

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo sobre a ação do íon haleto na síntese de resinas epóxi líquidas e na hidrólise do óxido de propileno”

Marcus Vinicius dos Santos Carvalho*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador : Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda.

Co-orientador : Dr. Abel de Oliveira

*Dow Brasil Sudeste

São Carlos - SP
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C331e Carvalho, Marcus Vinicius dos Santos
Estudo sobre a ação do íon haleto na síntese de resinas epóxi líquidas e na hidrólise do óxido de propileno / Marcus Vinicius dos Santos Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
82 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Haleto residual. 2. Resina epóxi líquida. 3. Óxido de propileno. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcus Vinicius dos Santos Carvalho, realizada em 19/08/2016:

Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda
UFSCar

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
UFSCar

Profa. Dra. Fernanda Merie Takata
Dow Brasil

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha esposa, Débora Cristina, ser especial em minha vida, que sempre me fortaleceu e me inspirou com otimismo para o estudo.

A minha mãe Maria Aparecida dos Santos e avó Rosa Maria Moreno do Naire que mesmo estando distantes, tenho a plena certeza de suas orações e pensamentos positivos visando meu sucesso.

As minhas tias Maria de Lourdes e Luzia Maria, pessoas especiais que sempre me motivaram para o estudo.

Às minhas filhas Tarsila e Isadora, pequeninos seres importantíssimos em minha vida.

Agradecimentos

Sem sobra de dúvida, sou e serei eternamente agradecido aos meus orientadores Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda e Dr. Abel de Oliveira. Pessoas ímpares que me deram todo o suporte possível.

Tenho certeza que sem o apoio deles, eu não concluiria este curso de mestrado.

Agradeço também, por compreenderem algumas de minhas limitações e por darem a mim todo o apoio necessário para que eu pudesse desenvolver a pesquisa, ensaios e redação desta dissertação.

Agradeço o Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda (UFSCar), Dra. Fernanda Merie Takata (Dow Brasil) e Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem (UFSCar), por terem aceitado compor a Banca Examinadora.

À Dow Brasil Sudeste Industrial Ltda. (Site Guarujá), em especial as minhas Líderes Cristiane Fátima Villaverde Pianelli e Denise Santos pelo apoio e por terem acreditado na minha capacidade de conciliar o curso de mestrado com as necessidades profissionais do nosso departamento de Serviços Analíticos. Tenho a plena certeza que o suporte profissional e pessoal dado pelas minhas líderes foram de grande importância para que eu pudesse concluir este curso de mestrado.

Sou grato à Dra. Iris Raquel Maia Tébeka (Dow Brasil, São Paulo) pelo inestimável apoio e conselhos.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade única de realizar o aperfeiçoamento acadêmico e pela ocasião de conhecer e frequentar o ambiente acadêmico de uma das melhores universidades públicas do País.

A todos os professores dos Departamentos de Química da UFSCAR, pela dedicação e ensinamentos.

Aos meus colegas de classe, cada um de forma ímpar, contribuíram para a conclusão desse trabalho e por consequência para minha formação intelectual e profissional. Em especial, agradeço a Tammy Fukuoka, Daniel Haguihara, José Wilmo da Cruz, Lucas Pozzi pelo incentivo e companheirismo durante esta jornada.

Ao Mestre Rogério Dias Baixo que me apresentou a oportunidade deste curso de mestrado e me incentivou a buscar esta oportunidade de qualificação intelectual e profissional.

Ao Dr. Jair Maggioni e ao Mestre Ricardo Vagner Luiz pelos ensinamentos, e suporte.

Ao Engenheiro Delmiro Antello, pelos ensinamentos, artigos, conversas e discussões sobre as questões referentes ao processo produtivo da resina líquida.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Daniela Silva, João Junior, Julio Santana, José Palladino, Fernando Isobata, Filipe Lima, Lucas Taha, Thaís Fulgeri e Luiz Monteiro pelas ajudas durante estudo, discussões e levantamento de dados.

Abreviações

BIS	Bisfenol
BMCH	Bis-monocloridrina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DPG	Di-propileno glicol
EEW	Peso equivalente da resina epóxi “peso molecular”
EPI	Epicloridrina
GLI	Grupo glicidila
MHR	Resina mono-hidrolizada
MPG	Mono-propileno glicol
OP	Óxido de propileno
PGI	Propileno glicol industrial
PGUSP	Propileno glicol – grau USP
RDCH	Resina dicloridrina
RMCH	Resina monocloridrina
LER	Resina epóxi líquida
RF	Fator resposta
TPG	Tri-propileno glicol

Tabelas

Tabela 1	Dados físicos e químicos do óxido de propileno.....	18
Tabela 2	Resultado da amostra de DER 331 Lote: 09/2013 usando o procedimento 1.....	43
Tabela 3	Resultado da amostra de DER 331 Lote: 09/2013 “fortificada” com cloreto de sódio usando o procedimento 1.....	44
Tabela 4	Resultado de “recuperação” do cloreto na ausência de resina epóxi.....	45
Tabela 5	Limite de detecção e quantificação do procedimento 2.....	51
Tabela 6	Linearidade do procedimento 2.....	52
Tabela 7	Resultado da amostra de DER 331 Lote: 09/2013 com adição de 6,5% de H ₂ O.....	53
Tabela 8	Resultado de “recuperação” pelo procedimento 2 com adição de 6,5% de H ₂ O.....	54
Tabela 9	Valores de pH em função da adição de OP em diferentes soluções salinas.....	58
Tabela 10	Eficiência do sistema de lavagem criado em laboratório.....	70

Figuras

Figura 1	Revestimento de superfície metálica.....	04
Figura 2	Compósitos estruturais: tanques, embarcações e tubulações.....	04
Figura 3	Exemplos estruturais do anel epóxi.....	06
Figura 4	Estrutura do grupo glicidil.....	06
Figura 5	Estrutura do glicidil hidrolisado (diol vicinal).....	06
Figura 6	Epicloridrina, 1-cloro-2,3-epóxiopropano.....	07
Figura 7	Bisfenol genérico.....	07
Figura 8	Bisfenol A, 2,2-Bis(4-hidroxofenil)propano.....	08
Figura 9	Bisfenol F, Bis(4-hidroxofenil)metano.....	08
Figura 10	DGEBA, 2-[[4-[2-[4-(Oxiran-2-ylmetoxi)fenil]propan-2-yl]fenoxo] metil]oxirano....	08
Figura 11	Visualização espacial da resina fenol-formaldeído.....	10
Figura 12	Resina epóxi derivada do bisfenol A.....	10
Figura 13	Resina epóxi derivada do bisfenol F com os grupos reativos indicados.....	10
Figura 14	Resina epóxi derivada do tetra bromo bisfenol A.....	11
Figura 15	Resina epóxi derivada da “novolac”.....	11
Figura 16	Molécula de resina epóxi flexível.....	11
Figura 17	Fluxograma da produção de resinas epóxi.....	12
Figura 18	Fluxograma da produção de resina líquida.....	13
Figura 19	Fluxograma da produção de resina sólida.....	14
Figura 20	Fluxograma da produção de resina sólida em solução.....	14
Figura 21	Óxido de propileno, $H_3CCHOCH_2$	15
Figura 22	Fluxograma da cadeia do propeno da “The Dow Chemical Company”.....	15
Figura 23	Distribuição estimada da produção global do óxido de propileno.....	16
Figura 24	“The Dow Chemical Company”, distribuição das unidades de produção.....	16

Figura 25	Fluxograma da produção do OP pelo método da cloridrina.....	17
Figura 26	Aplicações do OP e PG.....	21
Figura 27	Epicloridrina.....	23
Figura 28	Bisfenol A.....	23
Figura 29	Cloreto de trimetilbenzilamônio.....	23
Figura 30	Estruturas química (a) e molecular (b) simuladas da resina EPON SU-8.....	26
Figura 31	Reação de hidratação do óxido de propileno.....	30
Figura 32	Reações da síntese de glicóis usando óxido de propileno.....	30
Figura 33	Valores de pH em função da adição do óxido de propileno em água presença ou ausência de diferentes haletos.....	58
Figura 34	Lavador de vapor para estudo de desempenho de solução salina	63
Figura 35	Coletor de carvão ativado.....	63
Figura 36	Cromatograma do “vapor de purga” pré lavagem (entrada).....	69
Figura 37	Cromatograma do “vapor de purga” pós lavagem (saída).....	70

Resumo

“ESTUDO SOBRE A AÇÃO DO ÍON HALETO NA SÍNTESE DE RESINAS EPÓXI LÍQUIDAS E NA HIDRÓLISE DO ÓXIDO DE PROPILENO” trata de dois temas relacionados com o íon haleto no contexto da química da resina epóxi líquida e do óxido de propileno. O primeiro tema trata do aperfeiçoamento da quantificação do haleto residual na massa de resina epóxi líquida acabada. São apresentadas as reações de síntese da resina e o aspecto molecular que esclarecem a origem do haleto residual ocluído na massa final da resina. O processo de quantificação em uso é comparado com a metodologia desenvolvida para aperfeiçoar o processo de quantificação do íon residual. Na segunda temática, o foco é o equilíbrio da reação de síntese do óxido de propileno em meio salino e a utilização dos resultados para propor um processo mais eficiente para a remoção do óxido de propileno presente no “vapor de purga” gerado na sua cadeia de manipulação.

Abstract

“A STUDY ON THE ROLE OF HALIDE ION IN THE SYNTHESIS OF LIQUID EPOXY RESINS AND ON THE HYDROLISIS OF PROPYLENE OXIDE” is on two aspects of the halide ion in chemistries of liquid epoxy resin and the propylene oxide in the industrial context. The first theme is the improvement of quantification methodology of the residual halide content in the finished resin. To understand the occlusion process of the halide ion, the reactions of the resin syntheses and the molecular aspects are reviewed. The analytical procedure in use is compared with a modified methodology proposed for the determination of residual halide content. The second theme is the equilibrium in the propylene oxide preparative reaction in saline solution and the application of the study results into the improvement of propylene oxide scrubbing process from the purge vapors arising along the handling chain.

Sumário

Capítulo 1	Sobre resinas epóxi líquidas e óxido de propileno	01
1.1	Introdução.....	02
1.1.1	Resinas epóxi – História.....	02
1.1.2	Sobre epóxidos.....	05
1.1.3	Estrutura molecular e propriedades físico-químicas.....	09
1.1.4	Produção industrial de resinas epóxi	12
1.1.5	Produção de diferentes tipos de resinas.....	13
1.2	Sobre óxido de propileno.....	15
1.2.1	Aspectos gerais.....	15
1.2.2	Produção do óxido de propileno.....	16
1.2.3	Aplicações do óxido de propileno.....	18
Capítulo 2	Apresentação dos projetos 1 e 2.....	21
2.1	Introdução.....	22
2.2	Projeto 1, Quantificação do íon haleto em resinas epóxi.....	23
2.2.1	Síntese de epóxidos.....	23
2.2.1.1	Reação principal de acoplamento – BIS + EPI.....	23
2.2.1.2	Reações secundárias desejáveis – <i>trans</i> -epoxidação.....	24
2.2.1.3	Reação de epoxidação.....	25
2.2.1.4	Problema do haleto residual.....	25
2.2.1.5	Aspectos analíticos.....	27
2.3	Projeto 2, Hidrólise do óxido de propileno.....	29
2.3.1	Síntese do óxido de propileno.....	29
2.3.2	Hidratação do óxido de propileno.....	29
2.3.3	Hidrólise do óxido de propileno em meio iônico.....	30
2.4	Resultados esperados dos projetos.....	31
Capítulo 3	Projeto 1, Quantificação do íon haleto em resinas epóxi.....	32
3.1	Introdução.....	33
3.2.	Procedimento analítico 1 (original).....	33
3.2.1	Tipos de desvio.....	34
3.2.2	Instrumentação e reagentes.....	35
3.2.3	Condições do titulador.....	36
3.2.4	Parâmetros para determinação do “branco” da análise.....	36
3.2.5	Parâmetros para determinação do cloreto na resina líquida.....	37
3.2.6	Antes de iniciar o procedimento.....	38
3.2.7	Interferentes e cuidados analíticos.....	38
3.2.8	Procedimento analítico 1 - <i>Primeira etapa</i>	39
3.2.9	Procedimento analítico 1 - <i>Segunda etapa</i>	40
3.2.10	Procedimento analítico 1 - <i>Terceira etapa</i>	41
3.2.11	Procedimento analítico 1 - <i>Quarta etapa</i>	42

3.2.12	Procedimento analítico 1 – Estudo da precisão.....	42
3.2.13	Procedimento analítico 1 – Estudo da exatidão.....	42
3.2.14	Procedimento analítico 1 – Estudo da linearidade.....	42
3.2.15	Procedimento analítico 1 - Estudo do desempenho analítico.....	43
3.2.16	Procedimento analítico 1 - Críticas e comentários.....	45
3.2.17	Propostas para melhorias - analíticas, segurança e higiene industrial.....	46
3.3	Procedimento analítico 2.....	48
3.3.1	Introdução.....	48
3.3.2	Procedimento analítico 2 - <i>Primeira etapa</i>	48
3.3.3	Procedimento analítico 2 – <i>Segunda etapa</i>	49
3.3.4	Procedimento analítico 2 – <i>Terceira etapa</i>	50
3.3.5	Procedimento analítico 2 – Estudo da precisão.....	50
3.3.6	Procedimento analítico 2 – Estudo da exatidão.....	51
3.3.7	Procedimento analítico 2 – Estudo da linearidade.....	52
3.3.8	Procedimento analítico 2 - Avaliação dos resultados.....	53
Capítulo 4	Projeto 2.....	55
4.1	Ação do íon haleto na hidrólise do óxido de propileno.....	56
4.1.1	Introdução.....	56
4.1.2	Reagentes.....	56
4.1.3	Instrumentação.....	57
4.1.4	Instrumentação para análise cromatográfica.....	57
4.1.5	Resultados dos ensaios.....	57
4.2	Extensão – Aplicação no processo de lavagem do vapor de purga.....	60
4.2.1	Introdução.....	60
4.2.2	Informações toxicológicas sobre o óxido de propileno.....	61
4.2.3	Procedimento atual.....	61
4.2.4	Sobre a possibilidade de substituição do agente de lavagem.....	62
4.2.5	Instrumentação para coleta de efluentes.....	63
4.2.6	Instrumentação para análise cromatográfica.....	64
4.2.7	Procedimento analítico.....	64
4.2.8	Parâmetros para análises cromatográficas.....	65
4.2.9	Curva de calibração cromatográfica.....	68
4.2.10	Resultados analíticos, cromatogramas.....	69
4.2.11	Resultados.....	71
Capítulo 5	Conclusões e comentários dos projetos 1 e 2.....	72
5.1	Projeto 1 – conclusões.....	73
5.2	Projeto 2 – conclusões.....	74
Capítulo 6	Referências.....	75

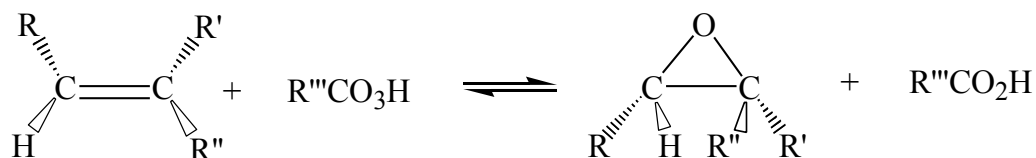
Capítulo 1

Sobre resinas epóxi líquidas e óxido de propileno

1.1 Introdução sobre resinas epóxi líquidas

1.1.1 Resinas epóxi – história

Em 1909 o químico russo N. Prileschajew (1872-1944) publicou um estudo sobre a reação entre olefina e um peroxo ácido carboxílico que gerava um epóxido. Na reação, representada pela equação abaixo, foi usado o ácido peroxobenzóico e ocorre em meio orgânico como diclorometano, benzeno ou acetona e à baixa temperatura. O processo é conhecido como “reação de epoxidação de Prileschajew”. A eletrofilicidade do grupo epóxi gerado foi observada. A publicação marcou o início dos estudos sobre as resinas epóxi. (1.1)



O desenvolvimento da química das resinas epóxi é um exemplo de pesquisa fundamental realizada com atenção às possíveis aplicações tecnológicas. Também serve para ilustrar a linha de tempo da formação e ou transformação das grandes empresas químicas atuais. Estes aspectos são o objetivo do texto a seguir.

