença de boro. Sugere-se que este efeito seja causado pelo aumento da mobilidade dos respetivos sais, uma vez que o cobalto na presença de complexos de boro apresenta uma maior atividade (Chandra et al., 1997).

Já existem vários estudos que discutem o uso de diferentes promotores de adesão. Contudo, a maior parte destas alternativas mostraram ser mais dispendiosas e, uma vez que, é muito raro que a durabilidade do pneu seja afetada com a perda da adesão entre metal-borracha sem antes ocorrer uma falha noutra camada do pneu, o uso do cobalto como promotor continua a ser a forma mais usada atualmente (Van Ooij, 2001).

2.3.5 Inspeção final

A última etapa do processo produtivo do pneu é a inspeção final, onde se pretende garantir que se cumprem todas as especificações e normas de qualidade e segurança. Nesta etapa, o pneu pode passar por diferentes testes, como a inspeção visual ou avaliação de uniformidade. No final, o pneu é armazenado para posterior distribuição.

2.4 Controlo de Qualidade

Para ser possível assegurar uma boa qualidade dos compostos de borracha, é necessário monitorizar e controlar o cumprimento das especificações de todas as matérias-primas e dos semi-elaborados que são alimentadas na etapa de misturação. Na presente dissertação, as matérias-primas em estudo são o óxido de zinco e complexos de neodecanoato de cobalto e boro.

Para a determinação do teor de iões metálicos pode-se recorrer aos métodos clássicos ou instrumentais. Geralmente, os métodos clássicos têm como principais vantagens serem simples, rápidos, apresentarem um baixo custo associado e não requerem um operador especializado. Contudo, podem ter como desvantagem serem menos precisos. Por sua vez, os métodos instrumentais são usualmente mais sensíveis, mais apropriados para análises frequentes, mas requerem a utilização de equipamentos mais complexos e de elevado custo (Tyner e Francis, 2017).

Dentro dos métodos clássicos, a análise titulométrica (ou volumétrica) ainda é uma das técnicas mais utilizadas hoje em dia e, consiste na determinação da concentração de uma substância de interesse, presente na amostra através da medição rigorosa de volumes de uma solução cuja concentração é conhecida (solução padronizada). A seletividade desta técnica pode ser aumentada através do ajuste do pH ou pelo uso de reagentes que removam possíveis interferentes. Para a determinação do teor de iões metálicos em solução são geralmente utilizadas as titulações de complexação, em que estes iões reagem com um ligante, formando um complexo estável. Na grande maioria destas titulações, o EDTA, que atua como ligante hexadentado, é utilizado como agente titulante (Cousen, 2004). Neste tipo de métodos complexométricos, podem distinguir-se dois tipos principais de titulações: a direta, em que os iões metálicos são titulados diretamente com o agente titulante e o ponto final é detetado através de um indicador metalocrómico e a de retorno, onde o metal a ser analisado não pode ser titulado diretamente com o agente titulante, uma vez que precipita. Por isso, um excesso conhecido do titulante é adicionado e é contratitulado com uma solução padronizada de um outro ião metálico, geralmente zinco ou de magnésio (Husain, 2007).

Dentro dos métodos instrumentais de análise, a espectroscopia atómica é a técnica mais usada para determinar qualitativa e quantitativamente elementos, nomeadamente metais, através da absorção ou emissão de energia pelos seus átomos. A sua análise requer que a determinação ocorra em meio gasoso, pelo que esta técnica exige que a amostra seja volatilizada e decomposta num gás atómico (Krull e Thompson, 2004). Os métodos de espectroscopia atómica são classificados de acordo com o tipo de atomização (chama, eletrotérmica ou plasma acoplado indutivamente (ICP, *inducted coupled plasma*) e pelo tipo de espectroscopia utilizada

(ótica de absorção ou emissão e espectrometria de massa). Das diversas tipologias mencionadas, realça-se a espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Uma breve descrição desta técnica pode ser encontrada no Anexo A. Esta técnica apresenta como principais vantagens apresentar uma temperatura de atomização superior às das restantes técnicas, permitindo assim determinações multi-elementares. Pela mesma razão, esta técnica conduz a menores interferências químicas e espectrais e apresenta uma maior estabilidade.

De facto, esta metodologia tem sido das mais utilizadas para a determinação quer de zinco, quer de cobalto em amostras sólidas ou liquidas (e.g. indústria alimentar ou no âmbito de análise quantitativa ambiental) (Pröfrock e Prange, 2012). Contudo, de forma igual ao que se procede em titulações de complexação, este obriga a um pré-tratamento da amostra, nomeadamente a sua digestão (em meio ácido), eventualmente seguida da eliminação de possíveis interferentes.

Poucas são as técnicas que permitem a determinação direta em amostras sólidas, contudo, cada vez mais estudos reportam o uso da fluorescência de raio X, pois é uma técnica que não requer nenhum tratamento físico ou químico prévio da amostra, sendo por isso mais rápido (Carvalho, 2003). Contudo, é uma técnica bastante dispendiosa e que requer o uso de equipamento especializado.

Outras técnicas têm surgido como alternativas às anteriores, nomeadamente a utilização de elétrodos seletivos a iões. A maior vantagem relativamente aos métodos espectroscópicos é o facto de requerer o mínimo de pré-tratamento da amostra (e.g. diluição em água destilada). Recentemente, um elétrodo de grafite revestido com uma membrana de PVC (policloreto de vinilo) mostrou ser efetivo se usado com elétrodo seletivo de cobalto (Cámara-Martos e Moreno-Rojas, 2016).Embora, qualquer um destes métodos instrumentais de análise sejam usualmente mais precisos e exatos do que os métodos clássicos, os equipamentos necessários obrigam a um elevado investimento, que nem todos os laboratórios de controlo de qualidade na indústria estão dispostos a realizar, e de operadores especializados.

De facto, é difícil prever a evolução de uma disciplina tão diversa como a química analítica. Contudo, uma linha fácil de antecipar é a tendência à análise *in situ* em várias áreas e, eventualmente, podem superar a necessidade de definir estatisticamente amostras válidas da amostra original. Provavelmente, as técnicas irão se tornar cada vez mais automáticas, porém, uma maior automação de qualquer técnica analítica vai aumentar a necessidade de cada operador obter um entendimento teórico mais profundo sobre os básicos da física e da química e um conhecimento prático experimental (Krull e Thompson, 2004).

3 Materiais e Métodos

3.1 Determinação do teor de óxido de zinco

O método implementado seguiu as linhas gerais fornecidas pela central da Continental AG, em Hannover (Alemanha) (Spelzhaus, 2018).

3.1.1 Reagentes e Materiais

Ácido clorídrico (HCl) concentrado (37%, m/m) foi adquirido à Fluka (St. Louis, MO, EUA) e foi usado para preparar uma solução de ácido clorídrico 1:1 (v/v), utilizada para digerir as amostras de matéria-prima. Uma solução de vermelho de metilo ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) foi também adquirida à Fluka, tal como comprimidos tampão indicador (constituídos por cloreto de amónia (80%-100%) e hexametilenotetramina (1-10%) e preto de eriocromo T. Soluções de hidróxido de potássio (KOH) de concentração de 0,5 M e 0,1 M, trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) (99%, m/m), solução aquosa de amoníaco (NH_3) (25%, m/m) e solução de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético, $C_{10}H_{16}N_2O_8$) de concentração 0,1 M foram adquiridas à VWR (Fontenay-sous-Bois, França). Uma solução de EDTA 0,05 M foi preparada a partir da solução de EDTA mencionada anteriormente.

3.1.2 Amostras

De forma a validar o método implementado, numa fase inicial, foram testadas amostras de referência de óxido de zinco recebidas do laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha), uma vez que é requerido que os resultados estejam de acordo com os limites especificados por esse laboratório.

Numa fase posterior, para a análise das possíveis variáveis e para o estudo do sistema de medição, foram testadas amostras de lotes recebidos durante o mês de junho de 2019 na Continental Mabor.

3.1.3 Determinação do teor de óxido de zinco por titulação de complexação

As amostras de óxido de zinco foram colocadas numa estufa a 105 °C durante pelo menos uma hora para remoção de água e, de seguida, colocadas no exsicador até atingirem a temperatura ambiente. Posteriormente, cada amostra foi pesada de acordo com o teor esperado de óxido de zinco (Tabela 2). De seguida, a amostra foi digerida em 10 mL de uma solução de ácido clorídrico (1:1, v/v), com um ligeiro aquecimento.

Tabela 2 - Massa a medir de amostra de acordo com o teor esperado de óxido de zinco (retirado de Spelzhaus, 2015)

Teor de ZnO esperado (%)	Massa a medir de amostra (g)
0 – 10	1,00
10 – 20	0,50
20 – 50	0,25
50 – 70	0,20
70 – 80	0,10
80 - 100	0,05

Após a completa digestão da amostra, foram colocadas 2 a 3 gotas solução de vermelho de metilo. Esta solução é usada como indicador para assinalar o passo de neutralização posterior com hidróxido de potássio. De facto, o vermelho de metilo é um corante indicador de pH que se torna vermelho em soluções com pH inferior a 4,4 e amarelo a valores de pH superiores a 6,2 (Figura 11).

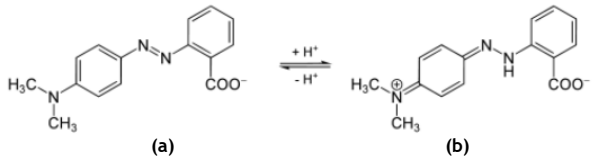
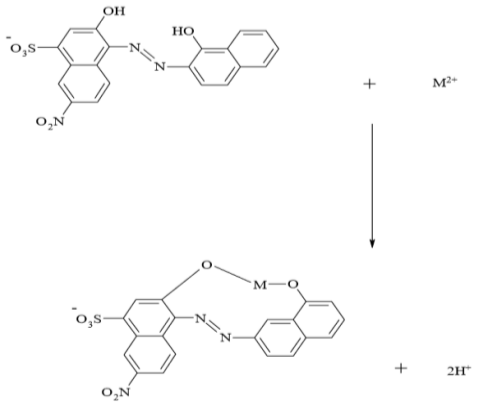


Figura 11 – Representação da molécula de vermelho de metilo na sua forma: (a) básica (amarelo) e (b) na sua forma ácida (vermelho)

Para a neutralização referida anteriormente, utilizou-se numa primeira fase, uma solução de hidróxido de potássio 0,5 M e finalizou-se com uma solução 0,1 M. A troca das soluções deu-se quando o ponto final estava próximo, pois a existência de um excesso de iões OH^- em solução pode provocar a precipitação dos iões metálicos.

De facto, este passo de neutralização é fundamental para que a trietanolamina que deverá ser adicionada subsequentemente (1 mL) possa reagir com iões de ferro presentes na solução provenientes da amostra, de forma a evitar interferências na titulação de complexação.

No momento anterior à titulação foi adicionado um comprimido tampão indicador, muito utilizado para determinar iões metálicos em águas e que pode ser utilizado numa faixa de valores de pH alcalinos. Na sua forma livre, este indicador apresenta uma cor verde, enquanto na sua forma complexada apresenta uma cor avermelhada. Como já foi referido anteriormente, em alternativa a este indicador é possível usar o indicador preto de eriocromo T. Na sua forma complexada apresenta uma cor avermelhada e na sua forma livre apresenta uma cor azul (Figura 12).



(b)

Figura 12 – Representação da molécula de eriocromo T na sua forma: (a) livre (azul) e (b) na sua forma complexada (avermelhado)

De forma a ser possível garantir que o pH da solução se encontra nos intervalos mais adequados à titulação, utilizou-se 2-5 mL de uma solução aquosa de amoníaco (NH_3), uma vez que os iões de zinco formam complexos estáveis com o EDTA (H_4Y; titulante) numa solução básica.

A titulação efetuou-se utilizando um titulador automático (Metrohm, Suíça). Para a complexação do ião metálico (Zn^{2+}) utilizou-se uma solução de EDTA 0,05 M (Eq.A-B):

$$H_4Y(aq) \rightleftharpoons Y^{4-}(aq) + 4H^+(aq) \quad (A)$$

$$Zn^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightleftharpoons ZnY^{2-}(aq) \quad (B)$$

A forma desprotonada (Y^{4-}) é a mais efetiva na complexação do zinco (Zn^{2+}), daí a necessidade de se adicionar uma solução aquosa de amoníaco, de modo a subir o valor de pH para uma gama alcalina. A titulação decorreu até que se tenha visualizado a mudança de cor respetiva, consoante o indicador usado. Todos os ensaios foram efetuados em triplicado. Paralelamente, efetuaram-se ensaios de branco.

3.1.4 Análise dos resultados

O teor de óxido de zinco foi obtido a partir da Equação 1.

$$\%\ \text{Teor de Óxido de Zinco} = \frac{(V1 - V2) \times M_{ZnO} \times C_{titulante}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (1)$$

Em que, *V1* corresponde ao volume gasto da solução de EDTA 0,05 M (mL), *V2* o volume gasto da solução de EDTA 0,05 M (mL) do procedimento de branco, M_{ZnO} corresponde à massa molar de ZnO ($g \cdot mol^{-1}$), $C_{titulante}$ é a concentração molar do titulante utilizado (M) e $m_{amostra}$ corresponde à massa da amostra (mg). Os ensaios foram realizados em triplicado, utilizando uma amostra recebida do laboratório central da Continental (amostra de referência).

3.2 Determinação do teor de cobalto na presença de boro

O método implementado seguiu as linhas gerais fornecidas pela central da Continental AG, em Hannover (Alemanha) (Spelzhaus, 2015).