Algumas das descobertas mais significativas sobre as aplicações tecnológicas da química aconteceram na década de 1930 na Alemanha nos laboratórios da I.G. Farben. Por exemplo, a síntese das poliuretanas por O. Bayer (1902-1982), a síntese do Nylon 6 por P.T. Schlack (1897-1987) que também patenteou, em 1939, a reação de condensação entre epóxidos e aminas. (1.2)

O mérito do desenvolvimento tecnológico de materiais designados como “resinas epóxi”, derivados do bisfenol A e da epicloridrina é dividido entre o suíço P. Castan (1899-1985) e o norte americano S.O. Greenlee.

Em 1936, P. Castan (1899-1985) da empresa helvética “Gebrüder De Trey AG” desenvolveu uma resina epóxi, reagindo, inicialmente, bisfenol-A com a epicloridrina seguido da reação do produto com anidrido ftálico. O composto foi o resultado de pesquisa para produzir um material termofixo para uso odontológico. As patentes foram licenciadas, em 1942, para a Ciba AG (Basle, Suíça), mais tarde Ciba-Geigy que desenvolveu e apresentou em 1946 o primeiro adesivo epóxi, a “Araldite”. (1.3)

Em 1939 S. O. Greenlee da empresa “Devoe & Raynolds”, uma antiga empresa americana do ramo de tintas hoje esquecida, produziu uma resina de peso molecular elevado por meio da reação do bisfenol A com a epicloridrina e cujo produto foi esterificado usando ácidos graxos insaturados. (1.4) O desenvolvimento havia sido realizado com o objetivo de gerar um material para ser utilizado como revestimento termoplástico secável ao ar e que foi patenteado em 1946. (1.4)

No aspecto sintético os procedimentos de ambos eram similares. O processo desenvolvido por Greelee gerava resinas com peso molecular superior ao processo de Castan. Em 1948, Greenlee reportou os procedimentos para preparação de resinas epóxi com peso molecular elevado por meio de dois métodos: **1.** Reação direta do bisfenol A com epicloridrina em meio alcalino usando relações molares adequadas gerando resina, sal e água. **2.** Uso de resina diepóxi líquida como matéria prima para a reação com bisfenol A suprimindo a necessidade de remoção do sal e da água. (1.5)

Observação: A resina “diepóxi” é um pré-polímero com dois grupos glicidila terminais sintetizado pela reação de 1 mol de bisfenol A com 2 mols de epicloridrina.

As resinas desenvolvidas por Greenlee possuíam adesividade e resistências mecânica e térmica superiores quando comparadas com resinas alquídicas e fenólicas. Rapidamente foi descoberto que o novo material e as variantes sintetizadas usando diferentes moléculas de bisfenóis além do bisfenol A, possuíam outras propriedades igualmente interessantes que se prestavam a uma multitude de usos. Uma listagem conservadora das aplicações inclui, adesivos, materiais compostos (compósitos), revestimentos (superfícies e pisos), agente de aglomeração, encapsulantes para materiais eletroeletrônicos, entre muitos outros. Um exemplo atual, na qual a Dow Brasil está envolvida, é o uso como adesivo estrutural para fabricação de hélices de geradores eólicos.

Contraoendo-se a alguns poucos fabricantes de resinas epóxi, existem inúmeras empresas que se especializaram em formular produtos com características próprias para cada necessidade. Um típico “formulador”, vende dezenas ou mesmo centenas de formulações, cada uma adaptada às exigências de uma determinada aplicação, cliente ou mercado. As figuras 1 e 2 a seguir ilustram algumas das aplicações.



FIGURA 1 - Revestimento de superfície metálica. (1.13)



FIGURA 2 - Compósitos estruturais: tanques, embarcações e tubulações. (1.13)

Em outra vertente, a indústria de epóxidos movimenta cerca de US\$ 5 bilhões na América do Norte, e US\$ 15 bilhões em todo o mundo em valores de 2006 segundo o site “IHS Markit” que também informa os números de consumo por tipo de aplicação e por região. (1.15) No mesmo contexto a temática das resinas epóxi ilustra a dinâmica tecnológica e econômica da indústria química. A empresa “Devoe & Raynolds”, acima citada, foi incorporada à “Celanese Chemical Company” que, adquirida pela “Shell Chemicals” se tornou “Momentive Specialty Chemicals” e que é atualmente a “Hexion Inc” a qual, por sua vez, é o resultado da fusão da “Borden Chemical”, “Resolution Performance Products”, “Resolution Specialty Materials” e “Bakelite AG”. (1.6) Em 2001 a “The Dow Chemical Company” incorporou a “Union Carbide” absorvendo o negócio de resinas epóxi ciclo alifáticas desta mas em 2015 a área de resinas epóxi da “The Dow Chemical Company” foi absorvida pela “Olin Corp”. (1.7) O negócio de resinas epóxi da “Ciba Geigy” se tornou uma empresa independente em 2000 e foi posteriormente incorporada pela “Huntsman Corporation”, sendo atualmente a “Advanced Materials” (ex “Vantico”, ex “Ciba Specialty Chemicals”) que é a proprietária da conhecida marca de adesivo “Araldite”. (1.8)

Na década de 1980 cerca de 70% do mercado mundial era dominado por três produtores, “The Dow Chemical Company”, “Shell Chemicals” e “Ciba Geigy”. Na

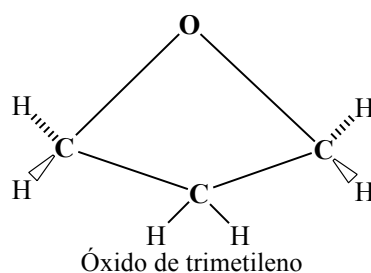
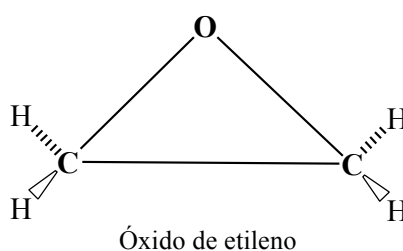
mesma época essa situação foi alterada pela entrada de produtores japoneses (“Tohto Kasei”, “Japan Epoxy Resins Corp”, “Asahi Kasei”, “Mitsui Chemicals” entre outros) produzindo resinas de alta qualidade usando plantas de produção modernas. Por outro lado, para atender o desenvolvimento industrial do sudeste da Ásia surgiram fabricantes como a “Kuk-do Chemical” da Coreia do Sul e a “Nan-ya Plastics” de Taiwan além de diversos produtores da China continental. (1.9)

Um reagente essencial para síntese da resina epóxi é a epicloridrina da qual no fim dos anos 1940 a “Shell Chemical” era a única produtora. Posteriormente a “The Dow Chemical Company” entrou no negócio e em 2009 era o maior produtor mundial. Vale observar que a preparação da epicloridrina pela cloração do glicerol foi descoberta e descrita em 1854 por M. Berthelot (1827-1907). (1.10)

1.1.2 Sobre epóxidos (1.9, 1.10, 1.11)

A palavra epóxi é uma aglutinação do grego “ ἐπί ” = epi (sobre ou entre) e do inglês “oxi” (oxigênio). Literalmente o termo significa “oxigênio entre carbonos”. O termo é aplicado a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono conforme exemplos a seguir.

O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de 03 elementos para o qual utiliza-se o termo α -epóxi ou 1,2-epóxi. O óxido de etileno é um exemplo desse tipo. Outros exemplos são óxido de trimetileno, 1,3 epóxi, e o tetrahydrofurano, 1,4 epóxi. As moléculas mencionadas estão ilustradas a seguir (Figura 3).



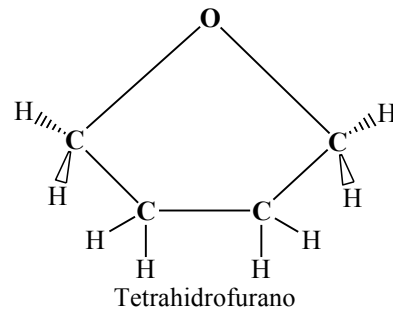


FIGURA 3 - Exemplos estruturais do anel epóxi.

O termo “oxirano” é a designação trivial para o óxido de etileno, e também usado em referência ao grupo epóxi.

O termo “glicidil” refere-se ao grupo epóxi terminal, sendo completado pelo nome do grupo presente: éster, éter, amina, cloreto (Figura 4). À título de exemplo se o grupo presente sendo um haleto teremos o cloreto de glicidila, mais conhecido como epicloridrina (Figura 6).

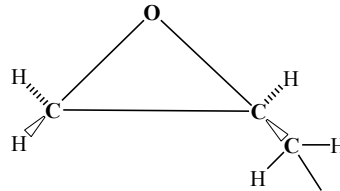


FIGURA 4 - Estrutura do grupo glicidil.

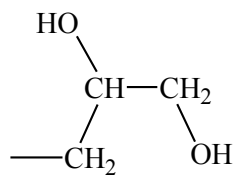


FIGURA 5 - Estrutura do glicidil hidrolisado (diol vicinal).

Para entender o processo de polimerização é necessário saber que as resinas epóxi reagem por dois caminhos na formação do produto final. Um caminho é o processo de “homopolimerização” no qual as resinas reagem entre si na presença de catalisador (ácido ou base de Lewis) com formação de ligações covalentes intermoleculares “cross-link”. Outro meio é a reação da resina epóxi com

uma variedades de reagentes conhecidos como “endurecedores” ou “agentes de cura”, que realizam ligações covalentes intermoleculares entre as moléculas das resinas. Esses reagentes podem ser aminas polifuncionais, ácidos e anidridos de ácidos, polifenóis, alcoóis e mercaptanas entre outros. Esses dois mecanismos de reação possibilitam a geração de uma grande gama de produtos polimerizados com propriedades mecânicas, elétricas, químicas e térmicas específicas para um vasto campo de aplicações tecnológicas. Essa possibilidade de “manipular” ou “ajustar” propriedades físicas e ou químicas, seja pela homopolimerização ou pelo uso de reagentes, para obter materiais tecnológicos com características únicas fazem das resinas epóxi uma matéria-prima valiosa.

A síntese de resinas epóxi e a obtenção do produto final envolvem três tipos de moléculas a saber:

1. Um epóxido clorado, clorometiloxirano ou epicloridrina.

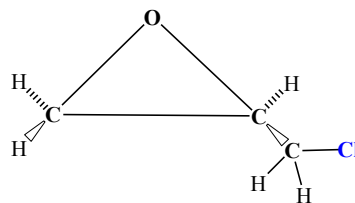


FIGURA 6 - Epicloridrina, 1-cloro-2,3-epóxiopropano.

2. Diferentes tipos de bisfenóis que são moléculas do tipo HOPh-**X**-PhOH (Figura 7) onde PhOH é um grupo fenol, que pode, eventualmente, conter substituintes e “**X**” é uma molécula orgânica atuando como “ponte” e que pode ser uma variedade de compostos orgânicos como acetona, benzofenona, diclorometano, formaldeído entre outros.

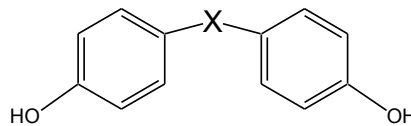


FIGURA 7 - Bisfenol genérico.

Dependendo do tipo de molécula “**X**” os bisfenóis recebem diferentes denominações: bisfenol A (**X** = acetona), bisfenol BP (**X** = benzofenona), bisfenol C (**X** = diclorometano), bisfenol F (**X** = formaldeído). As Figuras 8 e 9, abaixo, são dos bisfenóis A e F respectivamente.

3. “Endurecedores” ou “agentes de cura” que são uma variedade de moléculas orgânicas cujo exemplo típico é a amina terciária e que realizam as ligações intermoleculares tridimensionais das resinas.

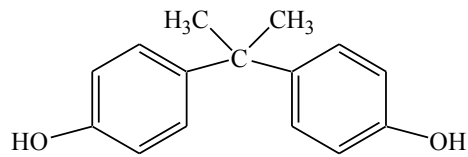


FIGURA 8 - Bisfenol A, 2,2-Bis(4-hidroxfenil)propano.

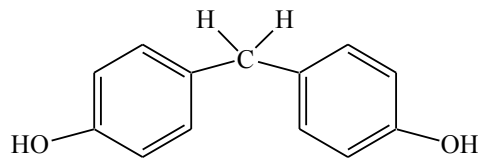


FIGURA 9 - Bisfenol F, Bis(4-hidroxfenil)metano.

Históricamente a primeira resina comercial foi preparada pela reação da epiclorigrina com o bisfenol A. O material é conhecido como “diglicidil éter de bisfenol A”, DGEBA, Figura 10.

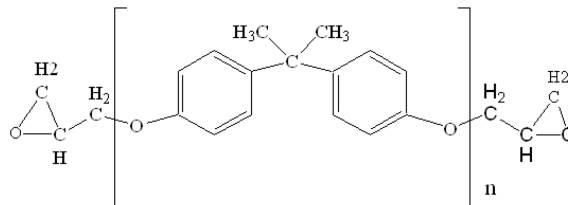


FIGURA 10 - DGEBA, 2-[[4-[2-[4-(Oxiran-2-ylmetoxi)fenil]propan-2-yl]fenoxo] metil] oxirano.

O DGEBA é a resina epóxi antes de ser curada catalíticamente. O número de grupos bisfenol A presentes na molécula é indicado pelo índice “n”. O valor do “n” define o estado de agregação (viscosidade) que poderá variar de líquida até sólida. Resinas com valor de “n” =1 são líquidas enquanto que aquelas com valor “n” > 1 apresentam diferentes graus de dureza.

A síntese industrial das resinas é realizada por três processos:

1. Dehidrohalogenação da clorigrina obtida pela reação da epiclorigrina com di- ou poli-hidroxi bifenol adequado ou outra molécula contendo hidrogênios ativos.
2. Reação de olefinas com compostos oxigenados, tais como peróxidos e perácidos.

3. Dehidrohalogenação de cloridrinas obtidas por mecanismos diferentes do primeiro.

As resinas são classificadas através do seu peso equivalente em epóxi, EEW, (equivalent epoxy weight).

As resinas com EEW na faixa 170 a 250 são líquidas e aquelas entre 251 a 400 são semi-sólidas. Entre 401 e 1000 são sólidas de baixo peso molecular. De 1500 a 5000 sólidas de alto peso molecular.

O EEW é utilizado para cálculo estequiométrico da proporção entre resina e endurecedor. A resina básica líquida é aquela com EEW = 190.

O cálculo do EEW é simplesmente o peso molecular da resina dividido pelo número de anéis epóxi. (1.11)

$$EEW = \frac{\text{pêso molecular da resina}}{\text{número de anéis epóxi}}$$

Resumo das características físicas versus peso molecular (1.15)

EEW	Característica física
170 – 250	Líquida
250 – 400	Semi-sólida
400 – 1000	Sólida de baixo peso molecular
1500 – 5000	Sólida de alto peso molecular
>150000	Sólida de ultra alto peso molecular

1.1.3 Estrutura molecular e propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas das resinas como adesividade, resistências química, mecânica e térmica, são determinadas pelos grupos reativos presentes e pela conformação molecular da resina. Estas considerações podem ser visualizadas na Figura 11 que mostra uma visão espacial de uma resina fenol-formaldeído de interesse histórico conhecida como “bakelite” que foi a primeira resina sintética comercial bem sucedida. (1.12)

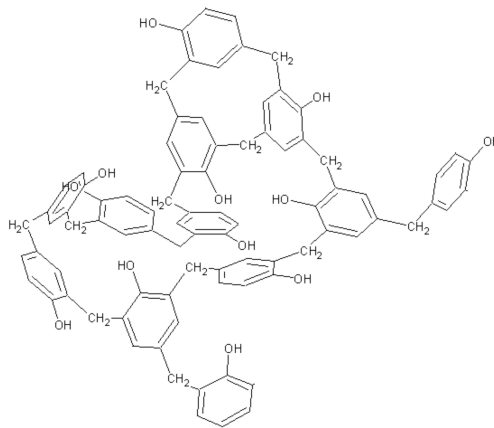


FIGURA 11 - Visualização espacial da resina fenol-formaldeído. (1.12)

Na estrutura da resina derivada do bisfenol A, Figura 12, a presença dos grupos hidroxila determina o grau de adesividade. Os grupos bisfenol A influem nas resistências térmica e mecânica e os grupos éter afetam o grau de resistência química, enquanto que o número de grupos epóxi influe na flexibilidade e resistência mecânica devido à influência no grau de interações intermoleculares “cross-linking” pela reação com os aditivos endurecedores. (1.13)

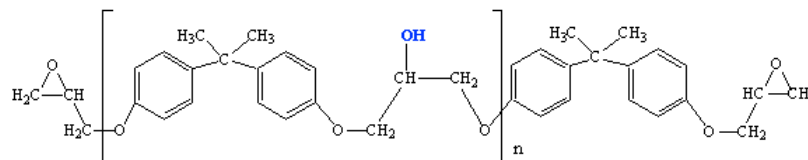


FIGURA 12 - Resina epóxi derivada do bisfenol A.

Em outro exemplo, Figura 13, na resina derivada do bisfenol F a resistência química e estabilidade térmica são determinadas pelos grupos epóxi terminais e pela funções éter presentes na resina formada.

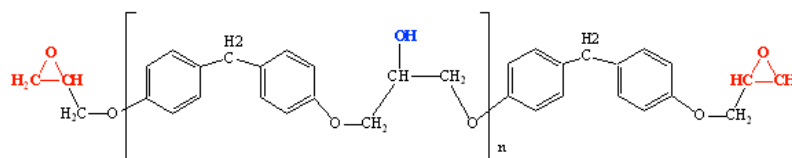


FIGURA 13 - Resina epóxi derivada do bisfenol F com os grupos reativos indicados.

Em outro exemplo, na resina derivada do tetrabromobisfenol A, Figura 14, a resistência à combustão é determinada pela presença dos brometos.

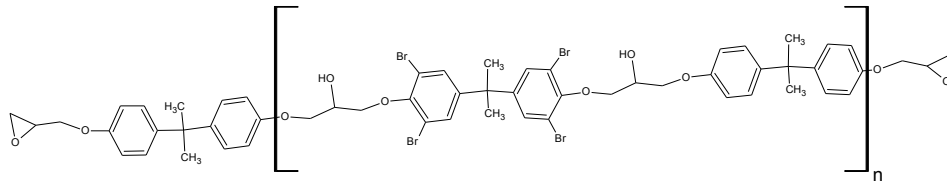


FIGURA 14 - Resina epóxi derivada do tetra bromo bisfenol A.

Um outro exemplo da influência da estrutura molecular nas propriedades físicas e químicas está na resina sintetizada usando “novolac”, Figura 15, que é um pré-polímero preparado pela reação do fenol com formaldeído (proporção molar C_6H_5OH/CH_2O menor que 1). O produto obtido apresenta uma grande quantidade de grupos epóxi e anéis aromáticos. Os grupos epóxi permitem estabelecer um grande número de ligações intermoleculares proporcionando uma elevada estabilidade térmica e química.

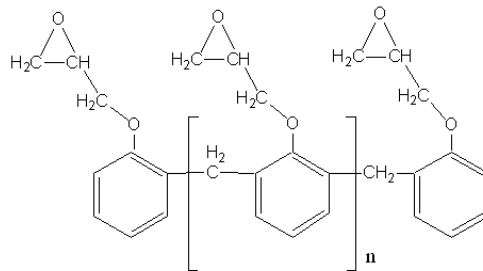


FIGURA 15 - Resina epóxi derivada da “novolac”.

Observação

As resinas epóxi à base de bisfenol F e à base de “novolac” contem dois grupos fenol unidos pelo formaldeído. Na resina a base de bisfenol F os anéis aromáticos não possuem substituintes (Figura 9) enquanto que na resina a base de “novolac” existe grupos glicidila ligados aos anéis aromáticos (Figura 15).

Resinas epóxi flexíveis:

São resinas que possuem cadeias lineares longas obtidas pela substituição dos bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. São resinas de baixa reatividade que normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas para controlar a resistência ao impacto.

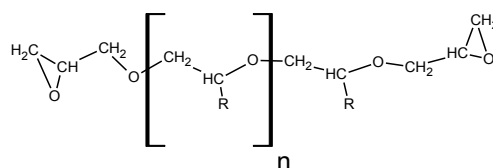


FIGURA 16 - Molécula de resina epóxi flexível.

1.1.4 Produção industrial de resinas epóxi

As resinas epóxi mais comuns são produzidas a partir de uma reação entre epícloridrina e bisfenol A.

A cadeia do processo produtivo ocorre por duas rotas e tem como matérias-primas cloro molecular, propileno e benzeno.

No primeiro caminho o cloro molecular reage com propileno formando o cloreto de alila que em meio alcalino gera a epícloridrina.

Na segunda rota, inicialmente o propileno reage com o benzeno para gerar o isopropilbenzeno que, por sua vez reage com 1 equivalente de acetona e dois equivalentes de fenol produzindo o bisfenol A.

Observe-se que a preparação do isopropilbenzeno converte duas matérias-primas de baixo custo, benzeno e propileno, em em dois outros mais valiosos, fenol e acetona.

O processo está ilustrado no fluxograma (Figura 17) a seguir.

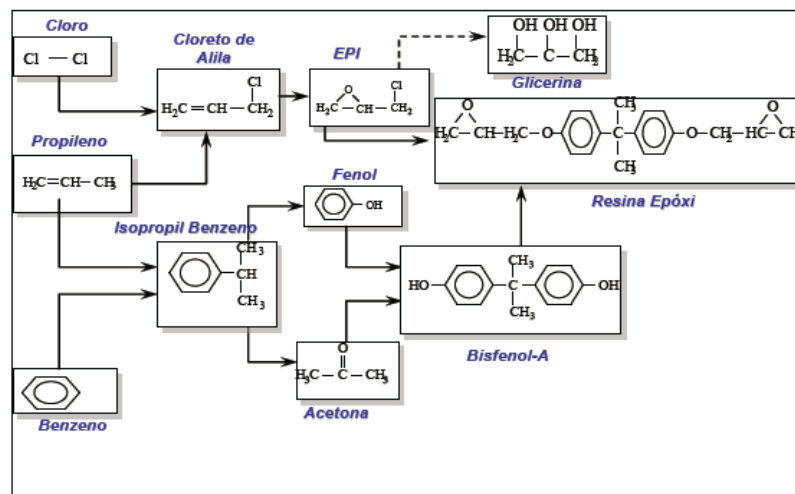


FIGURA 17 - Fluxograma da produção de resinas epóxi. (1.13)

O primeiro passo na síntese de qualquer resina epóxi envolvendo bisfenol A é a preparação do diglicidil éter bisfenol A, DGEBA, conforme a reação a seguir.

$$1 \text{ BIS A} + 2 \text{ EPI} \rightleftharpoons \text{RDCH} + 2 \text{ NaOH} \rightleftharpoons 1 \text{ DGEBA} + 2 \text{ NaCl} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

onde: BIS A = bisfenol A (Figura 8); EPI = epícloridrina (Figura 6); DGEBA (Figura 10).

A reação não é livre de problemas. O DGEBA não é obtido puro. A mistura reacional final contém cloreto de sódio e água além de uma pequena concentração de produtos secundários gerados por diversas reações parasitas que afetam negativamente o teor em epóxido. Estas reações secundárias são inevitáveis devido

à reatividade dos grupos glicídila presentes tanto, nos reagentes como nos produtos. Dessas reações a mais significativa é a hidrólise dos grupos glicídila terminais da resina DGEBA que gera um pouco (menos de 5%) de resina mono-hidrolisada, MHR, que é um diol vicinal, conforme a reação a seguir.



onde GLI = grupo glicídila (Figura 4); MHR = resina mono-hidrolisada (Figura 5).

Um procedimento muito difundido é a reação de incremento da cadeia pela reação do DGEBA bruto com o bisfenol A utilizando um catalisador. O método gera resinas epóxi isenta de cloreto de sódio e água, o que é uma grande vantagem.

1.1.5 Produção de diferentes tipos de resinas

Os fluxogramas abaixo ilustram a cadeia de produção dos diferentes tipos de resina epóxi (líquida, sólida e sólida em solução). (1.13)

suprimido

FIGURA 18 - Fluxograma da produção de resina líquida típico. (1.13)

suprimido

FIGURA 19 - Fluxograma da produção de resina sólida típico. (1.13)

suprimido

FIGURA 20 - Fluxograma da produção de resina sólida em solução típico. (1.13)

1.2 Sobre óxido de propileno

1.2.1 Aspectos gerais

O óxido de propileno (OP), Figura 21, é um intermediário químico extremamente versátil utilizado para produzir um vasto leque de produtos industriais. Está entre os principais 50 compostos químicos produzidos, por volume, no mundo. O óxido de propileno é produzido globalmente pela “The Dow Chemical Company” em cinco unidades integradas, nos Estados Unidos, Alemanha, Tailândia e Brasil. A Dow fornece óxido de propileno apenas em quantidades a granel. O óxido de propileno é um fluido incolor, com um ponto de ebulição baixo e altamente volátil, apresentando um odor doce e semelhante ao éter. É altamente inflamável e reativo. (1.15, 1.16, 1.17)

A matéria-prima do óxido de propileno é a “nafta” que é um destilado petroquímico proveniente do aquecimento inicial do petróleo bruto, Figura 22. A nafta é uma mistura de hidrocarbonetos leves com temperatura de ebulição entre aproximadamente 30°C e 145°C. (1.18)

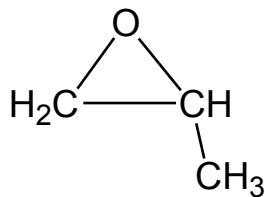


FIGURA 21 - Óxido de propileno, $\text{H}_3\text{CCHOCH}_2$.

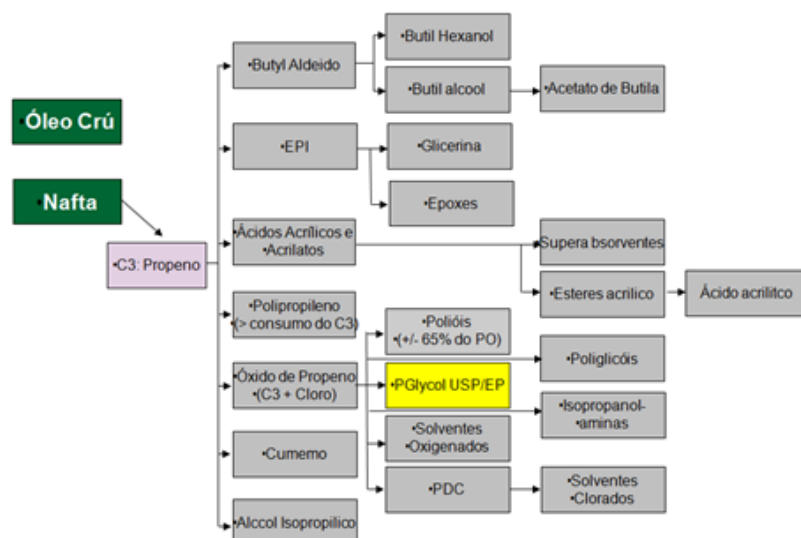


FIGURA 22 - Fluxograma da cadeia do propeno da “The Dow Chemical Company”. (1.19)

O volume de produção mundial e os respectivos produtores estão apresentados na Figura 23 e a produção das plantas da “The Dow Chemical Company” está resumida na Figura 24.