3.2.1 Reagentes e Materiais

Ácido acético glacial (CH_3COOH) e ácido clorídrico (HCl) concentrado (37%, m/m) foram adquiridos à Fluka (St. Louis, MO, EUA), tal como metanol (CH_3OH) (>99,8%, m/m), hexametilenotetramina ($C_6H_{12}N_4$) (99%, m/m), hidróxido de sódio 0,1 M (NaOH), cloreto de sódio (NaCl) (99,5%, m/m) sal tetrassódico de alaranjado de xilenol ($C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$) e zinco granulado (Zn). Solução de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético, $C_{10}H_{16}N_2O_8$) de concentração 0,1 M foi adquirida à VWR (Fontenay-sous-Bois, França).

A partir do ácido acético glacial foi preparada uma solução mais diluída de ácido acético, através da diluição de 100 mL em 1 L de metanol. Preparou-se também uma solução-tampão através da dissolução de 200 g de hexametilenotetramina, 100 g de cloreto de sódio e 70 mL de HCl concentrado dissolvidos em 1 L de água destilada. Por sua vez, o indicador foi preparado com 100 mg de sal tetrassódico de alaranjado de xilenol dissolvidos em 50 mL de hidróxido de sódio. Como agente titulante foi preparada uma solução de zinco com concentração de 0,05 M, através da dissolução de cerca de 3,2685 g de zinco granulado em 14 mL de HCl e posterior adição de água destilada até perfazer 1 L. Uma solução de EDTA com concentração de 0,05 M foi preparada a partir de uma solução de concentração 0,1 M.

3.2.2 Amostras

A amostra a analisar é um neodecanoato de cobalto e boro, cujo o nome é dado a todos os sais oxigenados que contem o boro e o oxigênio na composição química do ião metálico e em que o grupo radical é um éster. A representação da molécula estudo encontra-se apresentada na Figura 13.

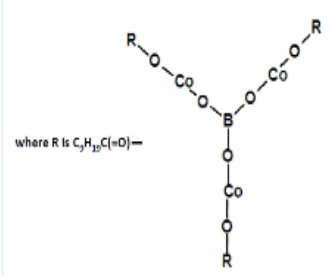


Figura 13 – Molécula de neodecanoato de cobalto e boro

De forma a validar o método implementado, numa fase inicial, foram testadas amostras de complexos de neodecanoato de cobalto e boro recebidas do laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha), uma vez que, é requerido que os resultados estejam de acordo com os limites especificados por esse laboratório.

Numa fase posterior, para a análise das possíveis variáveis e para o estudo do sistema de medição, foram testadas amostras de lotes recebidos durante o mês de fevereiro de 2019 na Continental Mabor.

3.2.3 Determinação do teor de cobalto na presença de boro por titulação de complexação

Cada amostra foi pesada de acordo com o teor esperado de cobalto (Tabela 3) e digerida com 20 mL da solução de ácido acético a quente.

Tabela 3 - Massa a medir de amostra de acordo com o teor esperado de cobalto (%m/m) (retirado de Spelzhaus, 2015)

Teor de Co esperado (%)	Massa a medir de amostra (g)
Até 3	2,0±0,5
Até 6	1,0±0,2
Até 12	0,6±0,1
Superior a 12	0,3±0,1

Posteriormente, e após deixar a solução voltar à temperatura ambiente, foram adicionados 50 mL da solução de EDTA de concentração 0,05 M, deixando reagir, pelo menos 5 minutos. Este agente complexante, adicionado em excesso, reagiu com os iões de cobalto que se encontravam livres em solução, de forma a se obter um complexo estável (Eq. 4).

$$Co^{2+}\,(aq) + Y^{4-}\,(aq) \rightleftharpoons CoY^{2-}\,(aq) \qquad (C)$$

No momento imediatamente anterior à titulação foram adicionados 100 mL da solução-tampão, de forma a alterar o pH para valores inferiores a 6, uma vez que é a faixa de atuação preferível do indicador usado. De seguida foi adicionado 1 mL da solução indicadora de alaranjado de xilenol que, por não conter sais metálicos disponíveis para reagir, alterou a cor da solução para amarelo (Figura 14).

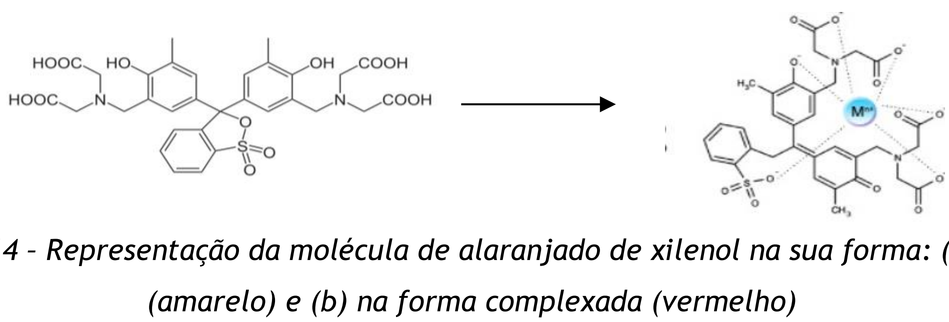


Figura 14 – Representação da molécula de alaranjado de xilenol na sua forma: (a) livre (amarelo) e (b) na forma complexada (vermelho)

A titulação efetuou-se utilizando um titulador automático (Metrohm, Suíça) e usando uma solução de zinco 0,05 M como agente titulante e decorreu até que a cor do titulado alterasse de amarelo para vermelho. De facto, ao titular com esta solução, os iões de zinco adicionados vão complexar com as moléculas de EDTA que permaneceram livres em solução (excesso adicionado) – titulação de retorno (Eq. B). A titulação termina quando o titulado adquire uma cor vermelha, demonstrando que o indicador se encontra na sua forma complexada e, por conseguinte, todas as moléculas de EDTA disponíveis em solução já complexaram com os iões de zinco do titulante. Todos os ensaios foram efetuados em triplicado. Paralelamente, efetuaram-se ensaios de branco.

3.2.4 Análise dos resultados

O teor de cobalto foi obtido a partir da Equação 2.

$$\%\ \text{Teor de Cobalto} = \frac{\frac{(V1 - V2) \times 10^{-3} \times C_{titulante} \times M_{Co}}{M_{Zn}}}{m_{amostra}} \times 100 \qquad (2)$$

Em que, *V1* corresponde ao volume gasto do titulante - solução de zinco 0,05 M (L) do procedimento de branco, *V2* o volume gasto do titulante - solução de zinco 0,05 M (L), $C_{titulante}$ a concentração da solução de zinco (g L^{-1}), M_{Co} a massa molar do cobalto (g·mol^{-1}), M_{Zn} a massa molar do zinco (g·mol^{-1}) e $m_{amostra}$ é a massa da amostra em g, pesada inicialmente.

3.3 Análise do sistema de medição

Posteriormente, de forma a identificar os vários componentes de variação de uma medição e determinar a adequabilidade do sistema de medição, procedeu-se a uma análise do sistema de medição efetuando estudos de repetibilidade e reprodutibilidade entre três operadores.

Uma avaliação da capacidade do sistema de medição deve ser realizada para cada tipo ou grupo de equipamentos ou sistemas de medição, independentemente do uso ou aplicação pretendida. Neste caso, optou-se por uma avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade (estudo de R&R). A repetibilidade quantifica a variabilidade no sistema de medição causada pelo equipamento de medição, enquanto a reprodutibilidade é capaz de prever a variabilidade do método de medição causada por diferentes operadores. De facto, é comum neste tipo de trabalho estudar-se também a linearidade e a estabilidade. Contudo, não foi possível prosseguir com o estudo da linearidade, uma vez que seria necessário existir várias gamas de valores para o mesmo tipo de material. Também não foi possível realizar o estudo da estabilidade porque é um estudo em

que se avalia a uniformidade dos resultados num intervalo de tempo superior ao período proposto para a realização da presente dissertação.

Este tipo de análise (R&R) foi utilizada por ser a requerida como ferramenta obrigatória pelo *Automotive Industry Action Group* (AIAG) para as indústrias fornecedoras de peças automóveis. Todo o estudo posterior foi baseado na metodologia proposta por esta cooperação (Down *et al.*, 2010).

Para a interpretação dos resultados avaliou-se a média e a amplitude dos resultados obtidos a partir da utilização de cartas de controlo. Para tal, foi necessário calcular o valor limite superior de controlo (LSC) das variações individuais a partir da Equação 3, que representa a amplitude máxima que as repetições do mesmo ensaio devem ter entre si.

$$\mathrm{LSC} = \mathrm{R_{MÉDIO}} \times \mathrm{D4} \qquad (3)$$

Em que, $R_{MÉDIO}$ é a amplitude média dos resultados obtidos por três operadores e D4 é uma constante que depende do número de repetições realizadas por amostra (para três repetições D4 = 2,58).

Para ser possível construir uma carta de controlo capaz de analisar a amplitude dos resultados entre operadores, foi necessário calcular o desvio (X_{DIF}) de cada resultado médio obtido pelas três repetições efetuadas por amostra, em relação à média das médias finais dos resultados dos três operadores (Eq. 4).

$$\mathrm{X_{DIF}} = \mathrm{X_{MÉDIO}} - \mathrm{X} \qquad (4)$$

Em que, $X_{MÉDIO}$ é a média relativa às médias finais dos resultados obtidos pelos três operadores e X é a média dos resultados obtidos de três repetições para cada amostra.

De forma a avaliar se o equipamento usado provoca variações no método implementado, calculou-se a repetibilidade a partir da equação 5.

$$\mathrm{VE} = \mathrm{R_{MÉDIO}} * \mathrm{K_1} \qquad (5)$$

Em que, VE é variabilidade provocada pelo equipamento (repetibilidade) e K_1 é uma constante que depende do número de repetições efetuadas por cada amostra e é igual ao inverso da constante D2. Esta última é obtida pela distribuição do intervalo médio, apresentada Anexo B. Esta distribuição tem em consideração o tamanho do grupo em estudo (m), que neste caso é igual ao número de repetições efetuadas, e número de subgrupos presentes (g), que neste caso é igual ao número de amostras em estudo a multiplicar pelo número de operadores participantes. Para três repetições K_1 = 0,5908.

Para a avaliação da variação de resultados entre operadores, calculou-se a reprodutibilidade a partir da Equação 6. Para ser possível analisar somente a variação sentida pela alteração de operadores, é sempre necessário subtrair o fator de variação do equipamento (VE).

$$VA = \sqrt{X_{DIF\ MÉDIO} \times K_2 - \frac{VE^2}{n \times r}} \qquad (6)$$

Em que, VA é a variabilidade provocada pelos operadores (reprodutibilidade), K_2 é uma constante que depende do número de operadores participantes no estudo e é igual ao inverso da constante D2 obtida de acordo com o Anexo B. Neste caso, o tamanho do grupo em estudo (m) é igual ao número de operadores e o g=1, uma vez que, não existem subgrupos derivados. Para três operadores K_2 = 0,5231. Por sua vez, *n* é o número de amostras em estudo e *r* o número de repetições efetuadas.

De forma a analisar a variação do sistema de medição para reprodutibilidade e repetibilidade em conjunto, é usada a Equação 7.

$$R\&R = \sqrt{VE^2 + VA^2} \qquad (7)$$

Posteriormente, procedeu-se ao cálculo da variação dos resultados entre as diferentes amostras (VP). É calculado, a partir da Equação 8, pela multiplicação da amplitude média das amostras (R_P) e pela constante K_3, que por sua vez, depende do número de amostras utilizadas no estudo.

$$VP = R_P \times K_3 \qquad (8)$$

Em que, K_3 é uma constante que depende do número de amostras em estudo e é igual ao inverso da constante D2. Neste caso, o tamanho do grupo em estudo (m) é igual ao número de amostras e o g=1 uma vez que, também não existem subgrupos derivados. Para dez amostras K_3 = 0,3146.

Finalmente, foi calculada a variação total do sistema de medição a partir da Equação 9.

$$VT = \sqrt{R\&R^2 + VP^2} \qquad (9)$$

Uma vez calculadas as variabilidades de cada fator em estudo, é necessário determinar a variação do processo, de forma a concluir-se se o sistema de medição apresentado é aceite. Desta forma, foi possível comparar as respetivas variabilidades de repetibilidade (%VE), reprodutibilidade (%VA) e R&R (%R&R) com a tolerância de especificação (TE) a partir das Equações 10, 11 e 12, respetivamente. O valor final de %R&R deve ser <10% para que o método seja aceite.

$$\%VE = \left(\frac{6VE}{TE}\right) \times 100 \qquad (10)$$

$$\%\mathrm{VA} = (\frac{6\mathrm{VA}}{\mathrm{TE}}) \times 100 \quad (11)$$

$$\%\mathrm{R\&R} = (\frac{6\mathrm{R\&R}}{\mathrm{TE}}) \times 100 \quad (12)$$

O passo final da análise consiste em determinar o número de categorias distintas (ndc) de resultados, a partir da Equação 13, que estima se o sistema de medição é sensível a diferentes gamas de valores.

$$ndc = 1{,}41 \times \frac{VP}{R\&R} \quad (13)$$

Para o método ser aceite o ndc deve ser superior a 5, sendo que, se 2<n<4, o método pode ser aceite consoante uma análise prévia das causas.

3.4 Desenho de experiências

Uma vez aprovado o estudo R&R , procede-se à análise de possíveis variáveis que possam afetar os métodos implementados. Para isso, efetuou-se um *brainstorming* de forma a identificar as possíveis variáveis para, posteriormente, com o auxílio do software Minitab (State College, Pensilvânia, EUA), definir todos os ensaios necessários para estudar a influência de todas as variáveis.