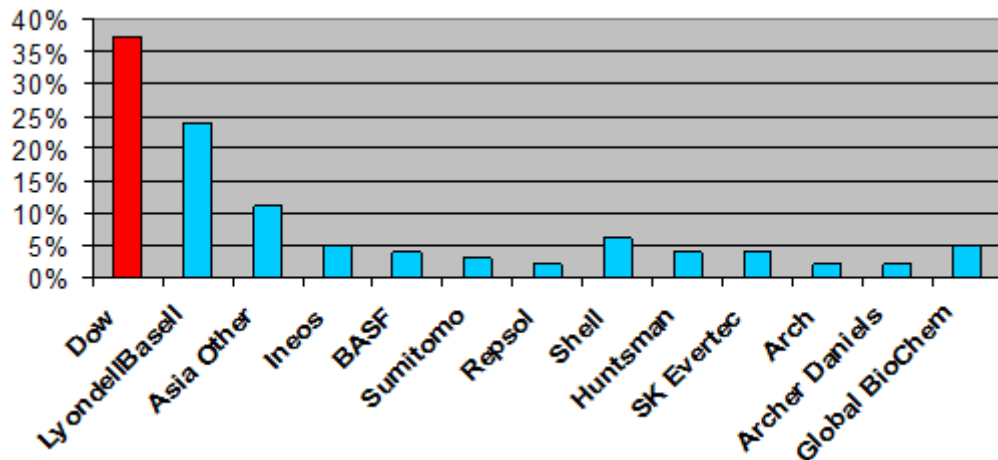


FIGURA 23 - Distribuição estimada da produção global do óxido de propileno. (1.20)



FIGURA 24 - “The Dow Chemical Company”, distribuição das unidades de produção no mundo. (1.21)

1.2.2. Produção do óxido de propileno

O óxido de propileno é produzido por três processos (1.9, 1.22, 1.23):

1. Processo via clorohidrina
2. Processo via hidroperóxido, R-OOH, ou perácidos, R-COOOH
3. Processo via epoxidação do eteno

A origem do processo da clorohidrina é uma tecnologia inicialmente usada para a produção de óxido de etileno. A síntese data de 1859 e foi realizada pelo químico francês C.A. Wurtz (1817-1884) reagindo 2-cloroetanol com hidróxido de potássio:



Atualmente é utilizada para produção do óxido de propileno. No processo o alceno reage com o ácido hipocloroso, HOCl, produzindo a clorohidrina. O haloácido é gerado “in situ” pela reação entre o dicloro e água. A clorohidrina é, em seguida, desclorada usando solução aquosa de hidróxido de potássio ou carbonato de sódio gerando o epóxido. (1.22)

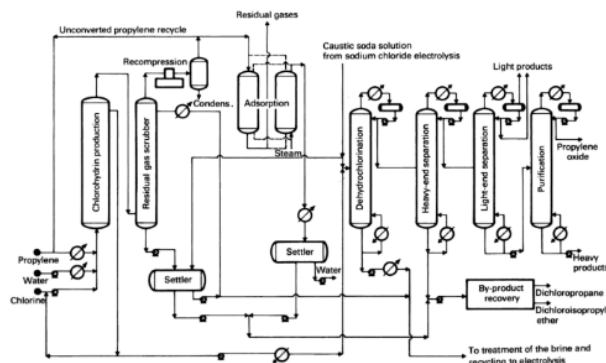


FIGURA 25 - Fluxograma da produção do OP pelo método da cloridrina. (1.22)

O procedimento entrou em desuso na década de 1940 com o surgimento de processo do processo de epoxidação direta usando catalisador de prata. Ressurgiu quando muitas plantas de epoxidação do eteno foram convertidas para a epoxidação do propeno e na década de 1960, o processo passou a ser utilizado em larga escala para a produção do óxido de propileno (OP). O maior produtor, usando este método, é a “The Dow Chemical Company”. (1.21) Este é o processo usado na planta da Dow Brasil em Aratú, BA, e a qual será detalhada no capítulo 2. Os outros processos estão descritos nas referências. (1.9, 1.13, 1.21, 1.22, 1.23)

Para cada tonelada de OP, são necessários 1,4 toneladas de cloro e 1 tonelada de hidróxido de cálcio e aproximadamente 2 toneladas de cloreto de cálcio são produzidos como subproduto. Em adição, 3 a 6% de cloridrina são formados e um grande excesso de água é usado na reação. O consumo de um elevado volume

de água é uma inconveniência posto que requer necessidade de tratamento, antes da descarte gerando custo adicionais ao processo de produção.

Nome Químico	1,2 epoxipropano
Sinônimos	2-metiloxirano 1,2-óxido de propileno óxido de etileno de metila
Fórmula	C ₃ H ₆ O
Peso Molecular (g/mol)	58,08
Número CAS	000075-56-9
Número EINECS	200-879-2
Densidade de Vapor (Ar = 1,0)	2,0
Pressão de Vapor, 25 °C (77 °F)	71,7 kPa (538 mm Hg)
Ponto de Congelamento	-111,93 °C (-169,47 °F)
Ponto de Ebulição, 101,3 kPa	34,2 °C (93,56 °F)
Gravidade Específica, 25/25 °C (77 °F)	0,8253
Densidade 25 °C (77 °F)	0,821 g/cm ³ (6,861 lb./gal)
Índice de Refração n _{20/D} °C (68 °F)	1,36610
n _{25/D} °C (77 °F)	1,36335
Viscosidade, 25 °C (77 °F)	0,305 centipoise (mPa.s)
Calor Específico, 0 °C (32 °F)	2,08 J/(g°K) (0,5 Btu/lb/°F)
Temperatura de Auto-ignição, no Ar, 101,3 kPa	449 °C (840,2 °F)
Limites de Explosão, no Ar, 25 °C (77 °F), 101,3 kPa	2,3 – 37,0 vol %
Ponto de Fulgor, TAG fechado	-37,2 °C (-35 °F)
Calor de Combustão, 25 °C (77 °F), 101,3 kPa	-33035 kJ/kg
Calor de Vaporização, 101,3 kPa	465,7 kJ/kg
Solubilidade em água, a 20 °C (68 °F)	40,5 peso %
Solubilidade em água em óxido de propileno a 20 °C (68 °F)	14,7 peso %

TABELA 1 - Dados físicos e químicos do óxido de propileno. (1.23)

Resumo do comportamento químico do óxido de propileno

- > Extremamente inflamável.
- > Flamabilidade é maior do que a gasolina.
- > Os vapores são mais pesados do que o ar.
- > Reage com: ácidos e bases, aminas, agentes oxidantes.
- > Polimeriza exotermicamente em contato com ácidos, hidróxidos metálicos, alumínio e cloreto ferroso,

1.2.3 Aplicações do óxido de propileno

À semelhança dos epóxidos, o óxido de propileno é um intermediário químico versátil utilizado para produzir uma larga gama de produtos tais como os poliéter polióis, propileno glicol, poliuretanas, retardantes de combustão, lubrificantes sintéticos, insumos para extração de petróleo entre outros. Somente os poliéter polióis consomem a maior quota de óxido de propileno, utilizando entre 60-70% do volume total global. Os propilenoglicóis consomem outros 20% do total e os éteres de propilenoglicol consomem cerca de 5%. (1.17, 1.25)

Polióis poli-éteres

A polimerização catalisada com base ou ácido do óxido de propileno com álcoois poliídricos e/ou outros óxidos de alquilenos, como o óxido de etileno ou butileno, produz polímeros com um vasto leque de peso molecular e diversidade estrutural. A principal aplicação para esses polióis é a fabricação de espumas de poliuretano flexíveis ou rígidas. Outras aplicações incluem agentes tensoativos para detergentes domésticos e industriais, tintas, adesivos, têxteis, anti-espumantes químicos para exploração de petróleo, cosméticos, fluidos funcionais e lubrificantes para usinagem de metais, fluidos de transferência de calor e para freios automotivos. (1.17)

Propilenoglicóis

A reação entre o óxido de propileno e a água produz o mono-propilenoglicol, MPG. Reações subsequentes produzem di-propilenoglicol, DPG, tri-propilenoglicol, TPG, e ainda propilenoglicóis superiores.

Os propilenoglicóis são utilizados numa vasta gama de aplicações, incluindo a utilização como matérias-primas para resinas de poliéster insaturadas, umectantes em produtos farmacêuticos, cosméticos e produtos alimentares, fluidos de transferência de calor e anticongelantes automotivo e aeronáutico. (1.17)

Éteres de propilenoglicol

Os éteres de propilenoglicol são formados por uma reação do óxido de propileno, catalisada por base, com álcoois como o metanol, etanol, propanol, butanol ou fenol. A reação subsequente com o óxido de propileno adicional produz os correspondentes éteres de di-propilenoglicol, tri-propilenoglicol e éteres de glicol superiores.

Os éteres de propilenoglicol são utilizados como solventes e agentes de ligação em tintas e na produção de revestimentos, tintas, resinas e soluções de limpeza. (1.17)

Outros derivados propoxilados

A reação entre o óxido de propileno e os compostos fosforosos produz retardadores de chama que são utilizados, por exemplo, em espumas de poliuretano, têxteis e materiais de revestimento.

A reação com o amoníaco produz isopropanolaminas utilizadas como solventes na purificação de gás natural, como fluidos para usinagem de metais e na cosmetologia.

A reação com o ácido acrílico ou ácido metacrílico forma hidroxipropilacrilatos que podem ser utilizados em resinas curáveis por UV, tintas, revestimentos, vernizes, e peças para automóveis.

Os hidratos de carbono propoxilados, como a celulose e o amido, são utilizados na construção civil, tintas, produtos alimentares e medicamentos. (1.17)

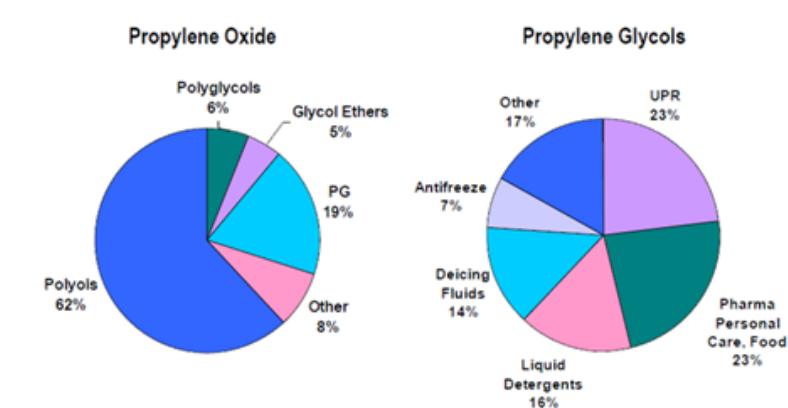


FIGURA 26 - Aplicações do OP e PG. (1.16, 1.17)

Capítulo 2

Apresentação dos projetos 1 e 2

2.1 Introdução

Os projetos de trabalho desta dissertação tem como objetivo a investigação dos aspectos fundamentais relacionados com a presença do íon haleto e das consequências dela decorrentes no contexto industrial da resina epóxi líquida e do óxido de propileno:

1. Oclusão do haleto residual em resinas epóxi líquidas.
2. Hidrólise do óxido de propileno em meio salino.

O primeiro tema está ligado ao processo de extração e quantificação do cloreto residual presente nas resinas epóxi líquidas acabadas decorrente do próprio processo de preparação das resinas. O tema visa compreender melhor o processo de oclusão do haleto para examinar a metodologia empregada na quantificação do haleto ditada pelo controle de qualidade do produto final. O protocolo de quantificação atual tem se revelado circunstancialmente inconsistente. O procedimento atual não afeta a qualidade das análises mas o autor desta dissertação entende que existe um espaço para melhoria no grau de consistência e confiabilidade mediante o aperfeiçoamento da metodologia de extração e quantificação do cloreto em resinas epóxi líquidas.

O segundo tema refere-se às alterações de pH observadas fortuitamente durante o processo de hidrólise do óxido de propileno na síntese das cloro aminas (1 Cloro 2 Propanol e 2 Cloro 1 Propanol) na presença do íon haleto e que parece sugerir a reversibilidade da reação de epoxidação sob determinadas condições.

Portanto, os estudos pretendem investigar os temas mencionados acima considerando os aspectos moleculares da presença do íon haleto associado às situações observadas e que, certamente, permitirão contribuir na melhoria do controle produtivo das resinas epóxi líquidas, bem como, dos aspectos químicos e tecnológicos relacionados com o meio reacional contendo óxido de propileno.

O desenvolvimento dos temas destes Projetos de Pesquisa servirão para fundamentar o aperfeiçoamento acadêmico do Candidato no contexto do programa de pós-graduação em química na opção tecnológica.

2.2 Projeto 1,

Quantificação do íon haleto em resinas epóxi líquidas

2.2.1 Síntese de epóxidos

O aspecto sintético geral das resinas epóxi já foi abordada no capítulo 1. Este texto está limitado aos aspectos específicos necessários para o desenvolvimento da temática do Projeto 1. (2.1, 2.2, 2.18).

2.2.1.1 Reação principal de acoplamento – BIS + EPI

A reação principal é o acoplamento, em duas etapas, de duas moléculas de epicloridrina,

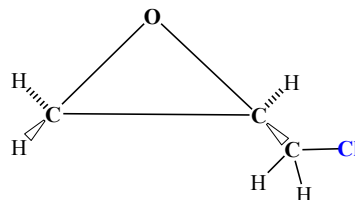


FIGURA 27 - Epicloridrina.

com uma molécula de bisfenol A,

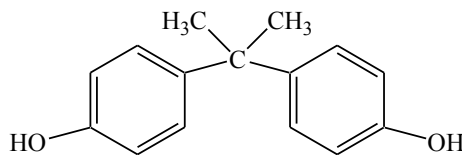


FIGURA 28 - Bisfenol A.

O processo é catalisado pelo cloreto de trimetilbenzilamônio, dissolvido em meio aquoso.

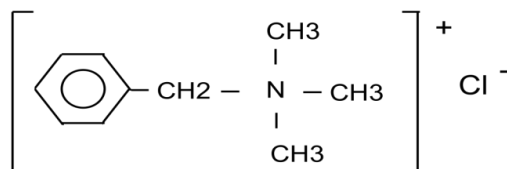
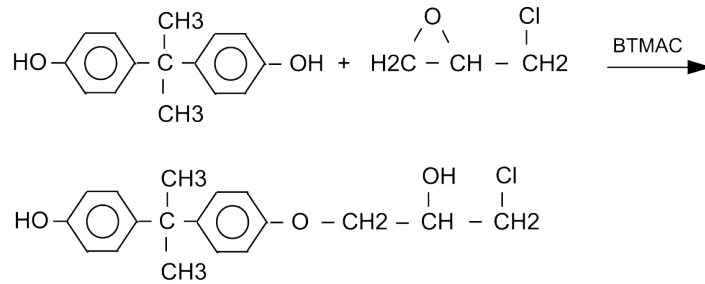
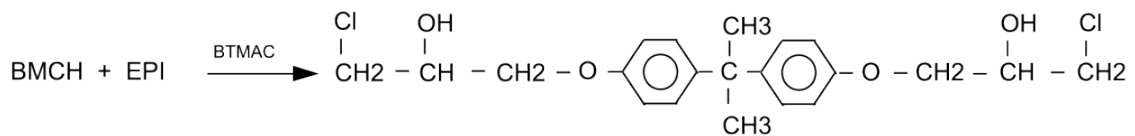


FIGURA 29 - Cloreto de trimetilbenzilamônio.

A primeira etapa consiste na reação do bisfenol A com epicloridrina que produz a bis-monocloridrina, **BMCH**, conforme a equação :

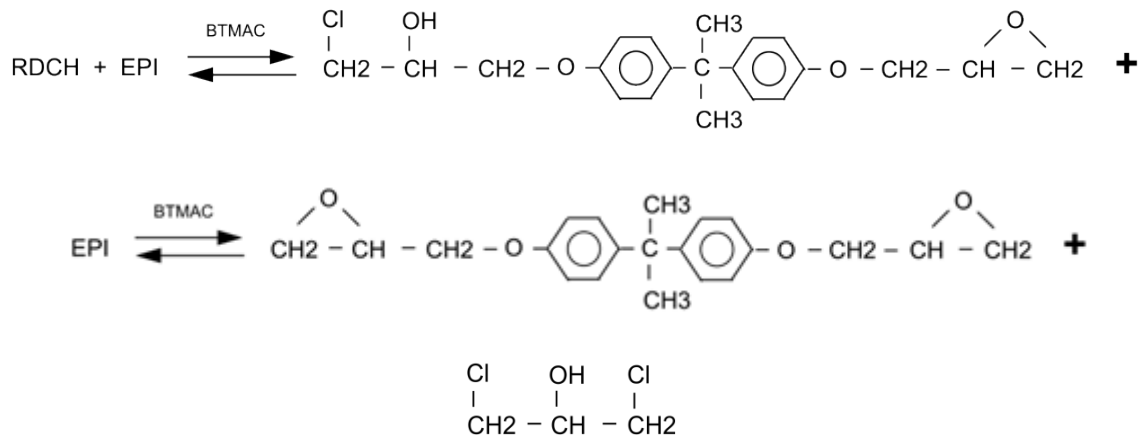


A segunda etapa é a reação do **BMCH** com uma segunda molécula de epicloridrina que produz a resina dicloridrina, **RDCH**, segundo a equação :



2.2.1.2 Reações secundárias – *trans*-epoxidação

Na produção da **RDCH** ocorrem duas reações secundárias. Estas não são indesejáveis. A resina dicloridrina, **RDCH**, reage com uma molécula de epicloridrina, **EPI**, para formar a resina monocloridrina, **RMCH**. Em seguida, esta última reage com uma segunda molécula de epicloridrina, **EPI**, formando o bíglicidil bisfenol A, **DGEBA**, e, como produto minoritário, a glicerina dicloridrina, **GDCH**, conforme a sequência de equações abaixo. O **DGEBA** é o produto final, que é a própria resina epóxi. Estas duas reações são chamadas de *trans*-epoxidação.



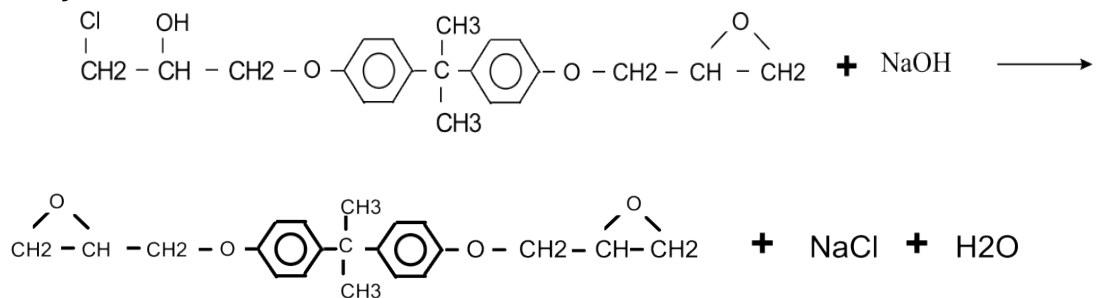
Na realidade a reação acima não é um processo estequiometricamente perfeito de modo que a mistura reacional final é complexa, contendo, além dos

produtos desejados, RMCH, DGEBA, BMCH, RDCH e MHR, pequenas quantidades de moléculas “indesejadas” como a glicerina dicloridrina (GDCH), glicerina monocloridrina entre outros. (1.14)

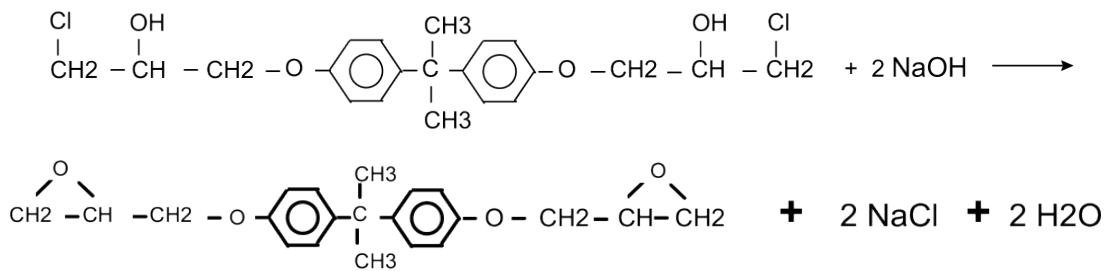
2.2.1.3 Reação de epoxidação

A epoxidação, é a segunda etapa da reação para a produção da diglicidil bisfenol A, **DGEBA**, que é a resina epóxi líquida - LER. Nesta etapa as resinas intermediárias, **RMCH** e **RDCH** (produtos finais do acoplamento – primeira etapa) reagem com soda cáustica e são convertidas em resina epóxi **DGEBA** (diglicidil bisfenol A). Em ambas reações os sub-produtos são **cloreto de sódio** e **água**. Estas reações são importantes no projeto porque mostram a formação do cloreto de sódio.

Reação do **RMCH**:



Reação do **RDCH**:



2.2.1.4 Problema do haleto residual

Como mostrado no item anterior, nas duas reações para preparação do **DGEBA** os resíduos são o cloreto de sódio e a água. A água é de fácil remoção mas a retirada do cloreto de sódio da massa da resina epóxi não é simples.

A oclusão do cloreto de sódio na massa da resina epóxi e a dificuldade da sua remoção podem ser compreendidas observando a estrutura molecular da resina epóxi líquida (Figura 10). O corpo da resina é uma rede tridimensional decorrente do processo de polimerização linear onde existem ligações covalentes intramoleculares e interações intermoleculares fracas transversais entre as cadeias da molécula do epóxi. As interações intermoleculares são a origem da viscosidade da resina que é a manifestação macroscópica. Essas interações associadas à estereoquímica local da molécula tornam a estrutura da resina complexa. A retenção do cloreto de sódio está associada a essa complexidade. (2.3, 2.4) A título de exemplo a complexidade molecular da resina tipo EPON SU-8, Figura 30, é tratada no artigo de Lau *et al.* (2.5, 2.6)

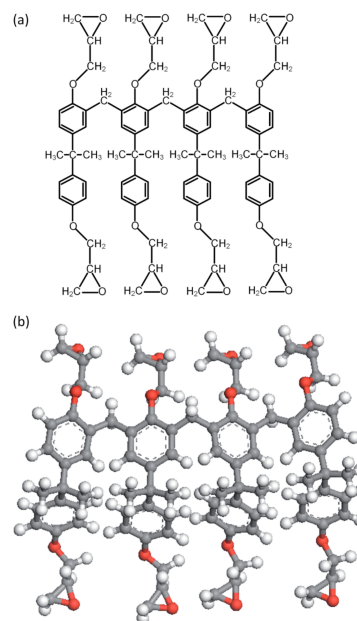


FIGURA 30 - Estruturas química (a) e molecular (b), da resina EPON SU-8 simuladas. (2.6)

O final do processo preparativo contém produtos de solubilidades diferentes: resina, cloreto de sódio e água. Essa diversidade de compostos na mistura reacional final associada à viscosidade da resina dificulta a remoção quantitativa do haleto ocluído na massa da resina acabada.

Uma remoção consistente é desejável já que o teor residual do haleto influí na qualidade e conseqüente aplicabilidade do produto final. Por exemplo, o haleto ocluído age como retardante no processo de cura durante a aplicação da resina líquida visto que tende a obstruir a interação das moléculas da resina epóxi com as moléculas do solidificante. Em outro exemplo, quando uma resina termoplástica é

usada como revestimento, o íon haleto presente pode atacar o substrato. Ainda, o íon haleto afeta negativamente o comportamento elétrico da resina.

O cloreto de sódio, sendo um composto iônico, requer o uso de um solvente polar, no caso a água, para remoção, que é dificultada pela insolubilidade e viscosidade da matriz orgânica. Uma remoção eficiente seria possível com ação conjugada de aquecimento, agitação e solvente. Todavia essa abordagem tem limitações devido à indução da deterioração química e alteração nas características físicas da matriz orgânica, obrigando a um compromisso que é a lavagem com água a temperatura ambiente que resulta em um produto consistente e aceitável comercialmente apesar da presença do haleto residual ocluído.

A quantificação correta do teor de haleto residual é uma imposição do controle da qualidade do produto final. Essa necessidade fundamentou o interesse no aperfeiçoamento do procedimento 1 para desenvolver o procedimento 2.

2.2.1.5 Aspectos analíticos

Como exposto no item anterior, um método consistente de quantificação do haleto residual é crítico porque o teor de haleto residual influi na qualidade do produto final.

Serão estudadas e avaliadas a precisão, reprodutibilidade, linearidade, limite de detecção, quantificação e interferentes na determinação do haleto residual na resina líquida na faixa de 0,5 a 20 µg/g.

Este estudo analítico, será utilizado para a obtenção de dados com o objetivo de comprovar a eficácia ou não, quanto à introdução de aditivos no processo de extração do íon da massa de resina epóxi líquida.

A técnica analítica a ser utilizada no projeto será a potenciometria. Esta técnica é utilizada pela “The DOW Chemical Company”, e utiliza o nitrato de prata aquoso como reagente, tolueno como solvente aromático apolar e metanol como solvente polar (2.7, 2.8).

Testes preliminares indicaram uma melhoria na exatidão do método padrão com a presença da água em associação com solventes orgânicos menos polares.

Portanto será investigado o efeito da introdução da água à mistura de solventes da resina no método padrão bem como a utilização de solventes com polaridades diferentes na dissolução das amostras de resinas.

Os resultados de testes analíticos preliminares, sugerem boa possibilidade para melhoria do método analítico utilizado pela unidade de resinas epóxi líquida da Dow Brasil (2.9, 2.10).

Resumindo, considerando o interesse e visando a melhoria contínua do processo industrial, existe a necessidade de avaliar a eficiência do processo atual e estudar possíveis melhorias na etapa de extração do íon haleto da resina epóxi bem como no processo de quantificação do haleto na massa do produto final.

Para alcançar esses objetivos serão estudados, sequencialmente, os seguintes aspectos:

1. Analisar os aspectos fundamentais do processo de agregação molecular nas resinas e a sua relação com a oclusão do haleto.
2. Avaliar o uso de solventes de diferentes polaridades no processo de preparação de amostras analíticas de resinas.
3. Realizar estudos da confiabilidade do processo de quantificação do teor de haleto residual em amostras preparadas de acordo com os resultados do item 2.

Acreditamos que esses estudos possibilitarão o aperfeiçoamento do processo de remoção e quantificação do haleto residual na resina acabada.

2.3 Projeto 2

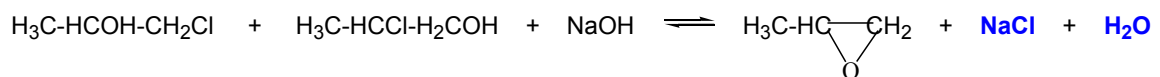
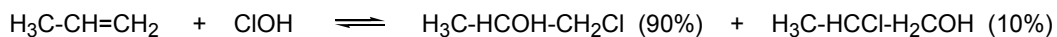
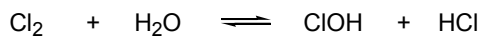
Hidrólise do óxido de propileno em meio salino

Os aspectos básicos da química dos glicóis e epóxidos podem ser encontrados em referências (2.11, 2.12).

2.3.1 Síntese do óxido de propileno

Existem diversos procedimentos para a síntese do óxido de propileno. A saber, o processo da cloridrina, processo eletroquímico, processo de oxidação direta, processo de oxidação via peróxidos, e técnicas que utilizam hidrocarbonetos. Neste Projeto será tratado especificamente o processo de cloridrina para a síntese do óxido de propileno (2.13).

No processo da cloridrina, que é análogo ao processo de produção do óxido de etileno, os reagentes são o cloro, água, e propileno. A cloração do propileno é realizada pelo ácido hipocloroso formado com a dissolução do cloro na água (água de cloro). Em seguida a halohidrina formada reage com uma base inorgânica, hidróxido de sódio, para gerar o óxido de propileno, conforme as reações:



A seletividade do processo é da ordem de 94% em mol e gera como subprodutos o 1,2-dicloropropano na ordem de 4 a 5% em mol e cerca de 1 a 2% em mol de éter diisopropílico clorado, $\text{CH}_3\text{-HC}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-O-CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-CH}_3$. Outros subprodutos são o cloreto de sódio e água.

2.3.2 Hidratação do óxido de propileno

O óxido de propileno, OP, é convertido em propileno glicol por meio da hidratação do óxido de propileno conforme equação da Figura 29.

A hidratação pode ser efetuada sem catalisador ou catalisada por ácidos ou bases.

No processo não-catalítico a hidratação é realizada a 200-220 °C e no processo catalítico a hidratação ocorre a 150-180 °C, pressão entre 1,5-1,8 MPa e

na presença de uma resina trocadora de íons ou pequenas quantidades de ácido sulfúrico ou um álcali.

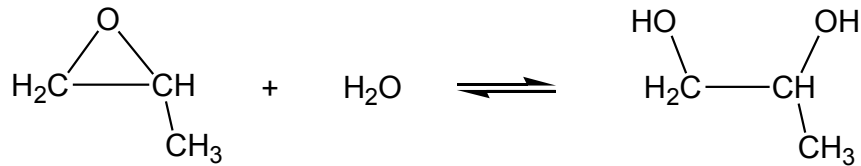


FIGURA 31 - Reação de hidratação do óxido de propileno.