Desenho de experiências (DoE) são realizadas em várias unidades industriais para aumentar o *knowhow* dos processos. Para melhoria contínua na qualidade do produto ou processo, é fundamental entender as principais fontes de erro e o impacto associado (Antony, 2014). A principal vantagem associada a este recurso está associado à analise de múltiplos fatores e da interação entre os mesmos (Bower, 2013).

O design optado para analise foi o fatorial, dado que permite observar os efeitos que vários fatores podem ter sobre uma resposta. Existem vários métodos para avaliar a significância dos efeitos estimados num design fatorial, como está descrito no Anexo C. O método escolhido foi do tipo fatorial fracionado com resolução III com observações individuais, situação na qual os efeitos principais não estarão confundidos entre si, mas podem estar confundidos com interações de dois fatores. Foi escolhido este tipo de design, uma vez que, sendo que o método já se encontrava implementado com sucesso, o único objetivo deste estudo foi identificar as principais fontes de erros de cada um dos métodos, de forma a comunicar as mesmas aos operadores para prevenção em análises futuras.

No caso de um fatorial com observações individuais, o *software* usado identifica significância dos efeitos a partir do calculo do pseudo erro padrão (PEP) uma vez que, ao não existirem

repetições para o mesmo ensaio, o teste apresenta zero graus de liberdade (Rushing et al., 2003). As Equações 14 e 15 apresentam o método do cálculo do respetivo erro.

$$S_0 = 1{,}5 \times mediana_{|C_i|} \quad (14)$$

$$PEP = 1{,}5 \times mediana_{|C_i|<2{,}5\times S_0} \quad (15)$$

Em que, c_i é a estimativa do valor absoluto dos efeitos que os fatores provocam. É importante notar que as Equações 14 e 15 são bastante semelhantes. A diferença existente entre elas está no facto da mediana da Equação 15 ser mais restrita, uma vez que, o valor mediano é obtido após a eliminação de efeitos mais significativos (Lenth, 2014).

3.5 Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

De forma a complementar o trabalho decidiu-se desenvolver um método instrumental com o intuito de o comparar com os clássicos que foram implementados na unidade industrial.

3.5.1 Reagentes e Materiais

Para a realização destes ensaios foi usado ácido nítrico (HNO_3) concentrado (65%, m/m) e ácido clorídrico (HCl) concentrado (37%, m/m). Os dois reagentes foram adquiridos à VWR (Fontenay-sous-Bois, França). Após a digestão das amostras, as soluções obtidas foram filtradas com filtros de papel endurecido (Whatman, GE helthcare, Chicago, IL, EUA). Uma solução padrão para ICP contendo 21 elementos (Al, As, B, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, Zn, Si, S) de 100 $mg \cdot L^{-1}$ em ácido nítrico (5%, m/m) foi também adquirida à VWR (Fontenay-sous-Bois, França). A partir desta solução forma preparados padrões de calibração (100-2000 $\mu g \cdot L^{-1}$) em água ultrapura, contendo 5% de ácido clorídrico. Foi também usada água ultrapura, obtida por um equipamento de osmose inversa (Millipore Elix®, Merck, Alemanha) combinado com um sistema UV (Millipore® Synergy®, Merck, Alemanha).

3.5.2 Amostras

De forma a validar o método, foram testadas amostras de referência de óxido de zinco e de complexo de neodecanoato de cobalto e boro recebidas do laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha). De forma a testar a aplicabilidade do método a amostras reais, foram testadas amostras de lotes da Continental Mabor recebidos durante o primeiro semestre de 2019.

3.5.3 Procedimento

A amostra de complexo de neodecanoato de cobalto e boro (25 mg) foi digerida em 12 mL de *água régia* (3 mL de HNO_3 e 9 mL de HCl concentrado). Após digestão completa da amostra, procedeu-se a uma filtração de forma a remover qualquer resíduo sólido. De seguida, todo o filtrado foi colocado num balão volumétrico de 50 mL e perfez-se o volume com água ultrapura. Finalmente, efetuou-se uma diluição pipetando 100 µL da solução anterior e diluindo num balão de 100 mL com água ultrapura.

Já a amostra de óxido de zinco foi digerida utilizando 10 mL solução aquosa de ácido clorídrico 1:1 (v/v). De seguida, o digerido foi diluído em água ultrapura, usando um balão volumétrico de 100 mL. Desta solução, foram pipetados 50 µL e diluídos com água ultrapura num balão de 10 mL.

3.5.4 Análise

A análise posterior foi realizada num espectrofotómetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Thermo Fischer, Waltham, MA, EUA). É equipado por uma bomba peristáltica constituída por 3 canais e um sistema de introdução da amostra que incorpora um nebulizador de vidro concêntrico e uma câmara de nebulização, um injetor e um amostrador automático CETAC™ ASX-280. Para a introdução da fonte de plasma possui uma tocha de quartzo semi-desmontável integrada, equipada com um tubo central de 2 mm, sendo que, o plasma tem um fluxo de entrada fixo de 12 $L \cdot min^{-1}$. O ICP é caracterizado por um diferencial que dá origem a pelo menos 70000 linhas de emissão total na faixa de comprimento de onda entre os 200 e os 600 nm. Para a determinação dos iões de zinco, de cobalto, de ferro e boro optaram-se pelos comprimentos de onda 203, 239, 260 e 250 nm, respetivamente, uma vez que, segundo a literatura, estes deverão ser os mais adequados de forma a minimizar possíveis interferências, tendo em consideração a matriz em estudo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Validação dos métodos implementados baseados em titulações por complexação

A validação de uma metodologia consiste no estudo do processo subjacente à sua implementação através da obtenção de um conjunto de parâmetros estatísticos. De facto, é essencial para definir se métodos desenvolvidos estão completamente adequados aos objetivos a que se destinam, com a finalidade de se obter resultados confiáveis que possam ser interpretados de forma correta.

Numa primeira fase, a precisão e a exatidão das metodologias propostas foram avaliadas, usando amostras de referência fornecidas pelo laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha). A precisão foi expressa pelo coeficiente de variação (%CV) (Eq.16) e a exatidão pelo erro relativo (Eq.17)

$$\%CV = \frac{desvio\ padrão}{média} \times 100 \quad (16)$$

$$\%Erro\ relativo = \frac{|valor\ real - valor\ esperado|}{valor\ esperado} \times 100 \quad (17)$$

4.1.1 Avaliação do método implementado para a determinação do teor de óxido de zinco

Os principais resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos para a validação do método para a determinação do teor de óxido de zinco (%m/m)

Ensaio	% Teor ZnO de referência	% Teor ZnO obtido	% Erro relativo
1	99,5 (99,3-99,7)	99,7	0,2
2		99,7	0,2
3		99,5	0,0
Média ± Desvio-padrão		**99,6±0,1**	**0,1±0,1**

Os resultados são considerados satisfatórios, dado o teor de óxido de zinco obtido se encontrar dentro do intervalo de referência e a exatidão, expressa pelo erro relativo médio, ser de 0,1%. Em relação à precisão, o resultado obtido para o coeficiente de variação foi de 0,1% e, uma vez que é bastante inferior a 10% é possível afirmar que a metodologia proposta é precisa.

Durante a implementação do processo verificou-se que uma das etapas propostas poderia constituir uma fonte de erro a ter em consideração. Tal como mencionado anteriormente, após a digestão ácida da amostra, foi necessário realizar uma neutralização com uma solução de hidróxido de potássio. Contudo, usando o procedimento proposto, o tempo necessário para realizar esta etapa do ensaio era elevado e o volume gasto desta solução era elevado. Assim, com o objetivo de melhorar o processo, foi sugerida a diminuição da concentração da solução de ácido clorídrico usado no processo de digestão. Foram efetuados ensaios usando uma solução de HCl de 0,5 M (concentração cerca de dez vezes inferior à anteriormente usada), tendo-se verificado que a amostra de óxido de zinco foi completamente digerida, o volume das soluções de KOH foram substancialmente reduzidos (cerca de 92%) e que os ensaios continuavam a apresentar resultados coerentes e próximos do que era esperado (Tabela 5).

Tabela 5 - Resultados obtidos para o teor de óxido de zinco (%m/m), usando uma solução de HCl 0,5 M

Ensaio	% Teor ZnO de referência	% Teor ZnO obtido	% Erro relativo
1	99,5 (99,3-99,7)	99,6	0,1
2		99,5	0,0
3		99,6	0,1
Média ± Desvio-padrão		**99,6±0,1**	**0,1±0,1**

Ao analisar o procedimento proposto, foi também sugerido o uso do negro de eriocromo T como indicador para a titulação de complexação, em vez de comprimidos tampão indicador, uma vez que na empresa apenas esta metodologia o utiliza. A uniformização de processos é importante para a indústria, uma vez que a utilização dos mesmos recursos para processos distintos pode simplificar a gestão de *stock* e reduzir os custos associados. Foram efetuados ensaios usando o indicador referido e, foi verificado que os testes apresentavam resultados coerentes, como demonstrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Determinação do teor de óxido de zinco (%m/m), usando eriocromo T como indicador

Ensaio	% Teor ZnO de referência	% Teor ZnO obtido	% Erro relativo
1	99,5 (99,3-99,7)	99,7	0,2
2		99,6	0,2
3		99,6	0,1
Média ± Desvio-padrão		**99,7±0,1**	**0,2±0,1**

4.1.2 Avaliação do método implementado para a determinação do teor de cobalto na presença de boro

A metodologia utilizada para a avaliação do método implementado para a determinação do teor de cobalto na presença de boro foi semelhante à descrita na secção anterior. Os principais resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 7.

Uma vez mais, os resultados são considerados satisfatórios, uma vez que se apresentam erros relativos baixos (0,7%) e um coeficiente de variação (0,4%) bastante inferior a 10%, indicando que a metodologia proposta é precisa.

Tabela 7 - Resultados obtidos para a validação do método para a determinação do teor de cobalto na presença de boro (%m/m)

Ensaio	% Teor Co de referência	% Teor Co obtido	% Erro relativo
1	22,5 (21,5-23,5)	22,3	0,9
2		22,3	0,9
3		22,4	0,4
	Média ± Desvio-padrão	**22,3±0,1**	**0,7±0,3**

4.2 Análise do sistema de medição (MSA)

4.2.1 MSA para o método de determinação do teor de cobalto na presença de boro

No método em estudo, selecionou-se uma amostra de matéria-prima e retiraram-se dez alíquotas, assumindo propriedades físicas e químicas idênticas, uma vez que, sendo o ensaio destrutivo, não é possível efetuar várias medições para a mesma alíquota. Posteriormente, identificaram-se três operadores diferentes (A, B e C) e numeraram-se todas as amostras de 1 até 10 de forma a que a respetiva numeração não seja visível aos operadores. O primeiro operador prosseguiu com a análise das amostras de forma aleatória, seguindo-se dos restantes. Foi realizado o mesmo procedimento para as restantes duas repetições. A partir dos resultados obtidos, foi possível calcular média ($X_{operador}$) e variação total ($R_{operador}$) de cada operador (Tabela 8).

Tabela 8 – Média e variação obtida por cada operador na determinação do teor de cobalto

Operador	$X_{operador}$ (%)	$R_{operador}$ (%)
A	23,450	0,120
B	23,450	0,130
C	23,460	0,140

A amplitude das repetições das análises feitas por cada um dos operadores está apresentada na Figura 15. Esta representação gráfica permite analisar individualmente cada variação de todos

os operadores considerados, de forma a ser possível identificar previamente se existe alguma variação associada ao equipamento. Sendo a variação média dos três operadores ($R_{MÉDIO}$) de 0,13 e sabendo que foram realizadas três repetições (D_4=2,580 para três repetições), foi possível calcular valor limite superior de controlo (LSC) das amplitudes individuais a partir da Equação 6 (LSC = 0,34).

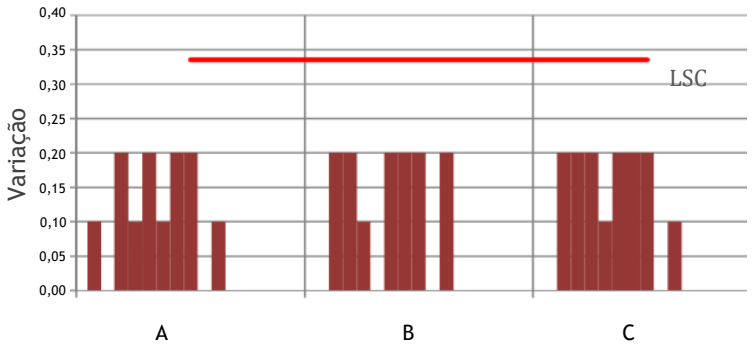


Figura 15 – Representação das variações obtidas para cada operador

A partir do Figura 15, é possível verificar que nenhuma das variações calculadas das repetições das dez amostras em estudo é superior ao LSC. Com isto, é possível concluir que todos os operadores considerados estão a realizar o método proposto da mesma forma, sem variações significativas nos resultados obtidos.

É possível ainda analisar o desvio das médias das repetições das dez amostras (X) ao resultado médio obtido pelos três operadores ($X_{MÉDIO}$). Sendo o $X_{MÉDIO}$ de 23,45, obteve-se o desvio à média de cada amostra (X_{DIF}), calculado a partir da Equação 7 (Figura 16).

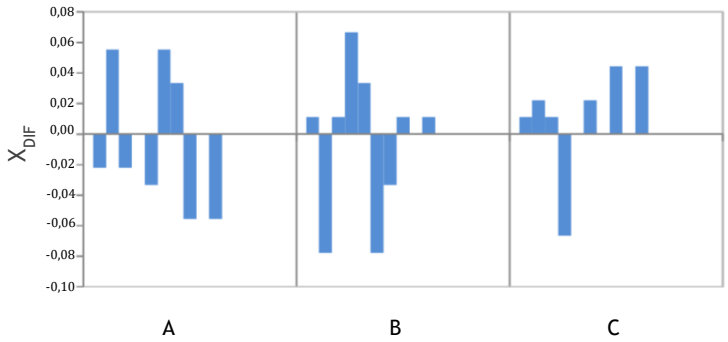


Figura 16 – Representação dos desvios das médias para cada operador

Pela interpretação da Figura 16, é possível verificar que os desvios à média obtidos pelos operadores apresentam uma dispersão semelhante, que permite prever que não existe variação significativa entre os resultados obtidos pelos diferentes operadores.

Posto isto, foi possível prosseguir com a análise do sistema de medição. Como já foi referido anteriormente, o cálculo da repetibilidade, a partir da Equação 5, permitiu avaliar a variação associada ao equipamento (VE). Por sua vez, a reprodutibilidade foi calculada a partir da

Equação 6 e permitiu avaliar a variação entre operadores (VA). De forma a analisar a variação do sistema de medição para a reprodutibilidade e repetibilidade em conjunto, foi usada a Equação 7. Foram também calculadas as variações entre as amostras (VP) e a variação total do estudo (VT), a partir das Equações 8 e 9, respetivamente. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 9.

Tabela 9 - Variabilidade dos fatores em estudo

Repetibilidade (VE)	0,08
Reprodutibilidade (VA)	0,00
Repetibilidade & Reprodutibilidade (R&R)	0,08
Variação entre as amostras (VP)	0,04
Variação Total (VT)	0,08

Como se pode observar na Tabela 9, VA é igual a 0. Tal valor justifica-se pelo facto de, na equação 6, o cálculo da reprodutibilidade, a parcela referente ao fator de variação do equipamento (VE) ser superior à variação sentida pelos operadores. Assim, é possível afirmar que os operadores trabalharam da mesma forma. Com esta informação foi possível comparar as respetivas variabilidades de repetibilidade (%VE), reprodutibilidade (%VA) e R&R (%R&R) com a tolerância de especificação, de acordo com as Equações 10, 11 e 12, respetivamente (Tabela 10). A tolerância de especificação é conhecida, sendo neste caso igual a 2, uma vez que o intervalo entre o limite inferior e o limite superior da especificação do material em estudo é de 21,5-23,5%.

Tabela 10 - Variabilidade comparadas com a tolerância de especificação

Variabilidade de repetibilidade (%VE)	23,0
Variabilidade de reprodutibilidade (%VA)	0,0
Repetibilidade e Reprodutibilidade (%R&R)	23,0

O sistema de medição em estudo pode ser avaliado relativamente ao resultado obtido %R&R, como está apresentado na Tabela 18 do Anexo D. Uma vez que, o resultado obtido está entre 10 e 30%, o estudo teve de ser submetido a uma análise critica para identificação dos principais fatores de variabilidade, permitindo concluir se este deve ou não ser aprovado. Assim, o estudo foi aceite uma vez que a variação apresentada pode ser justificada pela amostra em estudo ser destruída. Por esta razão, não é possível utilizar a mesma amostra para as repetições, mas sim utilizar amostras subjacentes e, por isso, não é possível justificar a variação sentida no fator de repetibilidade ao equipamento.

O número de categorias distintas (ndc), determinado pela Equação 13, foi de 1, estando por isso fora do previsto para que o sistema de medição possa ser aceite. Contudo, este valor pode ser justificado pelo facto de as dez amostras em estudo serem retiradas do mesmo lote de fornecedor e, por isso, não ser possível distinguir gamas de valores diferentes.

Concluída toda a análise do sistema de medição para a determinação de cobalto, o avaliador responsável pode aceitar a metodologia proposta, indicando que o sistema de medição implementado é indicado para o processo em causa.

4.3 Desenho de Experiências

4.3.1 Determinação do teor de cobalto

Tal como mencionado anteriormente, após a análise do sistema de medição, procedeu-se à análise de possíveis variáveis que pudessem afetar os ensaios através de um desenho de experiências (DoE).

Para este estudo, numa fase inicial, foram considerados os seguintes fatores: volume de EDTA (mL), volume de ácido acético (mL), volume de solução tampão (mL), dissolução, arrefecimento e tempo de reação com EDTA (min). Cada um dos fatores foi estudado para dois níveis e o teor de cobalto definido como a resposta de interesse para estes testes. A Tabela 19 do Anexo E ilustra os níveis escolhidos para análise e o *layout* experimental obtido com recurso ao *software* Minitab.

De forma a determinar a magnitude e a importância dos fatores selecionados na resposta de forma individual e a pares, foi construído um gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Figura 17). Este gráfico apresenta a significância de todos os fatores de forma individual e as combinações mais relevantes. Os efeitos padronizados são testes de hipóteses que avaliam a hipótese nula de o fator não ter efeito no resultado final. Na representação gráfica está também indicado o valor de referência a partir do qual os efeitos são estatisticamente significativos. Esse valor foi determinado a partir da Equação 18.

$$\mathrm{ME} = t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}, \frac{m}{3}\right)} \times \mathrm{PEP} \qquad (18)$$

Em que, t é o quartil da distribuição de *t-student* para o nível de significância de 0,05, m é o número de parâmetros a analisar e PEP é o erro pseudo-padrão de *lenth*, calculado pela Equação 15.

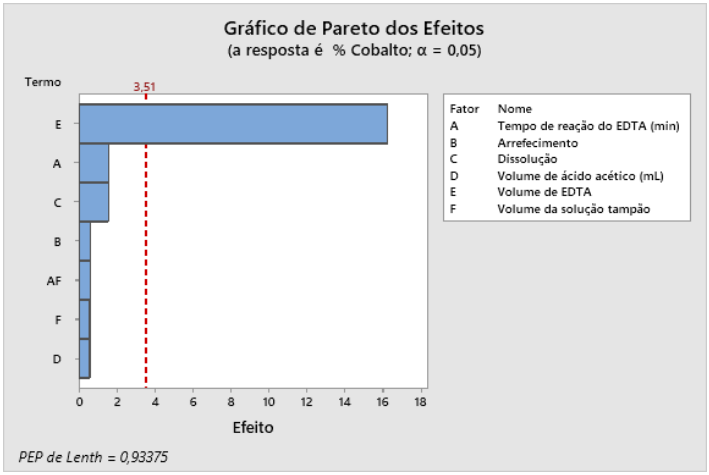


Figura 17 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (6 efeitos)

A Figura 17 demonstra que o parâmetro E (volume de EDTA) é estatisticamente significativo, para um intervalo de confiança de 5% e, por isso, para este teste é possível concluir que esta é a única variável que apresenta impacto na resposta estudada (teor de cobalto). Uma vez que o EDTA é o agente responsável por complexar com os iões de cobalto livres em solução, é de esperar que seja a variável com mais influência na metodologia de análise proposta.

De forma a analisar em mais pormenor as outras variáveis do processo, recorreu-se de novo a um desenho fatorial, eliminando o volume de EDTA das varáveis em estudo (volume mantido constante a 50 mL). Optou-se também por eliminar a variável de arrefecimento, uma vez que está diretamente ligada à variável de dissolução (para haver completa dissolução foi necessário recorrer-se a aquecimento). A Tabela 20 do Anexo E ilustra os níveis escolhidos para a análise e o *layout* experimental. Na Figura 18 está representado o gráfico de Pareto para os novos fatores estudados, e da mesma forma que na Figura anterior este gráfico apresenta a significância de todos os fatores de forma individual e a que as combinações que o software considera mais relevantes.

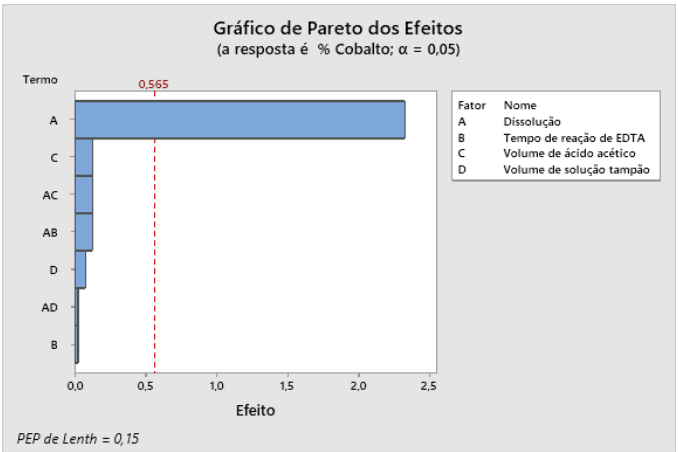


Figura 18 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (4 efeitos)

O gráfico apresentado na Figura 18, demonstra que o parâmetro A é estatisticamente significativo, para um intervalo de confiança de 5% e, por isso, para este teste é possível concluir que é o único parâmetro que apresenta impacto na resposta. Com isto, é possível verificar que se a dissolução não for completa, o ensaio não será válido, uma vez que, os iões de cobalto não vão estar completamente livres em solução.

De forma a ser possível analisar com mais pormenor o efeito do volume da solução tampão, tempo de reação com EDTA e o volume de ácido acético, recorreu-se novamente a um desenho fatorial, mantendo todas as outras variáveis constantes (Tabela 21 do Anexo E). A Figura 19 apresenta o gráfico de Pareto para as novas variáveis.

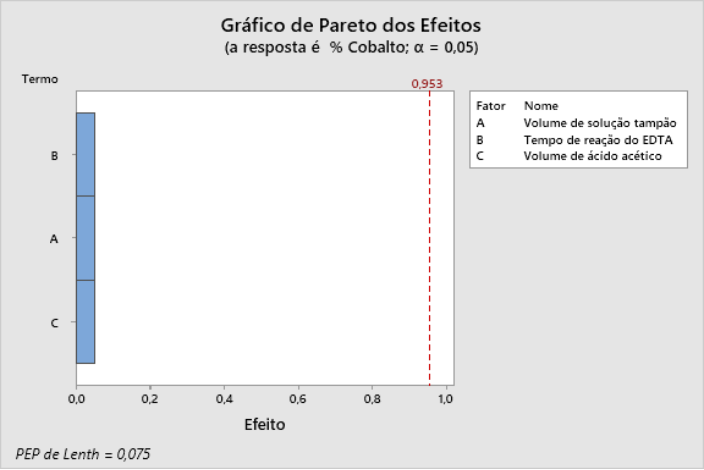


Figura 19 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (3 efeitos)

O gráfico demonstra que nenhuma variável é estatisticamente significativa, o que permite concluir que mais nenhuma outra variável estudada afeta o método. Com isto, para análises futuras, os operadores terão de se certificar que os sais de cobalto estão completamente dissolvidos na solução de ácido acético e medir 50 mL da solução de EDTA (0,05 M) rigorosamente.

4.3.2 Determinação de óxido de zinco

Para este estudo, numa fase inicial, foram considerados os seguintes fatores: secagem prévia da amostra, concentração de HCl (M), neutralização incompleta ou em excesso, volume de trietanolamina (mL) e volume de solução aquosa de amoníaco (mL). Cada um dos fatores foi estudado para dois níveis e a resposta de interesse dos testes foi o teor de óxido de zinco obtida. A Tabela 22 do Anexo F apresenta os níveis escolhidos para análise e o *layout* experimental obtido com recurso ao *software* Minitab. Tal como no estudo da metodologia do teor de cobalto, foi analisado um gráfico de Pareto dos efeitos padronizados de forma a determinar a magnitude e a importância dos parâmetros (Figura 20).

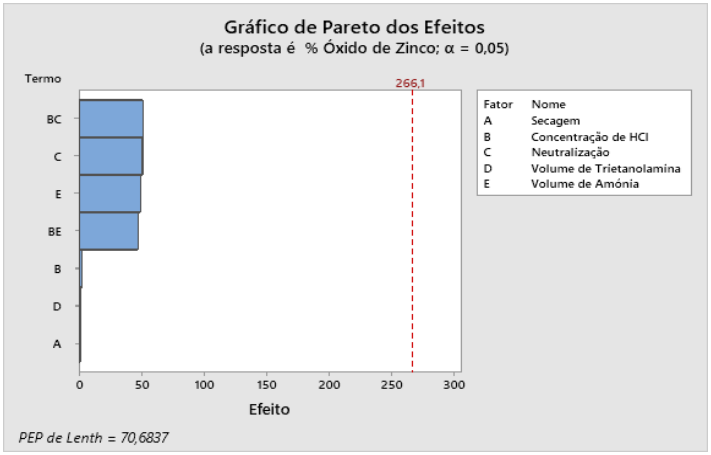


Figura 20 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (5 efeitos)

Uma vez que, para este desenho fatorial, a margem de erro é de 266 pode-se concluir que o teste não é conclusivo por apresentar demasiadas interferências simultâneas.

No momento da realização do teste referido, foi visível a incompleta dissolução da amostra nos ensaios que requeriam HCl 1:10 (v/v). Por esta razão, e de forma a ser possível analisar outras possíveis variáveis, recorreu-se de novo a um *design* fatorial mantendo constante a variável de concentração de HCl 1:1 (v/v). A Tabela 23 do Anexo F ilustra os quatro parâmetros em estudo bem como os níveis escolhidos para análise e o novo *layout* experimental e na Figura 21 é possível ver o novo diagrama de Pareto.