Um grande excesso de água é utilizado na conversão de óxido de propileno. A reação não é “limpa”, produzindo uma mistura de mono-, di-, e tri-propileno glicóis, conforme as equações da Figura 32. A distribuição típica do produto é PG 90% e 10% de co-produtos.

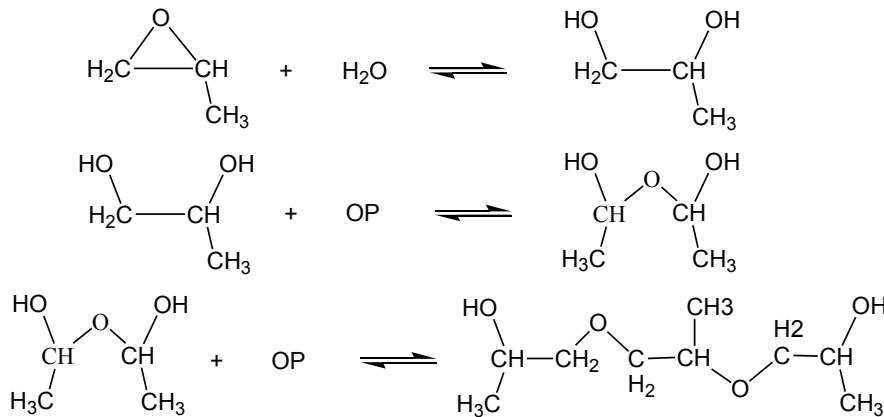


FIGURA 32 - Reações da síntese de glicóis usando óxido de propileno, OP.

Após completada a reação de hidratação, o excesso de água é removido em torres de secagem, e os glicóis são purificados por destilação em alto vácuo.

2.3.3 Hidrólise do óxido de propileno em meio iônico

Em testes realizados foram observados a ocorrência de um aumento do pH do meio reacional no processo de hidratação catalítico em determinadas circunstâncias.

O fenômeno pareceu relevante e sendo o objetivo deste Projeto a investigação dos aspectos moleculares e reacionais da presença do haleto no ciclo da química da resina epóxi, pretende-se estudar o comportamento reacional do óxido de propileno em meio salino.

A etapa final da síntese do óxido de propileno pelo processo da cloridrina também pode ser lida como a reação de síntese do diol.

Os resultados de estudos preliminares sugerem, sob certas condições, a possibilidade de uma interação nucleofílica entre o óxido de propileno e uma base de Lewis, no caso o haleto.

Essa interação provocaria a reversão da reação de epoxidação assimétrica do 1-cloro-2-propanol ou do 2-cloro-1-propanol (2.14, 2.15, 2.16). A presença de um excesso de óxido de propileno poderia induzir, como reação secundária, o deslocamento de equilíbrio na reação de hidrólise do óxido de propileno no sentido da formação da halohidrina (2.17, 2.18). A prova desta hipótese é o aumento no valor da pH do meio reacional.

Neste tema será investigado a reação de hidrólise do óxido de propileno em soluções salinas são os seguintes pontos de vista:

1. Implicações estequiométricas
2. Identificação dos produtos da reação
3. Influência do tipo de haleto na hidrólise do óxido de propileno
4. Investigação da reversão da reação de epoxidação.
5. Aplicação tecnológica

2.4 Resultados esperados dos projetos

- Aperfeiçoamento acadêmico do candidato.
- Melhoria no processo de extração do haleto da resina acabada.
- Melhoria do método de quantificação analítica do haleto.
- Compreensão do desempenho de aditivos no processo de extração do haleto.
- Compreensão da reação de hidrólise do óxido de propileno em soluções salinas com extensão para a aplicação tecnológica.

Capítulo 3

Projeto 1

Quantificação do Íon Haleto em Resinas Epóxi

Projeto 1

Quantificação do íon haleto em resinas epóxi

3.1 Introdução

Teoricamente o conteúdo em halogênio do DGEBA pura é “zero”. Na prática a resina comercial pode conter até 1% de cloro. Para alguns tipos de resina nos quais se deseja a auto-extinguibilidade o teor em halogênio “ligado” pode atingir 30% como alternativa para adição de bromo ou flúor. (3.1)

Nas resinas o halogênio pode estar presente em diversas formas. Em um caso devido a dehidroclororação incompleta o organo clorado residual sendo reativo pode sofrer hidrólise. Em uma outra situação quando a resina é produzida pela reação da epicloridrina com um álcool secundário o halogênio está presente como íon e não é reativo.

O teor total do halogênio pode ser determinado de diversas formas. Em um caso realizando a oxidação completa da amostra possibilita a determinação do teor do haleto total como cloreto de prata. O teor do cloro do organoclorado é determinado via subtração do cloro iônico determinado por procedimento padrão. O organoclorado hidrolisável pode ser determinado via reação com excesso de hidróxido de sódio seguido de retrotitulação com ácido clorídrico. Existem 3 procedimentos para quantificar o halogênio hidrolisável nas resinas epóxi produzidas por meio da epicloridrina à saber: PN, Dow e ISO. (3.2)

No projeto da dissertação será tratado somente a problemática da quantificação do haleto residual iônico proveniente do processo sintético.

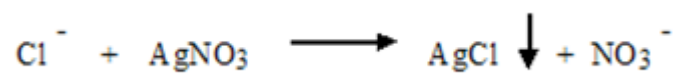
3.2 Procedimento analítico 1 (original)

O protocolo atualmente utilizado nas plantas da Dow para a quantificação do haleto residual tem se revelado circunstancialmente inconsistente. O procedimento atual, **não** afeta a qualidade dos produtos, mas observando o desempenho dos testes realizados quotidianamente no monitoramento do processo produtivo, entendemos que existem oportunidades e espaço para melhoria do desempenho quanto à consistência e confiabilidade do resultado mediante o aperfeiçoamento da metodologia de quantificação.

O procedimento está descrito no manual interno da Dow Química (3.2)

“Uma amostra de resina epóxi é dissolvida em 40/60 de tolueno/metanol e titulada potenciométricamente com solução de nitrato de prata até o ponto final. É utilizado um titulador automático e eletrodo combinado de prata nesta titulação. Os íons prata reagem com cloretos produzindo, o cloreto de prata, este cloreto de prata produzido é insolúvel e o eletrodo detecta o excesso de íon prata quando o ponto de equivalência é encontrado”.

Quimicamente, o método é a titulação argentométrica do íon cloreto presente. O procedimento quantifica somente o cloreto iônico livre. Os cloros covalentes não são detectados por este método.



O método, equipamentos e todos os reagentes e recursos analíticos foram disponibilizados pela patrocinadora do estudo.

A técnica analítica, a instrumentação utilizada no estudo e desenvolvimento do projeto para determinação e quantificação do íon haleto em resina epóxi líquida, bem como o desenvolvimento do estudo da proposta de melhorias do método estão listados a seguir.

3.2.1 Tipos de desvios

Tipo de Desvio	Consequências e como proceder
Erro no ponto inflexão na curva de reação da titulação.	<p>Consequência Desvio na avaliação do resultado analítico – Reclamação de cliente interno e externo</p> <p>Proceder Verificar “troubleshoot” do equipamento, os parâmetros analíticos, eletrodo, tubulações e reagentes.</p>
Prazo de padrões para fatoração com prazo de validade vencido.	<p>Consequência Desvio no resultado analítico – Reclamação de cliente interno e externo /</p> <p>Proceder Não executar padronização de soluções com padrões com prazo de validade vencida.</p>

3.2.2 Instrumentação e reagentes

<p>Titulador programavel "Metrohm DMS Titrino 716 ou equivalente. Bureta automática, Metrohm ou equivalente. Unidade intercambiável com capacidade de 1 mL, Metrohm ou equivalente. Eletrodo de medição de prata sem eletrólito, Metrohm (Ref.6.0430.100). Becker de 150 mL e 250 mL, e barras magnéticas. Agitador magnético. Dosadores volumétricos ou pipetas volumétricas de 10 mL, 25 mL, 50 mL e 100 mL. Balança analítica com precisão de +/- 0,0001g Mettler Toledo – modelo XS204 Delta Range ou equivalente. Seringa de vidro de 100 µL.</p>	Análise
--	---------

<p>Tolueno grau HPLC - Fornecedor: Merck ou equivalente Metanol grau HPLC - Fornecedor: Merck ou equivalente Nitrato de prata p.a., fornecedor: Merck Acetona grau técnico, Fornecedor: Rhodia Verde de bromocresol em pó p.a, Fornecedor: Merck Cloreto de potássio p.a, Fornecedor: Merck Ácido Nítrico p.a, Fornecedor: Merck</p>	<p>Análise Limpeza dos eletrodos Preparação de solução Preparação de padrão</p>
--	--

Soluções	USO
<p>Solução indicadora de verde de bromocresol 1% (aquoso). Solução de nitrato de prata 0,0025 N em metanol. Solução padrão de cloreto de potássio (aquoso). Solução Ácido Nítrico 1: 1 Água.</p>	Execução do teste analítico

3.2.3 Condições do titulador

O titulador “Metrohm DMS Titrino 716” foi programado conforme as instruções e parâmetros descritos abaixo segundo o manual de operação do fabricante. (3.3)

3.2.4 Parâmetros para determinação do “branco” da análise.

Este passo do procedimento tem como objetivo parametrizar todos os reagentes e solventes usados e determinar o volume gasto do titulante (AgNO_3 0,0025N em metanol) fatorado.

A determinação do volume gasto do branco da análise, será utilizada no cálculo final do ensaio para determinação do cloreto iônico.

A rotina com os parâmetros para titulação usando o titulador Metrohm DMS Titrino 716 foi:

Parâmetros para titulação

Método: **DET U** (Titulação Dinâmica, onde o reagente é dosado através de incremento variáveis de volume. A dosagem é controlada através do desvio (variação de mV/min) e/ou tempo fixo de equilíbrio).

Parâmetros

> Titration parameters (Parâmetro de Titulação)

meas.pt.density (número de medições feitas pelos eletrodos antes da dosagem do titulante).....4
min.incr. (volume mínimo de dosagem do titulante)2uL
Tit. Rate (volume/tempo máximo de dosagem do titulante)0.40mL/min
Signal drift (desvio de sinal).....50mV/min
Equilibr.time (tempo de equilíbrio da reação entre as dosagens de titulante)26 s
Start V (volume inicial de titulante dispensado)OFF
pause (tempo inicial de espera antes de iniciar a titulação)0s
meas. Input (porta de entrada do sinal de medição)1
temperature (temperatura da análise)25°C

> Stop conditions (Condições de Parada da Titulação)

stop V (valor numérico do titulante dispensado)abs
stop V (volume máximo de titulante dispensado)2mL/min
stop U (milivoltagem onde a titulação deve ser encerrada).....OFFmV
stop EP (números de ponto de inflexão encontradas)5
filling rate (velocidade de enchimento da bureta)mL/min

> Statistics (Estatística)

Status (seleção de função estatística)OFF
Meann=0
Res.tab.....Original

> Evaluation (Avaliação)

EPC (sensibilidade do equipamento para encontrar o ponto de inflexão)5mV
EP recognition (ponto de inflexão a ser reportado)all
fix EP1 at pH (opção de fixar a milivoltagem de viragem)OFF mV
pK/HNP (constante para titulação com amostras salinas)OFF

> Preselections (Questões antes de iniciar a titulação)

req. Ident. (Ativar o registro de identificação da amostra)OFF
req.smpl size (ativar o registro de massa)OFF
activate pulse (ativar a dosagem automática)OFF

3.2.5 Parâmetros para determinação do cloreto na resina líquida.

Estes parâmetros tiveram como objetivo facilitar a determinação do cloreto iônico ocluso na massa de resina líquida.

A rotina com os parâmetros para titulação do equipamento Metrohm DMS Titrimo 716 foi:

Método: **DET U** (Titulação Dinâmica, onde o reagente é dosado através de incremento variáveis de volume. A dosagem é controlada através do desvio (variação de mV/min) e/ou tempo fixo de equilíbrio)

Parâmetros

> **Titration parameters** (Parâmetro de Titulação)

meas.pt. density (número de medições feitas pelos eletrodos antes da dosagem do titulante).....4
min.incr. (volume mínimo de dosagem do titulante)2uL
Tit. Rate (volume/tempo máximo de dosagem do titulante)1mL/min
Signal drift (desvio de sinal).....50mV/min
Equilibr.time (tempo de equilíbrio da reação entre as dosagens de titulante)26 s
Start V (volume inicial de titulante dispensado)OFF
pause (tempo inicial de espera antes de iniciar a titulação)0s
meas. Input (porta de entrada do sinal de medição)2
temperature (temperatura da análise)25°C

> **Stop conditions** (Condições de Parada da Titulação)

stop V (valor numérico do titulante dispensado)abs(5mL)
stop V (volume máximo de titulante dispensado)10 mL/min
stop U (milivoltagem onde a titulação deve ser encerrada).....OFF
stop EP (números de ponto de inflexão encontradas)1
filling rate (velocidade de enchimento da bureta)max. mL/min

> **Statistics** (Estatística)

status (seleção de função estatística)OFF

> **Evaluation** (Avaliação)

EPC (sensibilidade do equipamento para encontrar o ponto de inflexão)5mV
EP recognition (ponto de inflexão a ser reportado)all
fix EP1 at pH (opção de fixar a milivoltagem de viragem)OFF mV
pK/HNP (constante para titulação com amostras salinas)OFF

> **Preselections** (Questões antes de iniciar a titulação)

req. Ident. (Ativar o registro de identificação da amostra).....OFF
req.smpl size (ativar o registro de massa).....all
activate pulse (ativar a dosagem automática)OFF

>def

> **formula**

RS1 = EP1*C02*C33/C00

RS1 text

RS1 decimal Places 4

RS1 Unit ppm

>**common variables**

> **Report** Full; curve

>**mean** MN1 = RS1

3.2.6 Antes de iniciar o procedimento

Na titulação toda a vidraria a ser utilizada deverá estar limpa e seca.