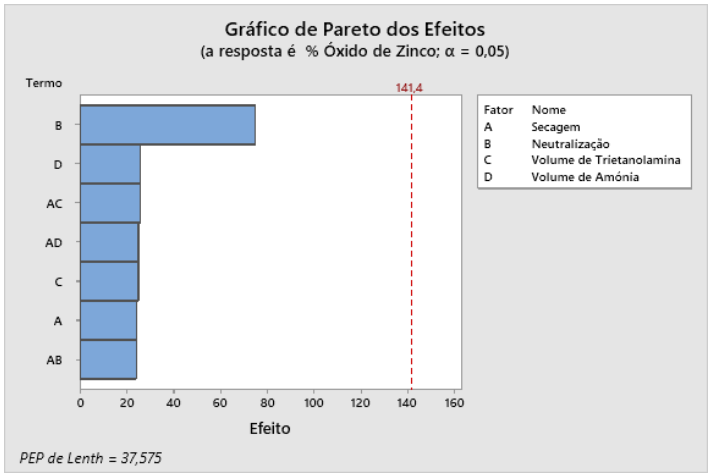


Figura 21 – Gráfico de Pareto para os fatores estudados (4 efeitos)

A margem de erro manteve-se muito alta, o que indica uma vez mais que o teste não é conclusivo. Estas interferências devem-se as variações de pH demasiado grandes entre as experiências, causadas pela variável de neutralização e pelo volume da solução aquosa de amoníaco utilizado. De facto, nos testes onde se ultrapassou o ponto final da neutralização verificou-se a existência de uma precipitação visível dos iões de zinco e, por isso, posteriormente, não ocorreu a complexação dos mesmos com as moléculas desprotonadas de EDTA. Nos testes onde a solução foi mantida ácida (quando a neutralização é incompleta e

apenas se coloca 2 mL da solução aquosa 23de amoníaco), a complexação também não ocorre da forma correta uma vez que, os iões H^+ competem com os iões metálicos para formar ligações do EDTA (Eq. 2) (Husain, 2007). Por último, quando se colocou um excesso de solução de amoníaco, mesmo quando a neutralização anterior é incompleta, o excesso dos iões hidróxido provoca, da mesma forma, a precipitação dos iões de zinco. Por esta razão, optou-se por realizar outro tipo de experiências, onde foram analisadas as variáveis de forma individual. Em primeiro lugar, foi analisada a variável de secagem prévia da amostra e os resultados estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 – Estudo do passo de secagem prévia da amostra na determinação do teor de óxido de zinco

Secagem	% Teor ZnO	% Teor ZnO de referência
Sim	99,4	99,5 (99,3-99,7)
	99,5	
Não	99,7	
	99,3	
Média ± Desvio-padrão	**99,5±0,2**	

Os resultados obtidos apresentam um coeficiente de variação de 0,2%, o que indica que a variável em estudo não afeta o método. Com isto, verifica-se que a humidade presente na amostra não é suficiente para causar interferências significativas.

Posteriormente, analisou-se o volume de trietanolamina em três níveis diferentes com o objetivo de analisar a influência respetiva. Os resultados estão sumariados na Tabela 12.

Tabela 12 - Estudo do efeito do volume de trietanolamina na determinação do teor de óxido de zinco

Volume de trietanolamina (mL)	% Teor ZnO	% Teor ZnO de referência
0	99,4	99,5 (99,3-99,7)
5	99,7	
10	97,7	
Média ± Desvio-padrão	**98,9±1,1**	

Os resultados obtidos apresentam um coeficiente de variação de 1,1 %. Apesar de os resultados obtidos apresentarem um coeficiente de variação baixo, é possível verificar que quando se coloca 10 mL do reagente em estudo existe uma diminuição do teor de óxido de zinco obtido. Esta observação pode ser justificada pela subida do pH da solução e pela precipitação de alguns iões de zinco por reação com os iões hidróxido. Desta forma, é possível concluir que o ensaio não é influenciado pela ausência deste composto orgânico, o que pode indicar a não presença de iões de ferro na amostra.

4.4 Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a determinação do teor de óxido de zinco e cobalto por ICP-OES

Decidiu-se desenvolver uma metodologia alternativa baseada num método instrumental, de forma, a comparar resultados finais e concluir sobre possíveis alternativas ao método implemento na unidade industrial. Esta técnica permite efetuar a determinação de vários elementos em simultâneo num período de tempo relativamente curto, nomeadamente, os iões metálicos em estudo.

4.4.1 Validação da metodologia analítica

O método desenvolvido foi validado através da avaliação da gama de linearidade, coeficiente de determinação (R^2), limites de quantificação (LOQ) e de deteção (LOD), exatidão e precisão. Os parâmetros que comprovaram a adequabilidade da reta estão apresentados na Tabela 24 do Anexo G.

Para a determinação do teor de cobalto, a reta apresenta um comportamento linear (R^2=0,999) no intervalo de 100 a 2000 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Figura 20 do Anexo G). O LOD e o LOQ obtidos pelas equações 19 e 20 apresentadas no Anexo G, conduziram a valores de 57 e 189 $\mu g \cdot L^{-1}$. Para a avaliação da precisão e da exatidão, foram testadas usando amostras de neodecanoato de cobalto e boro de referência, provenientes do laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha). A exatidão foi avaliada pelo erro relativo entre a determinação efetuada no laboratório e o valor teórico (três réplicas realizadas). Já a precisão do método foi estudada a partir do coeficiente de variação (%CV) destes mesmos três ensaios (Tabela 13).

Tabela 13 – Avaliação da precisão e da exatidão da determinação de teor de cobalto na presença de boro utilizando o ICP-OES

Ensaio	% Teor Co de referência	% Teor Co obtido	% Erro relativo
1	22,5 (21,5-23,5)	20,8	6,2
2		21,2	7,6
3		21,1	5,8
	Média ± Desvio-padrão	**21,0±0,2**	**6,5±0,9**

Os resultados apresentados na Tabela 13 são considerados satisfatórios em relação à precisão, uma vez que apresenta um coeficiente de variação de 1,0%. Já em relação à exatidão, os resultados apresentam um erro relativo de médio de 6,5% e não se encontram dentro do intervalo de referência pretendido para que o material ser aprovado.

É importante referir que o teor de cobalto no material de referência recebido foi também ele determinado pelo laboratório central da Continental usando uma metodologia baseada em volumetria de complexação. Este facto pode ajudar a explicar as diferenças encontradas e, por essa razão, seria necessário efetuar mais testes antes de rejeitar este método.

Para a determinação do teor de óxido de zinco, traçou-se uma reta na mesma gama de concentrações (100 – 2000 $\mu g \cdot L^{-1}$), que também apresentou um comportamento linear (R=0,999) (Figura 21 do Anexo G). Para este caso, o LOD e o LOQ foram iguais a 54 $\mu g \cdot L^{-1}$ e 179 $\mu g \cdot L^{-1}$, respetivamente. Os parâmetros que comprovaram a adequabilidade da reta estão apresentados na Tabela 25 do Anexo G.

Para a avaliação da precisão e da exatidão foram também testadas amostras de óxido de zinco recebidas do laboratório central da Continental (Hannover, Alemanha), usando um procedimento semelhante ao descrito anteriormente (Tabela 14).

Tabela 14 - Avaliação da precisão e da exatidão da determinação do teor de óxido de zinco utilizando o ICP-OES

Ensaio	% Teor ZnO de referência	% Teor Zn obtido	% Erro relativo
1	99,5 (99,3-99,7)	99,2	0,3
2		99,6	0,1
3		99,4	0,1
	Média ± Desvio-padrão	**99,4±0,2**	**0,2±0,1**

A partir dos resultados apresentados na Tabela 13, é possível afirmar que a metodologia proposta é precisa, uma vez que, apresenta um coeficiente de variação foi de 0,2% um valor baixo e muito inferior a 10%. Dado que, o teor de zinco obtido se encontra dentro do intervalo de referência e a exatidão, expressa pelo erro relativo médio, ser de 0,2%, pode se considerar os resultados satisfatórios.

Apesar da precisão obtida para ambas as metodologias implementadas para ambos os iões metálicos em estudo ser considerada adequada, a exatidão calculada para a determinação do teor de cobalto com recurso ao método instrumental é mais baixa do que no método clássico. Este fator pode estar relacionado com a existência de interferências, sendo importante estudar a análise a outros comprimentos de onda antes de se rejeitar o método. Avaliando as vantagens e desvantagens, apesar da técnica instrumental ser conhecida como mais robusta, o investimento que seria necessário efetuar para a obtenção do equipamento e para a especialização de operadores não seria compensatório.

4.4.2 Aplicação a amostras reais

De forma a aplicar o método referido, foram analisadas amostras de lotes recebidos durante o primeiro semestre de 2019. Foram também analisados os teores de boro no neodecanoato de cobalto e de ferro no óxido de zinco. Os resultados estão sumariados nas Tabelas 15 e 16, respetivamente.

Para a determinação do teor de boro, a reta também apresenta ser adequada ao estudo. Desta forma, apresenta um comportamento linear (R=0,999) no intervalo de 100 a 2000 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Figura

22 do Anexo G). Por sua vez, O LOD e o LOQ obtidos pelas equações 19 e 20 do anexo G conduziram a valores de 49 e 162 $\mu g \cdot L^{-1}$. Os parâmetros que comprovaram a adequabilidade da reta estão apresentados na Tabela 26 do Anexo G.

Tabela 15 – Teor de cobalto e boro em amostras reais de neodecanoato de cobalto e boro

Composto	% Teor obtido 1	% Teor obtido 2	% Teor obtido 3	% Teor obtido 4	% Teor obtido 5
Co	22,6	22,4	21,5	22,9	22,2
B	0,50	0,50	0,40	0,40	0,60

O teor de cobalto determinado tem um valor médio de 22,3±0,5% (m/m) com um coeficiente de variação de 2,4%, o que confirma que o material usado cumpre as especificações necessárias. O boro foi encontrado em 0,50±0,07% (m/m), com um coeficiente de variação de 13,6%. Apesar de não ser conhecido um teor mínimo necessário para este elemento, é interessante verificar a sua presença na amostra, ainda que em baixas quantidades, uma vez que é um composto essencial para uma boa adesão entre a borracha e as cordas de aço presentes na cinta metálica que compõe o pneu.

Para a determinação do teor de ferro, a reta apresenta um comportamento linear (R=0,999) no intervalo de 100 a 2000 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Figura 23 do Anexo G). Por sua vez, O LOD e o LOQ obtidos conduziram a valores de 41 e 138 $\mu g \cdot L^{-1}$. Os parâmetros que comprovaram a adequabilidade da reta estão apresentados na Tabela 27 do Anexo G.

Tabela 16 – Teor de óxido de zinco em amostras reais

Composto	% Teor obtido 1	% Teor obtido 2	% Teor obtido 3	% Teor obtido 4	% Teor obtido 5
ZnO	99,2	99,1	99,6	100	100

O teor de óxido de zinco determinado tem um valor médio de 99,6±0,4% (m/m) com um coeficiente de variação de 0,4% o que confirma que o material usado cumpre as especificações necessária. Pelo método descrito, não foi detetado o ião de ferro na amostra em estudo. Este resultado é concordante com o resultado obtido com a análise da influência da trietanolamina realizada anteriormente, que indica que o ensaio não é afetado pela não adição do mesmo composto orgânico.

5 Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo principal o desenvolvimento de dois métodos analíticos, com recurso a titulações complexométricas, que permitissem determinar o teor de óxido zinco e de cobalto na presença de boro em matérias-primas da indústria do pneu. Foram seguidas linhas gerais sugeridas pelo laboratório central da Continental AG.

Para a implementação destes métodos, foi necessário identificar as várias fontes de erro, com auxílio de um *design* fatorial fracionado (2^{k-p}) obtido pelo *software* Minitab, e determinar a adequabilidade do sistema de medição, recorrendo à ferramenta de análise do sistema de medição (MSA), através do estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R). Ainda foi desenvolvida uma metodologia alternativa para a determinação do teor de óxido de zinco e cobalto por ICP-OES, de forma, a comparar resultados finais e concluir sobre possíveis alternativas ao método implementado na unidade industrial.

As metodologias propostas inicialmente foram validadas a partir da obtenção da precisão (coeficiente de variação inferior a 10%) e exatidão (expressa pelo erro relativo médio). Contudo, para a determinação do teor de óxido de zinco verificou-se a necessidade de efetuar algumas considerações posteriores, uma vez que, uma das etapas propostas poderia constituir uma fonte de erro. Desta forma, foram encontradas condições ótimas usando uma concentração da solução de ácido clorídrico, usada no processo de digestão da amostra, inferior (0,5 M em vez de 6 M). Foi verificado que a amostra é completamente digerida e o volume de neutralizante usado posteriormente é substancialmente reduzido (cerca de 92%).

A partir da análise do sistema de medição , foi aceite a metodologia proposta para a determinação do teor de cobalto na presença de boro, indicando que o sistema de medição implementado é indicado para o processo. O número de categorias distintas (ndc) obtido foi igual a 1, estando por isso fora do previsto para que o sistema de medição pudesse ser aceite. Contudo, este valor pode ser justificado pelo facto de as dez amostras em estudo serem retiradas do mesmo lote de fornecedor e, por isso, não ser possível distinguir gamas de valores diferentes. O valor de R&R calculado foi superior a 10% e, por isso, o estudo deveria ser submetido a uma análise suplementar, permitindo concluir se este devia ou não ser aprovado. O sistema de análise foi aceite uma vez que a variação foi justificada pelo facto de não ser possível utilizar a mesma amostra para as repetições e, por isso, não ser possível justificar a variação sentida no fator de repetibilidade ao equipamento.

Para a determinação do teor de cobalto na presença de boro, foi possível identificar como principais componentes de variação o volume de EDTA e a incorreta dissolução da amostra. Para a determinação do teor do óxido de zinco, foi possível concluir que os principais

componentes de variação são todas aquelas capazes de afetar o pH da solução (como o volume do neutralizante ou da solução aquosa de amoníaco).