A solução titulante deve ser usada a temperatura ambiente de 25 °C +/-2 °C. Caso haja qualquer alteração durante o uso da solução deve ser aplicado o fator de correção de temperatura conforme referência ASTM. (3.3)

3.2.7 Interferentes e cuidados analíticos.

Substância Interferente / Classificação	Nível da Interferência / Tratamento
<p>Fotodegradação do nitrato de prata</p> <p>Classificação: Degradação do titulante</p>	<p>Nível de interferência:</p> <p>Interfere caso a concentração da solução de nitrato de prata seja degradada. Inferior a concentração determinada durante a fatoração.</p> <p>Tratamento: Utilizar frasco âmbar para armazenar da solução de nitrato de prata ou proteja o frasco/solução com papel alumínio.</p>
<p>Amostras fortemente alcalinas</p> <p>Classificação: Interferente da matriz.</p>	<p>Nível de interferência:</p> <p>Interfere caso haja presença de substância alcalina.</p> <p>Tratamento: Adicionar uma gota de verde de bromocresol e neutralizar a mistura (amostra + solventes) com HNO₃ 1:1 antes de iniciar a titulação.</p>
<p>Solventes de fornecedores ou lotes diferentes a ser utilizados.</p> <p>Classificação: interferente de reagentes e solventes.</p>	<p>Nível de interferência:</p> <p>Interfere caso estes solventes estejam contaminados com haletos que possam reagir com o titulante (AgNO₃) e por consequência encontrar teor do haleto acima do real ocluso na resina.</p> <p>Tratamento: Realizar análise do branco para verificar a condição dos solventes e reagentes. Garantir a limpeza das vidrarias utilizadas.</p>

3.2.8 Procedimento analítico 1 - Primeira etapa
Determinação do “branco”

Estes passos devem ser seguidos na sequência estabelecida.

Passo	Ação
1	No titulador Metrohm DMS Titrino 716, selecionar o método para “Análise do Branco para Cloretos Iônicos e Hidrolisáveis “. Pressionar tecla < USER METHODS > e em seguida Pressionar a tecla <ENTER> . Digitar o número <12> e Pressionar a tecla < ENTER > novamente para confirmar.
2	Em um béquer de 250 ml, adicione 40 ml de tolueno 60 ml metanol. Adicionar 1 gota de Verde de Bromocresol 1% aquoso. Adicionar gota a gota, HNO ₃ 1:1 até a mudança da cor azul para amarelo, tomando-se o cuidado de não adicionar em excesso, pois interferirá no resultado da análise
3	Insira os eletrodos e titule a amostra com Solução de Nitrato de Prata 0,0025N em metanol com a bureta de 1 ml.
4	Pressione a tecla <Start> para iniciar a titulação
5	Anote o volume gasto na titulação e insira o valor encontrado em C01.

3.2.9 Procedimento analítico 1 – Segunda etapa

Determinação do haleto ocluso na amostra

Preparação da amostra para determinação do **haleto ocluso** na massa de resina líquida. Estes passos devem ser seguidos na sequência estabelecida.

Passo	Ação
1	Em um béquer de 250 mL, pese com auxílio de uma balança analítica, 10 gramas de amostra de resina epóxi registrando a massa.
2	Adicionar 40 mL de tolueno.
3	Inserir um bastão magnético e com auxílio de um agitador magnético homogenize a mistura até total dissolução da amostra.
4	Adicione 60 mL de metanol. Mantendo a agitação até que mistura resultante esteja homogênea.
5	Adicionar 1 gota de Verde de Bromocresol 1% aquoso.
6	Adicionar gota a gota, HNO ₃ 1:1 até a mudança da cor azul para amarelo, tomando-se o cuidado de não adicionar em excesso, pois interferirá no resultado da análise.
7	No titulador automático 716, selecionar o método para “Análise de Cloretos lônicos”. Pressionar tecla < USER METHODS > e em seguida Pressionar a tecla <ENTER>. Digitar o número < 3 > e Pressionar a tecla < ENTER > novamente para confirmar.
8	Pressionar a tecla <C-fmla> e inserir na constante do método C01 o valor do Branco (Procedimento de Análise do Branco) e teclar <Enter> para confirmar a entrada do dado. Salvar o método de acordo como descrito na Descrição técnica dos Equipamento Titrimétrico 716.
9	Introduza os eletrodos na amostra previamente preparada e pressione a tecla <Start>.
10	Surgirá no display a mensagem “Sample Size” insira a massa da amostra através do teclado e tecla <Enter>.
11	Selecione a unidade em g (gramas) e tecla <Enter>.
12	Titule a amostra com solução de nitrato de prata 0,0025 N em metanol com a bureta de 1 mL até ponto de equivalência.
13	O equipamento irá imprimir automaticamente a concentração de Cloretos lônicos na amostra em ppm.

3.2.10 Procedimento analítico 1 – *Terceira etapa* Titulação para determinação do haleto ocluso

Estes passos devem ser seguidos na sequência estabelecida.

Passo	Ação
1	No titulador Metrohm DMS Titrimo 716, selecionar o método para “Análise de Cloretos Iônicos “. Pressionar tecla < USER METHODS > e em seguida Pressionar a tecla <ENTER>. Digitar o número < 3 > e Pressionar a tecla < ENTER > novamente para confirmar.
2	Pressionar a tecla <C-fmla> e inserir na constante do método C01 o valor do Branco (Procedimento de Análise do Branco) e teclar <Enter> para confirmar a entrada do dado. Salvar o método de acordo como descrito na Descrição técnica dos Equipamento Titrimo 716.
3	Introduza os eletrodos na amostra previamente preparada e pressione a tecla <Start>.
4	Surgirá no display a mensagem “Sample Size” insira a massa da amostra através do teclado e tecla <Enter>.
5	Selecione a unidade em g (gramas) e tecla <Enter>.
6	Titule a amostra com solução de nitrato de prata 0,0025 N em metanol com a bureta de 1 mL até ponto de equivalência.
7	O equipamento irá imprimir automaticamente a concentração de Cloretos Iônicos na amostra em ppm.

3.2.11 Procedimento analítico 1 – Quarta etapa
Cálculo do cloreto iônico residual ocluso na massa de resina

O equipamento calcula a concentração de cloreto iônico na amostra pela equação abaixo:

$$CI (ppm) = \frac{(EP1 - C01) \times 88,75 \times C31}{C00}$$

Onde:

EP1 = Volume da Solução metanólica de Nitrato de Prata 0,0025 N gasto para titular a amostra

C01 = Volume da Solução metanólica de Nitrato de Prata 0,0025 N gasto para titular o branco

88,75 = constante (Normalidade do nitrato * Equivalente grama dos cloretos * 1000000) / 1000

C31 = Fator da Solução de Nitrato de Prata em metanol.

C00 = Massa da amostra.

3.2.12 Procedimento analítico 1 (original)
Estudo da precisão

Os dados de precisão para este procedimento, utilizando amostra padrão de cloreto iônico com teor de cloretos iônico médio de 9,84 ppm indicam um Desvio Padrão (DP) de +/- 0,11 ppm (n= 10).

Esperar que os valores desviem da média não mais do que DP = +/- 0,11 ppm (n=10), com base no estudo do método.

3.2.13 Procedimento analítico 1 (original)
Estudo da exatidão
Sem definição

3.2.14 Procedimento analítico 1 (original)
Estudo da linearidade
Sem definição

3.2.15 Procedimento analítico 1 (original) Estudo do desempenho analítico

Objetivos:

- Determinar o teor de cloreto iônico ocluso na massa da resina líquida
- Determinar o desvio padrão e o intervalo de confiança do procedimento utilizando como referência uma amostra de DER 331 _Lote: 09/2013.

Dados da amostra de referência:

Procedimento	Cloreto Ionico em resina líquida
Produto	DER 331
Lote	set/13
Data	17/09/2013
Método	Procedimento original da patrocinadora
Executante	Marcus
Equipamento	Titrimo 716_Metrohm

Date	Executante	Cloreto Iônico (ug/g)	Massa resina (g)
17/09/2013	Marcus	0,79	10,0728
	Marcus	0,80	10,1244
	Marcus	0,70	10,0487
	Marcus	0,86	10,0978
	Marcus	0,62	10,0907
	Marcus	0,67	10,0268
	Média	0,74	
	Desvio padrão	0,09	
	Desvio padrão Relativo	12,58%	
	No testes n	6	
	Grau de liberdade	5	
	t-Student - 95%	2,571	
	Intervalo de confiança 95%	0,24	
	Intervalo de confiança 95% (relativo)	32,3%	

TABELA 2 - Resultado da amostra DER 331 Lote: 09/2013 (referência) usando o procedimento 1.

O resultado descrito na Tabela 2, representa o valor médio de cloreto iônico determinado na amostra de resina líquida (amostra de referência utilizada no projeto).

Conforme descrito, o valor sinalizado em amarelo, é o valor médio de seis ensaios.

Date	Executante	Cloreto lônico (ug/g)	Massa resina (g)	Massa Cl- (ug)	Adição Cl- 10ug	Result. Amostra ug/g	Spike-Result esperado ug/g	Recup. Cloreto %
10/10/2013	Marcus	6,6129	10,2453	100	9,7606	0,74	10,4811	63,1
	Marcus	5,8529	10,3089		9,7004		10,4210	56,2
	Marcus	7,1593	10,1005		9,9005		10,6207	67,4
	Marcus	5,4597	10,2099		9,7944		10,5148	51,9
	Marcus	6,7774	10,1844		9,8189		10,5393	64,3
	Média	6,37					Média	60,6
	Desvio padrão	0,70						
	Desvio padrão Relativo	0,11						
	No testes n	5						
	Grau de liberdade	4						
	t-Student - 95%	2,78						
	Intervalo de confiança 95%	1,94						
	Intervalo de confiança 95% (relativo)	0,30						

TABELA 3 - Resultado da amostra de DER 331 Lote: 09/2013 “fortificada” com cloreto de sódio usando o procedimento 1.

A Tabela 3, demonstra o resultado médio e a “recuperação” do cloreto na amostra fortificada com o haleto (Cl) para avaliar a “recuperação” do método analítico original (procedimento 1).

A baixa “recuperação” sinalizou que existe oportunidade de melhoria no método original.

A partir deste resultado, foram levantadas algumas hipóteses e traçado plano de pesquisa para entender os motivos da baixa “recuperação” do haleto ao determinar o cloreto ocluso na massa da resina epóxi líquida.

Os resultados, desvios e “recuperações”, foram obtidos conforme dados registrados. Não havendo tratamentos ou exclusões de testes.

O objetivo da não supressão de resultados neste estudo, tem como intenção entender e avaliar a condição de aplicação do procedimento original.

Simulando uma condição de rotina de trabalho, onde os resultados são gerados e emitidos para qualificação de produto final e pontos para monitoramentos do processo da resina epóxi líquida.

Observação

O termo “fortificação” significa uma “adição padrão” de um reagente.

Data	Executante	Result	Spike ug/g	Recup. %
22/01/2013	Marcus	10,1775	10,0	101,8
22/01/2013	Marcus	10,1084		101,1
22/01/2013	Marcus	10,0555		100,6
22/01/2013	Marcus	10,0546		100,5
22/01/2013	Marcus	10,2587		102,6
22/01/2013	Marcus	10,3037		103,0
22/01/2013	Marcus	10,0893		100,9
22/01/2013	Marcus	10,0033		100,0
22/01/2013	Marcus	10,1430		101,4
22/01/2013	Marcus	10,0934		100,9
Média		10,1287	Média	101,3
Desvio padrão		0,09		
Desvio padrão Relativo		0,93%		
No testes n		10		
Grau de liberdade		9		
t-Student - 95%		2,262		
Intervalo de confiança 95%		0,21		
Intervalo de confiança 95% (relativo)		2,1%		

TABELA 4 - Resultado de “recuperação” do cloreto na **ausência** da resina epóxi líquida.

O ensaio registrado na Tabela 4, tem como objetivo avaliar a eficiência do Procedimento 1 (original), fazendo uso de uma solução padrão de cloreto iônico simulando uma amostra. Porém, sem a interferência da resina epóxi líquida à mistura.

O resultado do teste sinaliza que o método é capaz de determinar a concentração real do haleto de interesse, visto que o resultado médio do ensaio, apresenta “recuperação” próximo de 100%. Portanto, uma ótima “recuperação”.

3.2.16 Procedimento analítico 1

Críticas e comentários

O método originalmente mostrou-se deficiente para a determinação do íon cloreto em resina epóxi líquida.

Os testes analíticos conforme Tabelas 2, 3 e 4 demonstram a deficiência do procedimento original.

Testes de precisão, utilizando-se como princípio a recuperação de adições de massas conhecidas de íon cloreto, confirmou a baixa eficiência e precisão. Portanto, sinalizando oportunidades de melhorias

Nesta etapa do estudo de pesquisa levantou-se algumas hipóteses sobre a deficiência e criou-se uma planilha para verificar as causas e propor uma solução viável.

Tipo de eletrodo utilizado.

Tipos de solventes.

Massa de resina epóxi definida no método/procedimento.

Tempo de homogeneização da mistura

Parâmetros definidos no titulador.

Velocidade de adição do titulante (reação do $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3$).

3.2.17 Propostas para melhorias - analíticas, segurança e higiene industrial

Durante o desenvolvimento do projeto surgiram varias idéias para melhorias no processo analítico da determinação do íon Cl^- na massa de resina epóxi líquida,

1. Adição de um solvente altamente polar (água), à mistura de solventes (Tolueno e Metanol), definido no método original de forma a facilitar a dissociação do haleto presente no meio e por consequência, promover a melhoria na determinação dos pontos de inflexação / equivalência da reação.

2. Utilização de eletrodos Metrohm revestidos (coating) de “sulfeto” e ou “cloreto” para melhorar de sensibilidade do sistema (titulador potenciométrico). Há recomendação por alguns fabricantes de eletrodos, sobre a conveniência do uso de eletrodos com revestimento (coating) para melhorar a sensibilidade em baixa concentrações de haletos. Sendo a concentração esperada do haleto na resina líquida entre 1 a 5ug/g, utilizou-se durante o estudo eletrodos com coating, acreditando que haveria uma melhoria na resposta e sensibilidade do eletrodo e consequente melhoria do desempenho analítico, ou seja menor desvio, melhor linearidade e recuperação, quando realizado a “fortificação” da resina com o haleto.

3. Utilização de bureta automática com volume compatível para a determinação da concentração do haleto na faixa de 1 a 5 ug/g na massa de resina a ser analisada. Conforme orientação do fabricante do equipamento (titulador/bureta automática), foi respeitado em todos os testes, a não utilização de volumes menores que 10% do volume da bureta e não mais que 90%, evitando assim desvios analíticos.

É importante considerar que a determinação do halogênio é realizada de forma **intensiva e rotineira** para qualificação de lote final e em fases do processo produtivo.

Nessas condições, devem ser consideradas a metodologia a ser seguida a risca pelo operador durante a execução do ensaio em um laboratório de análise para manter a reprodutibilidade analítica aliada à execução rápida e observada a segurança do operador e a higiene industrial com o objetivo de minimizar a exposição do mesmo aos solventes.