A metodologia alternativa implementada com recurso ao ICP-OES para a determinação de óxido de zinco e cobalto foi também ela validada através da obtenção da gama de linearidade (100-2000 $\mu g \cdot L^{-1}$), limites de deteção e quantificação baixos e elevada precisão (coeficientes de variação inferiores a 10%). Para a determinação do teor de óxido de zinco obteve-se uma boa exatidão, contudo, para a determinação do cobalto verificou-se um erro relativo médio de 6,5±0,9%. Tal desvio pode ser justificado pelo facto de este valor ter sido calculado a partir de um valor de referência obtido usando uma metodologia baseada em volumetria de complexação. Por outro lado, é também possível que o comprimento de onda escolhido para a determinação deste elemento não tenha sido o ideal, podendo estar os resultados afetados por possíveis interferentes. Por esta razão, seria necessário efetuar mais testes antes de rejeitar este método.

Analisando ambos os tipos de metodologias estudadas (clássicas *vs.* Instrumentais), verifica-se que os resultados obtidos são semelhantes. Desta forma, o investimento que seria necessário efetuar para a obtenção do equipamento de ICP-OES e para a especialização de operadores não seria compensatório.

Os métodos implementados vão ser úteis, uma vez que vão permitir que a empresa passe a realizar os ensaios de controlo de qualidade das matérias-primas nas próprias instalações, em vez de enviar amostras para análise em outros laboratórios do grupo. A empresa ao realizar os respetivos testes de controlo nas próprias instalações, reduz todos os custos associados ao envio e permite a implementação de planos de ação face a não conformidades, de uma forma mais rápida e eficaz.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver dois métodos analíticos, com recurso a titulações complexométricas, que permitissem determinar o teor de zinco e de cobalto na presença de boro em matérias-primas da indústria do pneu. Neste projeto também foi proposto a identificação dos vários componentes de variação, a partir de um *design* fatorial fracionado, e determinar a adequabilidade do sistema de medição, recorrendo ao estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R).

O objetivo principal estipulado foi cumprido, tendo sido implementadas duas metodologias que permitem determinar o teor de óxido de zinco e o teor de cobalto na presença de boro. Foram também avaliados e identificados todos os componentes de variação das respetivas metodologias. Relativamente à análise do sistema de medição, foi apenas realizada para um dos métodos (determinação do teor de cobalto na presença de boro) por questões de tempo, sendo que é recomendável a realização do mesmo estudo para a metodologia para a determinação do teor de óxido de zinco, de forma poder ser concluído o estudo. Foi ainda implementado uma metodologia alternativa por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente, de forma a ser possível comparar metodologias clássicas com metodologias instrumentais.

Durante os cinco meses passados no laboratório de qualidade da Continental Mabor, e tendo por base a aprendizagem do funcionamento de um laboratório de controlo de qualidade, foi ainda possível aprender e realizar diversos ensaios relacionados com o controlo de qualidade de materiais em processamento e de matérias-primas (e.g. análise da viscosidade da borracha natural, testes de alongamento da borracha vulcanizada, análises reométricas da borracha em verde, etc)

6.2 Apreciação Final

A realização da presente dissertação em ambiente empresarial, permitiu o desenvolvimento de várias competências transversais, como a gestão de tempo e trabalho em equipa, uma vez que o presente projeto foi integrado num laboratório com uma equipa composta por sete pessoas. Foi necessário compreender e entrar a dinâmica de uma fábrica com grandes dimensões, o que permitiu conhecer uma realidade totalmente diferente da proporcionada num ambiente académico.

7 Referências

Afia (2018) *Continental Mabor: Leia a entrevista de Pedro Carreira, Presidente do Conselho de Administração* Disponível em: https://afia.pt/continental-mabor-leia-a-entrevista-de-pedro-carreira-presidente-do-conselho-de-administracao/(Acedido: 30 de Março de 2019).

Antony, J. (2003) 'Introduction to industrial experimentation', em *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. 1º ed. Elsevier Science, 1–5.

Arayapranee W. (2012) 'Rubber Abrasion Resistance' em *Abrasion Resistance of Materials*. InTech, 147-166.

Automonitor (2016) *Continental investe cerca de 50 milhões na sua fábrica portuguesa*. Disponível em: https://automonitor.pt/2016/06/30/novidades/noticias/continental-investe-cerca-de-50-milhoes-na-sua-fabrica-portuguesa/ (Acedido: 24 de Março de 2019).

Bower, K. M. (2013) *Design of Experiments (DOE)*. Disponível em: https://asq.org/quality-resources/design-of-experiments (Acedido: 6 de Junho de 2019).

Caetano, M. (2019) *Agentes de Vulcanização*. Disponível em: https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/agentes-de-vulcanizacao/(Acedido: 19 de Março de 2019).

Cámara-Martos, F. e Moreno-Rojas, R. (2016) Cobalt: Properties and Determination em *Encyclopedia of Food and Health* 166–171.

Carvalho, M. L. (2003) 9*th Symposium on Total Reflection X-Ray Analysis and Related Methods, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023–2060.

Chandra, A. K., Mukhopadhyay, R. e Bhowmick, A. K. (1997) 'The influence of the cation in organometallic boroacylate adhesion promoters on the adhesion between steel cord and skim rubber compound', *Journal of Adhesion, 60(1-4),* 1–93

ContiAcademic (2003) *Noções básicas de pneus para veículos de passageiros, Lousado, Portugal*.

Continental (2002) *Rubber compounds, Hannover, Alemanha, (2002)*.

Continental (2005) *Knowledge Document Curing, Hannover, Alemanha (2005)*.

Continental (2011) *Tread Compound Development*, Hannover, Alemanha, (2011).

Continental (2013) *Noções básicas - Materiais que constituem os pneus*, Lousado, Portugal (2013).

Continental (2015a) *Tire Construction PLT*, Hannover, Alemanha, (2015a).

Continental (2015b). *Tire Material Basics*, Hannover, Alemanha (2015b).

Continental AG (2015) *História* Disponível em: https://www.continental-corporation.com/pt-pt/empresa/história, (Acedido: 30 de Março de 2019).

Revista dos Pneus (2018) Continental é a marca preferida dos fabricantes de automóveis. Disponível em: https://www.revistadospneus.com/pt/index.php/pneus/pneus-empresas/item/3472-continental-e-a-marca-preferida-dos-fabricantes-de-automoveis (Acedido: 1 de Abril de 2019).

Coran, A. Y. (2013) '*Vulcanization*' em *The Science and Technology of Rubber*, Elsevier Science 337–381.

Down, M. Czubak, F. Gruska, G. Stahley, S. Benham, D. (2010) *Measurament Systems Analysis - Reference Manual*, 4th ed, Automotive Industry Action Group.

Engels, H. W. Weidenhaupt, H.J. Pieroth, M. Hofmann, Menting, W. K. Mergenhagen, Schmoll R. Uhrlandt, S. (2011) Chemicals and Additives, em *Ullmanns*.

Expresso (2018) Continental Mabor vende mais, mas lucra menos Disponível em: https://expresso.pt/economia/2018-05-10-Continental-Mabor-vende-mais-mas-lucra-menos (Acedido: 25 de março de 2019).

Fulton, W. S. (2005) 'Steel Tire Cord-Rubber Adhesion', *Rubber Chemistry and Technology*, 78(3), 426–457.

Fulton, W. S., Smith, G. C. e Titchener, K. J. (2004) Interfacial microanalysis of rubber-tyre-cord adhesion and the influence of cobalt, *Applied Surface Science*, 221(1–4), 69–86.

Gunst, R. F. e Mason, R. L. (2009) Fractional factorial design, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 1(2), 34–244.

Heideman, G., Datta, R. e Noordermeer, J. (2004) Activators in accelerated sulfur vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 77, 512–541.

Hofmann, W. (1989) *Rubber Technology Handbook*. Munich: Hanser Publishers.

Husain, A. (2007) Theoretical Basis of Analysis: Complexometric Titration, *Pharmaceutical Analysis*.

Ikeda, Y. (2001) Adhesion of rubber to metal, International Polymer Science and Technology, 28(4), 24–33.

Krull, U.J. Thompson, M. (2014) 'Analytical chemistry', *Journal of the Chemical Society,* 126, 543-579,

Lenth, R. V. (2014) Lenth's Method for the Analysis of Unreplicated Experiments, *Wiley StatsRef: Statistics Reference Online*.

Lindenmuth, B. E. (2006) 'An Overview of Tire Technology', em *The Pneumatic Tire*, 4–7.

Mabor. *Sobre a Mabor*. Disponível em: https://www.mabor.pt/ligeiros/the-brand (Acedido: 30 de Março de 2019).

Minitab. *Factorial and fractional factorial designs*. Disponível em: https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/factorial-and-screening-designs/factorial-and-fractional-factorial-designs/ (Acedido: 15 de Junho de 2019).

Van Ooij, W. J. (2001) 'Rubber–Brass Bonding', em *Handbook Of Rubber Bonding*, (2001), 163–195.

Pröfrock, D. e Prange, A. (2012) Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: A review of challenges, solutions, and trends, *Applied Spectroscopy*, 66(8).

Pysklo, L. W. Parasiewicz e L.Slusarski *(2007)* Study on reduction of zinc oxide level in rubber compounds, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 60(10).

Rodgers, B. e Waddell, W. (2005) 'The Science of Rubber Compounding' em *The Science and Technology of Rubber*. Elsevier Science, 401–471.

Rodgers, B. e Waddell, W. (2003) 'Tire Engineering' em *The Science and Technology of Rubber*, Elsevier Science, 653–695.

Rodgers, B. Tallury, S. e Klingensmith, W. (2011) *Rubber Compounding*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Rubberpedia. (2001) *Introdução aos Polímeros, Elastómeros e Borrachas*, Disponível em: http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php (Acedido: 1 de abril de 2019).

Rushing, H. Karl, A. Wisnowski, J. (2003) Design and Analysis of Experiments by Douglas Montgomery.

Spelzhaus, S. (2015) *Cobalt content in presence of boro*. Hannover.

Spelzhaus, S. (2018) *Zinc oxide content*. Hannover

Tyner, T. e Francis, J. (2007) 'Classical Methods of Analysis' em *ACS Reagent Chemicals, ACS Publications*.

Walker, J. (2017) Elastomer Engineering Guide», *James Walker*. Disponível em: https://www.jameswalker.biz/de/pdf_docs/148-elastomer-engineering-guide (Acedido: 23 de março de 2019).

Wang, T. (2010) Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Analytical Instrumentation Handbook*, 57–74.

Anexo A - Modo de operação do plasma acoplado indutivamente

O ICP opera utilizando um plasma de gases nobres, como o árgon, no qual ocorre a vaporização, a atomização, excitação e ionização final dos constituintes da amostra a serem analisados. A técnica é baseada na emissão espontânea de fotões de átomos e iões que foram previamente excitados por uma descarga de radiofrequência (Pröfrock e Prange, 2012) .

As amostras que já se encontram previamente no estado líquido ou gasoso podem ser inseridas diretamente no instrumento. Por sua vez, as amostras em estado sólido normalmente requerem uma extração ou uma digestão, de forma a que os analitos presentes estejam em solução no momento da análise. Posteriormente, a solução é convertida num aerossol dentro de uma camara de nebulização que é direcionado para a tocha de quartzo pelo fluxo de árgon. De forma a evitar o desacoplamento do plasma de árgon, é necessário evitar que as gotas maiores do aerossol, anteriormente produzido, entrem em contacto com o mesmo com o auxílio de uma câmara de nebulização. Desta forma, o aerossol colide com as paredes da câmara de nebulização e apenas as gotas menores continuam no plasma. Depois do aerossol passar pela câmara de nebulização segue para a tocha, que mantem uma temperatura de aproximadamente 727 ºC para que, o aerossol seja rapidamente vaporizado. No equipamento usado, a tocha tem uma configuração dupla, que consiste numa combinação dos dois modos básicos de visualização: axial e radial. Este sistema de visão dupla permite otimizar a configuração apropriada consoante a matriz em estudo, sem o uso de sistemas diferentes. Desta forma, os elementos em estudo são libertados como átomos livres em estado gasoso e, de seguida, é libertada energia suficiente para converter os átomos a iões e, subsequentemente, promover os iões ao seu estado excitado, através de uma bobina de indução cuja fonte de energia é um gerador de radiofrequências. Estes iões podem retornar ao seu estado fundamental por emissão de um fotão com energia associada característica, e assim comprimento de onda associado pode ser usado para identificar os elementos de origem. Ainda é importante referir que, o número de fotões libertados é diretamente proporcional à concentração do elemento de origem na amostra (Wang, 2010). O sistema associado ao ICP-OES é relativamente simples. Os fotões emitidos pelo ICP são recolhidos por um espelho côncavo e é formada uma imagem na abertura de entrada do sistema de seleção do comprimento de onda (e.g. monocromador). O comprimento de onda específico que sai do monocromador é convertido num sinal elétrico. Por sua vez, este sinal é amplificado e processado pelos componentes eletrónicos do detetor para, finalmente, ser apresentado e armazenado por um computador pessoal (Wang, 2010).

Anexo B - Valores associados à distribuição da variação das médias

Distribuição bastante usada como ferramenta estatística no controlo de qualidade, onde as colunas representam o tamanho do grupo em estudo e as linhas o número de subgrupos.

Tabela 17 – Tabela da distribuição da variação das médias

Number of Subgroups (g)	Subgroup Size (*m*) 2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	1.0 1.41421	2.0 1.91155	2.9 2.23887	3.8 2.48124	4.7 2.67253	5.5 2.82981	6.3 2.96288	7.0 3.07794	7.7 3.17905	8.3 3.26909	9.0 3.35016	9.6 3.42378	10.2 3.49116	10.8 3.55333	11.3 3.61071	11.9 3.66422	12.4 3.71424	12.9 3.76118	13.4 3.80537
2	1.9 1.27931	3.8 1.80538	5.7 2.15069	7.5 2.40484	9.2 2.60438	10.8 2.76779	12.3 2.90562	13.8 3.02446	15.1 3.12869	16.5 3.22134	17.8 3.30463	19.0 3.38017	20.2 3.44922	21.3 3.51287	22.4 3.57156	23.5 3.62625	24.5 3.67734	25.5 3.72524	26.5 3.77032
3	2.8 1.23105	5.7 1.76858	8.4 2.12049	11.1 2.37883	13.6 2.58127	16.0 2.74681	18.3 2.88628	20.5 3.00643	22.6 3.11173	24.6 3.20526	26.5 3.28931	28.4 3.36550	30.1 3.43512	31.9 3.49927	33.5 3.55842	35.1 3.61351	36.7 3.66495	38.2 3.71319	39.7 3.75857
4	3.7 1.20621	7.5 1.74989	11.2 2.10522	14.7 2.36571	18.1 2.56964	21.3 2.73626	24.4 2.87656	27.3 2.99737	30.1 3.10321	32.7 3.19720	35.3 3.28163	37.7 3.35815	40.1 3.42805	42.4 3.49246	44.6 3.55183	46.7 3.60712	48.8 3.65875	50.8 3.70715	52.8 3.75268
5	4.6 1.19105	9.3 1.73857	13.9 2.09601	18.4 2.35781	22.6 2.56263	26.6 2.72991	30.4 2.87071	34.0 2.99192	37.5 3.09808	40.8 3.19235	44.0 3.27701	47.1 3.35372	50.1 3.42381	52.9 3.48836	55.7 3.54787	58.4 3.60328	61.0 3.65502	63.5 3.70352	65.9 3.74914
6	5.5 1.18083	11.1 1.73099	16.7 2.08985	22.0 2.35253	27.0 2.55795	31.8 2.72567	36.4 2.86680	40.8 2.98829	45.0 3.09467	49.0 3.18911	52.8 3.27392	56.5 3.35077	60.1 3.42097	63.5 3.48563	66.8 3.54522	70.0 3.60072	73.1 3.65253	76.1 3.70109	79.1 3.74678
7	6.4 1.17348	12.9 1.72555	19.4 2.08543	25.6 2.34875	31.5 2.55460	37.1 2.72263	42.5 2.86401	47.6 2.98568	52.4 3.09222	57.1 3.18679	61.6 3.27172	65.9 3.34866	70.0 3.41894	74.0 3.48368	77.9 3.54333	81.6 3.59888	85.3 3.65075	88.8 3.69936	92.2 3.74509
8	7.2 1.16794	14.8 1.72147	22.1 2.08212	29.2 2.34591	36.0 2.55208	42.4 2.72036	48.5 2.86192	54.3 2.98373	59.9 3.09039	65.2 3.18506	70.3 3.27006	75.2 3.34708	80.0 3.41742	84.6 3.48221	89.0 3.54192	93.3 3.59751	97.4 3.64941	101.4 3.69806	105.3 3.74382
9	8.1 1.16361	16.6 1.71828	24.9 2.07953	32.9 2.34370	40.4 2.55013	47.7 2.71858	54.5 2.86028	61.1 2.98221	67.3 3.08896	73.3 3.18370	79.1 3.26878	84.6 3.34585	90.0 3.41624	95.1 3.48107	100.1 3.54081	104.9 3.59644	109.5 3.64838	114.1 3.69705	118.5 3.74284
10	9.0 1.16014	18.4 1.71573	27.6 2.07746	36.5 2.34192	44.9 2.54856	52.9 2.71717	60.6 2.85898	67.8 2.98100	74.8 3.08781	81.5 3.18262	87.9 3.26775	94.0 3.34486	99.9 3.41529	105.6 3.48016	111.2 3.53993	116.5 3.59559	121.7 3.64755	126.7 3.69625	131.6 3.74205
11	9.9 1.15729	20.2 1.71363	30.4 2.07577	40.1 2.34048	49.4 2.54728	58.2 2.71600	66.6 2.85791	74.6 2.98000	82.2 3.08688	89.6 3.18174	96.6 3.26690	103.4 3.34406	109.9 3.41452	116.2 3.47941	122.3 3.53921	128.1 3.59489	133.8 3.64687	139.4 3.69558	144.7 3.74141
12	10.7 1.15490	22.0 1.71189	33.1 2.07436	43.7 2.33927	53.8 2.54621	63.5 2.71504	72.6 2.85702	81.3 2.97917	89.7 3.08610	97.7 3.18100	105.4 3.26620	112.7 3.34339	119.9 3.41387	126.7 3.47879	133.3 3.53861	139.8 3.59430	146.0 3.64630	152.0 3.69503	157.9 3.74087
13	11.6 1.15289	23.8 1.71041	35.8 2.07316	47.3 2.33824	58.3 2.54530	68.7 2.71422	78.6 2.85627	88.1 2.97847	97.1 3.08544	105.8 3.18037	114.1 3.26561	122.1 3.34282	129.8 3.41333	137.3 3.47826	144.4 3.53810	151.4 3.59381	158.1 3.64582	164.7 3.69457	171.0 3.74041
14	12.5 1.15115	25.7 1.70914	38.6 2.07213	51.0 2.33737	62.8 2.54452	74.0 2.71351	84.7 2.85562	94.9 2.97787	104.6 3.08487	113.9 3.17984	122.9 3.26510	131.5 3.34233	139.8 3.41286	147.8 3.47781	155.5 3.53766	163.0 3.59339	170.3 3.64541	177.3 3.69417	184.2 3.74002
15	13.4 1.14965	27.5 1.70804	41.3 2.07125	54.6 2.33661	67.2 2.54385	79.3 2.71290	90.7 2.85506	101.6 2.97735	112.1 3.08438	122.1 3.17938	131.7 3.26465	140.9 3.34191	149.8 3.41245	158.3 3.47742	166.6 3.53728	174.6 3.59302	182.4 3.64505	190.0 3.69382	197.3 3.73969
16	14.3 1.14833	29.3 1.70708	44.1 2.07047	58.2 2.33594	71.7 2.54326	84.5 2.71237	96.7 2.85457	108.4 2.97689	119.5 3.08395	130.2 3.17897	140.4 3.26427	150.2 3.34154	159.7 3.41210	168.9 3.47707	177.7 3.53695	186.3 3.59270	194.6 3.64474	202.6 3.69351	210.4 3.73939
17	15.1 1.14717	31.1 1.70623	46.8 2.06978	61.8 2.33535	76.2 2.54274	89.8 2.71190	102.8 2.85413	115.1 2.97649	127.0 3.08358	138.3 3.17861	149.2 3.26393	159.6 3.34121	169.7 3.41178	179.4 3.47677	188.8 3.53666	197.9 3.59242	206.7 3.64447	215.2 3.69325	223.6 3.73913
18	16.0 1.14613	32.9 1.70547	49.5 2.06917	65.5 2.33483	80.6 2.54228	95.1 2.71148	108.8 2.85375	121.9 2.97613	134.4 3.08324	146.4 3.17829	157.9 3.26362	169.0 3.34092	179.7 3.41150	190.0 3.47650	199.9 3.53640	209.5 3.59216	218.8 3.64422	227.9 3.69301	236.7 3.73890
19	16.9 1.14520	34.7 1.70480	52.3 2.06862	69.1 2.33436	85.1 2.54187	100.3 2.71111	114.8 2.85341	128.7 2.97581	141.9 3.08294	154.5 3.17801	166.7 3.26335	178.4 3.34066	189.6 3.41125	200.5 3.47626	211.0 3.53617	221.1 3.59194	231.0 3.64400	240.5 3.69280	249.8 3.73869
20	17.8 1.14437	36.5 1.70419	55.0 2.06813	72.7 2.33394	89.6 2.54149	105.6 2.71077	120.9 2.85310	135.4 2.97552	149.3 3.08267	162.7 3.17775	175.5 3.26311	187.8 3.34042	199.6 3.41103	211.0 3.47605	222.1 3.53596	232.8 3.59174	243.1 3.64380	253.2 3.69260	263.0 3.73850
d_2	1.12838	1.69257	2.05875	2.32593	2.53441	2.70436	2.8472	2.97003	3.07751	3.17287	3.25846	3.33598	3.40676	3.47193	3.53198	3.58788	3.64006	3.68896	3.735
cd	0.876	1.815	2.7378	3.623	4.4658	5.2673	6.0305	6.7582	7.4539	8.1207	8.7602	9.3751	9.9679	10.5396	11.0913	11.6259	12.144	12.6468	13.1362

A primeira linha de cada célula mostra os graus de liberdade e a segunda linha de cada célula apresenta D2*. D2 (apresentado na final da tabela) é o valor infinito de D2*.

Anexo C - Métodos para avaliar a significância dos efeitos num *design* fatorial

Como já foi referido anteriormente, um DoE é uma ferramenta muito utilizada por várias unidades industriais para aumentar o *knowhow* dos processos. O design optado para análise foi o fatorial, que significa estimar os efeitos dos fatores e os efeitos das respetivas interações entre eles com igual precisão. É possível avaliar a significância dos efeitos sobre uma resposta através de um *design* fatorial completo ou faccionado.

Um *design* fatorial completo é um teste o no qual se mede o efeito nas respostas de todas as combinações dos níveis de fatores. O *software* usado oferece dois tipos de *designs* fatoriais completos:

- *Design* fatoriais completos contendo apenas fatores de dois níveis.
- *Designs* fatoriais completos que contêm fatores com mais de dois níveis.

O número de ensaios necessários para um design fatorial completo de dois de níveis é 2×k, em que k é o número de fatores. Desta forma, com um grande número de fatores a avaliar, o número de ensaios necessário para fazer a respetiva análise aumenta rapidamente (Minitab, 2019).

Geralmente, não há tempo, recursos ou orçamento adequado para realizar um *design* fatorial completo. Desta forma, surge o *design* fatorial fracionado (2^{k-p}, p é a ordem de redução do fatorial completo), em que se realiza apenas uma fração dos ensaios necessários no *design* fatorial completo e, por isso, são uma boa opção quando o número de fatores é demasiado grande (Gunst e Mason, 2009). Este assume que alguns dos efeitos principais e algumas das interações entre efeitos provocadas por dois fatores são confundidos e não podem ser separados (Minitab, 2019). A resolução do *design* descreve até que ponto os efeitos num *design* fatorial fracionado são confundidos com outros efeitos. Quando é executado este tipo de teste, um ou mais efeitos são confundidos. Testes de resolução III, IV e V são os mais comuns.

1. Resolução III - Nenhum efeito principal é confundido com qualquer outro efeito principal, mas os efeitos principais são confundidos com interações de dois fatores.
2. Resolução IV - Nenhum efeito principal é confundido com qualquer outro efeito principal ou interação com dois fatores, mas algumas interações com dois fatores são confundidas com outras interações de dois fatores, e os efeitos principais são confundidos com interações de três fatores.

3. Resolução V - Nenhum efeito principal ou interação de dois fatores é confundido com qualquer outro efeito principal ou com interações de dois fatores, mas as interações de dois fatores são confundidas com interações de três fatores, e os efeitos principais são confundidos com interações de quatro fatores.

Desta forma, se o interesse for apenas nos efeitos principais, pode-se utilizar a resolução III. Contudo, se for interessante estudar também algumas ou todas interações duplas deve-se utilizar a resolução IV ou V, respetivamente.

Anexo D - Parâmetros de avaliação do estudo R&R

A avaliação da Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R), deve ser efetuada cada aplicação do instrumento ou sistema de medição. Os estudos de R&R devem efetuados nas mesmas condições ambientais e pelos utilizadores usuais e são calculados com base no intervalo da tolerância do parâmetro. A Tabela 18 apresenta os limites de avaliação do estudo.

Tabela 18 – Parâmetros de avaliação do estudo R&R

% R&R	Decisão	Comentários
≤ 10%	Aceitável	Recomendado
>10 e ≤ 30%	Aceitável após análise	Identificar a variável que está a influenciar os resultados. A decisão deverá ser baseada na aplicação da medição, custos do sistema de medição, custos de reparação ou reprocessamento. A análise crítica deve ser mencionada no relatório
> 30%	Considerado inaceitável	Deverão ser desenvolvidas ações para melhorar o sistema de medição.

Anexo E - *Layout* obtidos para a análise dos componentes de variação na determinação do teor de cobalto na presença de boro

As Tabelas que se seguem apresentam os *layouts* obtidos no *software* Minitab, para a avaliação dos componentes de variação relativos ao método complexometrico para a determinação do teor de cobalto.

Tabela 19 – Layout experimental para análise de 6 fatores

Experiência	Tempo de reação do EDTA (min)	Arrefecimento	Dissolução	Volume de ácido acético (mL)	Volume de EDTA (mL)	Volume de solução tampão (mL)
1	0	Não	Sim	10	60	90
2	10	Não	Não	30	60	110
3	10	Sim	Sim	10	40	110
4	0	Sim	Não	30	40	90
5	0	Sim	Sim	30	60	110
6	0	Não	Não	10	40	110
7	10	Não	Sim	30	40	90
8	10	Sim	Não	10	60	90

Tabela 20 - Layout experimental para análise de 4 fatores

Experiência	Tempo de reação do EDTA (min)	Dissolução	Volume de ácido acético (mL)	Volume de solução tampão (mL)
1	5	Não	20	100
2	5	Sim	20	90
3	0	Não	20	90
4	0	Sim	30	90
5	5	Sim	30	100
6	0	Não	30	100
7	0	Sim	20	100
8	5	Não	30	90

Tabela 21 - Layout experimental para análise de 3 fatores

Experiência	Tempo de reação do EDTA (min)	Volume de ácido acético (mL)	Volume de solução tampão (mL)
1	0	20	100
2	0	30	90
3	5	30	100
4	5	20	90

Anexo F - *Layout* obtidos para a análise dos componentes de variação na determinação do teor óxido de zinco

As Tabelas que se seguem apresentam os *layouts* obtidos no *software* Minitab, para a avaliação dos componentes de variação relativos ao método complexometrico para a determinação do teor de óxido de zinco.

Tabela 22 - Layout experimental para análise de 5 fatores

Experiência	Secagem	Concentração de HCl (v/v)	Neutralização	Volume de trietanolamina (mL)	Volume de solução aquosa de amoníaco (mL)
1	Sim	1:1	Não	5	10
2	Sim	1:1	Em excesso	5	2
3	Sim	1:10	Não	0	10
4	Não	1:10	Não	5	2
5	Sim	1:10	Em excesso	0	2
6	Não	1:1	Em excesso	0	10
7	Não	1:10	Em excesso	5	10
8	Não	1:1	Não	0	2

Tabela 23 - Layout experimental para análise de 4 fatores

Experiência	Secagem	Neutralização	Volume de trietanolamina (mL)	Volume de solução aquosa de amoníaco (mL)
1	Não	Em excesso	5	10
2	Sim	Em excesso	0	10
3	Não	Não	5	2
4	Sim	Em excesso	5	2
5	Sim	Não	0	2
6	Não	Em excesso	0	2
7	Sim	Não	5	10
8	Não	Não	0	10

Anexo G - Retas de calibração obtidas para os diferentes componentes

O limite de deteção (LOD) é a concentração mínima a partir da qual é possível deduzir a presença do analito e é obtido pela Equação 19. Por sua vez, o limite de quantificação (LOQ) é a mais pequena concentração do analito que é possível medir, e é obtido pela Equação 20.

$$LOD = \frac{3 \times Sb}{a} \quad (19)$$

$$LOQ = \frac{10 \times Sb}{a} \quad (20)$$

Em que, a é o declive da reta e Sb é o desvio padrão relativo da ordenada da origem.

A Figura 20 apresenta a reta de calibração para a determinação do teor de cobalto e é obtida por uma regressão linear entre o sinal instrumental (variável dependente), expresso em $Ct \cdot s^{-1}$, e a concentração dos padrões previamente preparados (variável independente), expresso em $\mu g \cdot L^{-1}$. A Equação 21 apresenta a respetiva regressão linear obtida.

$$y = 0{,}95\,x + 35{,}75 \quad (21)$$

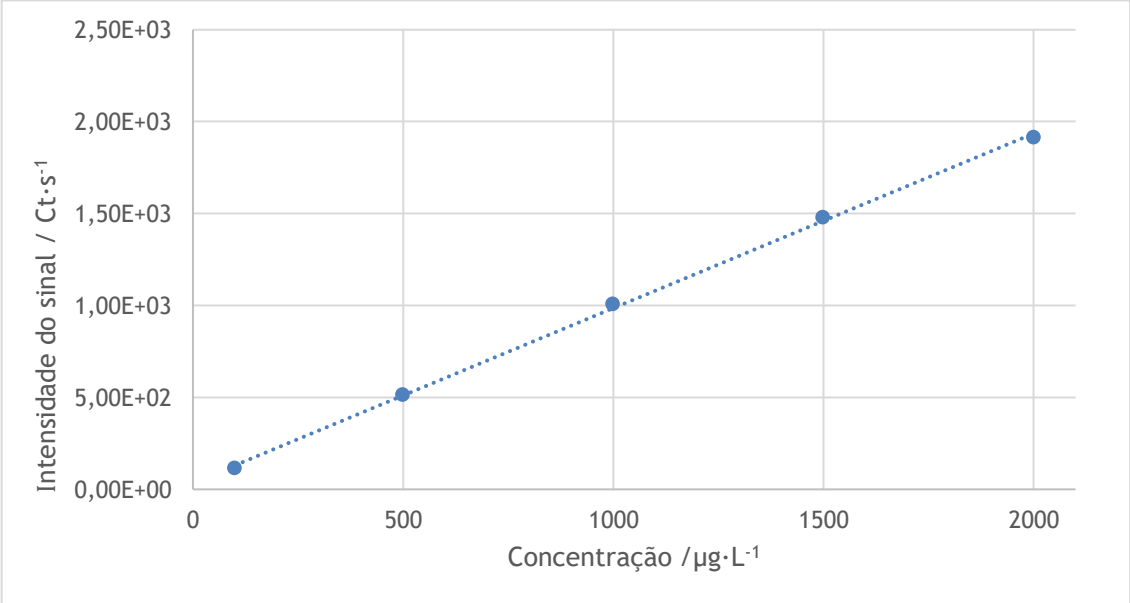


Figura 22 - Reta de calibração para a determinação do teor de cobalto

Como se pode verificar, a reta de calibração apresenta um bom intervalo de linearidade, diferindo de mais de 10 fatores na gama de concentrações.

Para se avaliar se a reta obtida é adequada para ser utilizada em análise, é necessário assegurar que, o desvio-padrão relativo do declive (razão entre o desvio-padrão do declive (Sa) e o declive), a ordenada na origem contiver a origem (b-Sb < 0 < b+Sb), e o coeficiente de correlação ser superior a 0,995. A Tabela 24 ilustra os resultados obtidos para esta metodologia.

Tabela 24 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de cobalto

Sa/a (%)	1,50
b-Sb	17,79
b+Sb	53,71
R	0,999

Como se pode verificar pelos resultados obtidos, apenas não se consegue garantir que a ordenada na origem contem a origem, uma vez que b-Sb>0, o que pode indicar presença de interferências. Contudo, a reta não foi rejeitada.

Da mesma forma, a Figura 21 representa a reta de calibração obtida para a determinação do teor de óxido de zinco. A Equação 22 apresenta a respetiva regressão linear obtida.

$$y = 66{,}22\ x + 1023{,}40 \qquad (22)$$

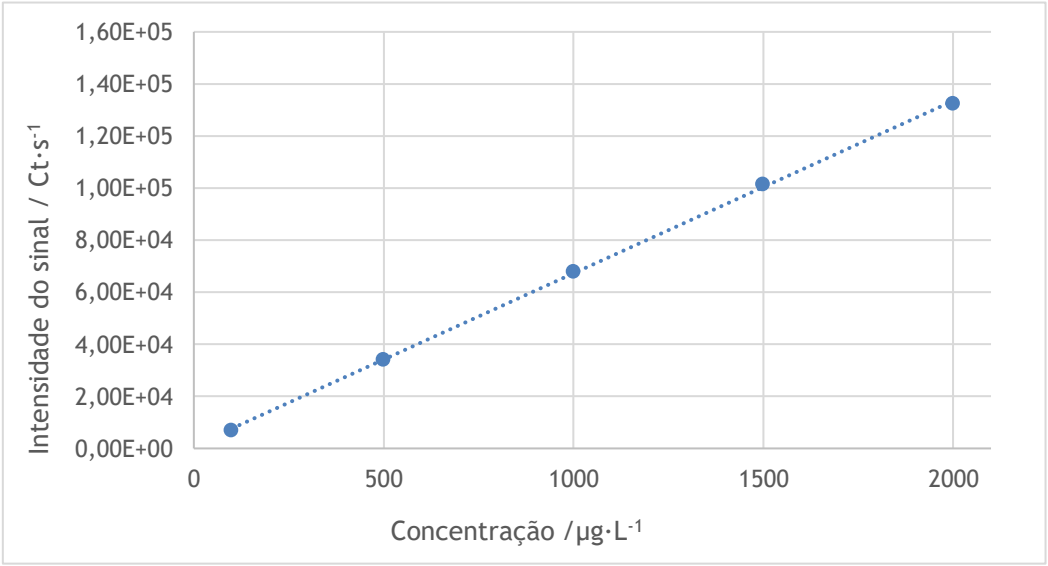


Figura 23 - Reta de calibração para a determinação de óxido de zinco

Como se pode verificar, a reta de calibração apresenta um bom intervalo de linearidade, diferindo de mais de 10 fatores na gama de concentrações.

A Tabela 25 ilustra os parâmetros para avaliar se a reta é adequada para a metodologia respetiva.

Tabela 25 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de óxido zinco

Sa/a (%)	1,1
b-Sb	137,28
b+Sb	1909,45
R	0,999

Como se pode verificar pelos resultados obtidos, apenas não se consegue garantir que a ordenada na origem contem a origem, uma vez que b-Sb>0. A reta também não foi rejeitada.

Por sua vez, a Figura 22 representa a reta de calibração obtida para a determinação do teor de boro. A Equação 23 apresenta a respetiva regressão linear obtida.

$$y = 1{,}249\,x + 105{,}09 \qquad (23)$$

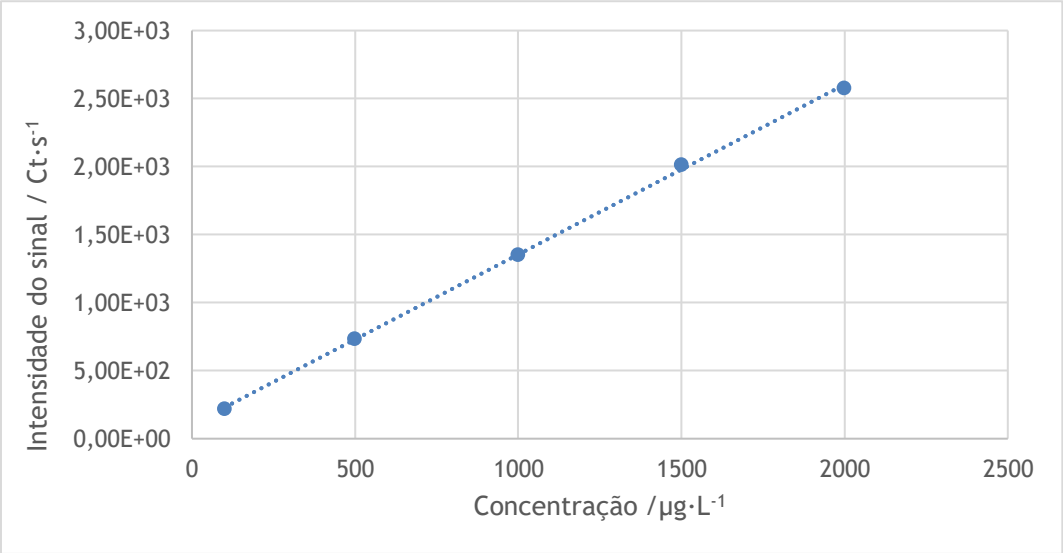


Figura 24 - Reta de calibração para a determinação de boro

Também se pode verificar que reta de calibração apresenta um bom intervalo de linearidade, diferindo de mais de 10 fatores na gama de concentrações.

A Tabela 26 ilustra os parâmetros para avaliar se a reta é adequada para a metodologia respetivo.

Tabela 26 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de boro

Sa/a (%)	1,3
b-Sb	84,83
b+Sb	125,34
R	0,999

Como se pode verificar pelos resultados obtidos, apenas não se consegue garantir que a ordenada na origem contem a origem, uma vez que b-Sb>0. Contudo, a reta não foi rejeitada.

Por último, a Figura 23 representa a reta de calibração obtida para a determinação do teor de ferro. A Equação 24 apresenta a respetiva regressão linear obtida.

$$y = 0{,}456\,x + 8{,}32 \qquad (23)$$

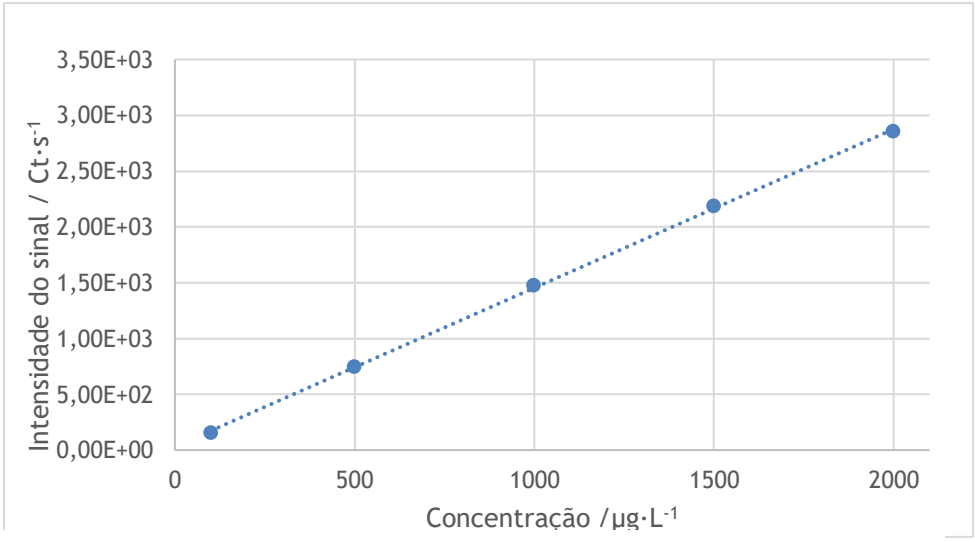


Figura 25 - Reta de calibração para a determinação de ferro

Também se pode verificar que reta de calibração apresenta um bom intervalo de linearidade, diferindo de mais de 10 fatores na gama de concentrações.

A Tabela 27 ilustra os parâmetros para avaliar se a reta é adequada para a metodologia respetiva.

Tabela 27 - Parâmetros de avaliação da reta de calibração para a determinação do teor de ferro

Sa/a (%)	1,1
b-Sb	11,21
b+Sb	50,55
R	0,999

Como se pode verificar pelos resultados obtidos, apenas não se consegue garantir que a ordenada na origem contem a origem, uma vez que b-Sb>0. Da mesma forma, reta não foi rejeitada.