1 Substituição dos solventes orgânicos por outros menos nocivos e que apresente desempenho analítico similar. O projeto, sinalizou a possibilidade de substituição do metanol por etanol no procedimento.

2 Utilização de exaustores ou capelas é recomendado para eliminar ou minimizar exposição a agentes químicos nocivos à saúde.

3.3 Procedimento analítico 2

3.3.1 Introdução

Durante o estudo de pesquisa e com base nas hipóteses de deficiências levantadas na primeira etapa do estudo, registradas e comentadas no item anterior. Foram executados diversos ensaios.

Conforme estudo e resultados a seguir, focou-se na adição da água à mistura de solventes originais definidos no procedimento 1 (Tolueno e Metanol) sendo água o promotor da dissociação do cloreto de sódio residual ocluso na massa da resina.

3.3.2 Procedimento analítico 2 - *Primeira etapa*

A primeira etapa consiste na determinação do “**branco**”.

Estes passos devem ser seguidos na sequência estabelecida.

Passo	Ação
1	No titulador Metrohm DMS Titrino 716, selecionar o método para “Análise do Branco para Cloretos Iônicos e Hidrolisáveis “. Pressionar tecla < USER METHODS > e em seguida Pressionar a tecla <ENTER> . Digitar o número <12> e Pressionar a tecla < ENTER > novamente para confirmar.
2	Em um béquer de 250 mL, adicione 40 mL de tolueno, 60 mL metanol e aproximadamente 6,5 mL de H ₂ O (+/- 0,5 mL) Adicionar 1 gota de Verde de Bromocresol 1% aquoso. Adicionar gota a gota, HNO ₃ 1:1 até a mudança da cor azul para amarelo, tomando-se o cuidado de não adicionar em excesso, pois interferirá no resultado da análise
3	Insira os eletrodos e titule a amostra com Solução de Nitrato de Prata 0,0025 N em metanol com a bureta de 1 mL.
4	Pressione a tecla <Start> para iniciar a titulação
5	Anote o volume gasto na titulação e insira o valor encontrado em C01.

3.3.3 Procedimento analítico 2 – Segunda etapa

A segunda etapa consiste na determinação do “ **haleto ocluso** ”.

Estes passos devem ser seguidos na sequência estabelecida.

Passo	Ação
1	Em um béquer de 250 mL, pese com auxílio de uma balança analítica, 10 gramas de amostra de resina epóxi.
2	Adicionar 40 mL de tolueno.
3	Inserir um bastão magnético e com auxílio de um agitador magnético homogenize a mistura até total dissolução da amostra.
4	Adicione 60 mL de metanol. Mantendo a agitação até que mistura resultante esteja homogênea.
5	Adicionar com auxílio de uma pipeta 6,5 mL de H ₂ O (+/- 0,5 mL) e homogeneizar vigorosamente por 30 segundo antes de iniciar a titulação..
6	Adicionar 1 gota de Verde de Bromocresol 1% aquoso.
7	Adicionar gota a gota, HNO ₃ 1:1 até a mudança da cor azul para amarelo, tomando-se o cuidado de não adicionar em excesso, pois interferirá no resultado da análise
8	No titulador automático 716, selecionar o método para “Análise de Cloretos Iônicos “. Pressionar tecla < USER METHODS > e em seguida Pressionar a tecla <ENTER>. Digitar o número < 3 > e Pressionar a tecla < ENTER > novamente para confirmar.
9	Pressionar a tecla <C-fmla> e inserir na constante do método C01 o valor do Branco (Procedimento de Análise do Branco) e teclar <Enter> para confirmar a entrada do dado. Salvar o método de acordo como descrito na Descrição técnica dos Equipamento Titrimo 716.
10	Introduza os eletrodos na amostra previamente preparada e pressione a tecla <Start>.
11	Surgirá no display a mensagem “Sample Size” insira a massa da amostra através do teclado e tecla <Enter>.
12	Selecione a unidade em g (gramas) e tecla <Enter>.
13	Titule a amostra com solução de nitrato de prata 0,0025 N em metanol com a bureta de 1 mL até ponto de equivalência.
14	O equipamento irá imprimir automaticamente a concentração de Cloretos Iônicos na amostra em ug/g (ppm).

3.3.4 Procedimento analítico 2 – Terceira etapa

A terceira etapa consiste no “cálculo do cloreto iônico residual ocluído”.

O equipamento calcula a concentração de cloreto iônico na amostra pela expressão abaixo:

$$Cl^{-} (ug/g) = \frac{(EP1 - C01) \times 88,75 \times C31}{C00}$$

Onde:

EP1 = Volume da Solução metanólica de Nitrato de Prata 0,0025 N gasto para titular a amostra

C01 = Volume da Solução metanólica de Nitrato de Prata 0,0025 N gasto para titular o branco

88,75 = constante (Normalidade do nitrato * Equivalente grama dos cloretos * 1000000) / 1000

C31 = Fator da Solução de Nitrato de Prata em metanol.

C00 = Massa da amostra.

3.3.5 Procedimento analítico 2 Estudo de precisão

Os dados de precisão para este procedimento, utilizando amostra de resina epóxi líquida com teor de cloretos iônico médio de 3,11 ug/g indicaram um desvio padrão relativo de 4% (n= 10).

Proceder de modo a manter o valor médio do desvio dentro da faixa máxima de desvio de 95% em relação ao valor de 9% (n=10).

3.3.6 Procedimento analítico 2

Estudo da exatidão

Date	Tech	Result µg/g	Spike µg/g	Recup. %	
05/04/2014	Marcus	9,987	10,0	99,6	
		10,031	10,0	100,0	
		9,992	10,0	99,6	
		9,997	10,0	99,7	
		9,984	10,0	99,5	
06/05/2014	Marcus	6,809	7,0	97,3	
		6,766	7,0	96,7	
		6,778	7,0	96,8	
06/05/2014	Marcus	5,637	6,0	93,9	
		5,642	6,0	94,0	
07/05/2014	Marcus	4,785	5,0	95,7	
		4,732	5,0	94,6	
		4,724	5,0	94,5	
07/05/2014	Marcus	3,692	4,0	92,3	
		3,724	4,0	93,1	
		3,675	4,0	91,9	
08/05/2014	Marcus	2,604	3,0	86,8	<limite de quantificação
		2,681	3,0	89,4	
		2,642	3,0	88,1	
15/05/2014	Marcus	1,549	2,0	77,5	
		1,613	2,0	80,7	
		1,604	2,0	80,2	
21/05/2014	Marcus	0,552	1,0	55,2	<limite de detecção
		0,519	1,0	51,9	
		0,523	1,0	52,3	

TABELA 5 - Limite de detecção e quantificação do procedimento 2.

A Tabela 5 acima tem como objetivo sinalizar e determinar o limite de quantificação e detecção do método 2.

Com base nos resultados, convencionou-se neste estudo que valores até 3 µg/g de Cl⁻ indicam o “valor verdadeiro”. Recomenda-se utilizar o “recurso matemático” para correção do teor de haleto residual ocluso na massa da resina epóxi líquida.

Por exemplo:

RF= (Valor esperado/ Valor obtido).

RF= 3 µg/g / 2,6 µg

RF= 1,15

Valor corrigido= Valor determinado na resina * RF

µg/g Cl⁻ = 2,6 µg/g * 1,154

µg/g Cl⁻ “verdadeiro”= 3 µg/g

Devido a baixa recuperação da solução de referência de 1 µg/g, convencionou-se neste estudo que valores ≤ ou = 1 µg/g serão reportados como não detectado.

3.3.7 Procedimento analítico 2, Estudo da linearidade

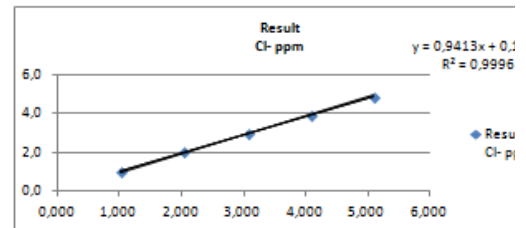
Estudo com diferentes eletrodos

Linearidade *Dados obtidos através de soluções de referência de KCl (aquoso) com 203,74 µg/g de cloreto (Cl).*

Para determinação da linearidade do eletrodo e sistema analítico, utilizou-se as proporções dos solventes descritos no procedimento analítico de forma a representar e definir a resposta do eletrodo no meio reacional similar à análise com 10 g de resina.

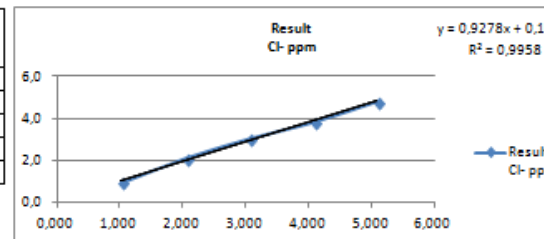
Eletrodo de Ag Marca Metrohm - Ref.6.0430.100 (Convencional)

Ref de KCl 203,74 ug/g	Massa (g)	Cl- ug/g	Result Cl- ppm
203,74	0,050	1,019	1,0
	0,100	2,037	2,1
	0,150	3,056	3,0
	0,200	4,075	4,0
	0,250	5,094	4,9



Eletrodo de Ag Marca Metrohm - Ref.6.0430.100 (Coating de cloreto)

Ref de KCl 203,74 ug/g	Massa (g)	Cl- ug/g	Result Cl- ppm
203,74	0,050	1,019	0,9
	0,100	2,037	2,1
	0,150	3,056	3,0
	0,200	4,075	3,8
	0,250	5,094	4,8



Eletrodo de Ag Marca Metrohm - Ref.6.0430.100 (Coating de sulfeto)

Ref de KCl 203,74 ug/g	Massa (g)	Cl- ug/g	Result Cl- ppm
203,74	0,050	1,019	1,2
	0,100	2,037	2,0
	0,150	3,056	3,3
	0,200	4,075	4,0
	0,250	5,094	4,9

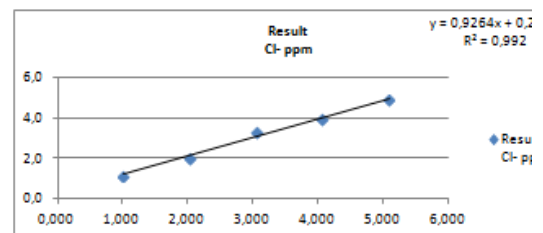


TABELA 6 - Linearidade do procedimento 2.

O estudo da linearidade com os diferentes tipos de eletrodos tem como objetivo sinalizar a eficiência analítica do método, bem como, determinar a equivalência do eletrodo de prata “convencional” versus eletrodos tratados com “coating” a título de melhorar a sensibilidade (Tabela 6).

Com base neste estudo e procedimento, verificou-se que os eletrodos são semelhantes e apresentam linearidades compatíveis.

3.3.8 Procedimento analítico 2, Avaliação dos resultados

Com base nos resultados dos testes de “recuperação” determinou-se que a concentração ideal de água para promover a dissociação do haleto residual da resina epóxi líquida em mistura de solvente de Tolueno 60 mL e Metanol 40 mL é 6,5% ($\pm 0,5$ %).

Análises realizadas conforme plano de melhoria, seguindo os critérios básicos do método e introduzindo a mistura (solventes de diluição tolueno e metanol) a adição de 6,5% de água deionizada.

Observou-se através dos resultados, o aumento substancial da concentração do íon haleto na massa de resina líquida utilizada como base no estudo.

A adição de 6,5% de água à mistura original (40 mL de Tolueno + 60 mL de Metanol + 10 gramas resina líquida), promove a dissociação do sal e, portanto, possibilita a utilização do eletrodo na sua plena capacidade de detecção, e assim aprimorando o procedimento analítico.

O resultado analítico da alteração está na **Tabela 7** a seguir.

Amostra de E331_Lote: 09/2013

Date	Executante	Cloreto ug/g	Massa resina (g)
17/06/2014	Marcus	2,18	10,0715
		1,94	10,1926
		1,90	10,0325
		1,90	10,1532
		2,12	10,0036
		2,17	10,1236
		1,99	10,0425
		2,02	10,0178
Média		2,03	
Desvio padrão		0,11	
Desvio padrão Relativo		5,65%	
No testes n		8	
Grau de liberdade		7	
t-Student - 95%		2,365	
Intervalo de confiança 95%		0,27	
Intervalo de confiança 95% (relativo)		13,4%	

TABELA 7 - Resultado da amostra DER 331_Lote: 09/2013 com adição de 6,5% de H₂O.

Durante o estudo para determinação da concentração ideal de água, foram realizados diversos ensaios adicionando-se à mistura de tolueno, metanol e resina epoxi líquida as seguintes quantidades de água: 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, **6%, 7%, 8%**, 9% e 10%.

Os melhores resultados foram obtidos com o teor de água entre 6% e 7%. Teores água abaixo de 5% resultaram em “recuperações” suspeitas.

Ao adicionar “excesso” de água (>8 %), observa-se a turvação do meio dificultando o desempenho do eletrodo e por consequência, a determinação errônea do ponto de equivalência da titulação.

Date	Executante	Cloreto ug/g	Massa resina (g)	Result. Amostra ug/g	Spike-Result esperado ug/g	Cloreto Recup. %
24/06/2014	Marcus	11,62	10,1599	2,03	11,8529	98,04
		11,53	10,1169		11,8947	96,97
		12,15	10,1635		11,8495	102,51
		12,04	10,1504		11,8621	101,46
		11,80	10,1600		11,8528	99,56
		11,97	10,0905		11,9205	100,38
		11,63	10,0834		11,9275	97,51
	Média	11,82			Média	99,49
	Desvio padrão	0,24				
	Desvio padrão Relativo	1,99%				
	No testes n	7				
	Grau de liberdade	6				
	t-Student - 95%	2,447				
	Intervalo de confiança 95%	0,58				
	Intervalo de confiança 95% (relativo)	4,9%				

TABELA 8 - Resultado de “recuperação” pelo procedimento 2 com adição de 6,5 % de H₂O.

Ao comparar os resultados mostrados nas Tabelas 5 e 6, observa-se o aumento do teor do íon haleto na massa da resina líquida e melhoria do desempenho da quantificação do íon cloreto adicionado ao meio.

Portanto, confirmando que a adição de um meio polar, neste caso a água, conjugado com o uso de solventes orgânicos menos polares, favorece a extração do cloreto de sódio residual ocluído e conseqüente melhora da quantificação do haleto residual.

Capítulo 4

Projeto 2

Ação do íon haleto na hidrólise do óxido de propileno

Projeto 2

4.1 Ação do íon haleto na hidrólise do óxido de propileno

4.1.1 Introdução

O interesse na reação do óxido de propileno em água salina surgiu em uma reunião com o orientador quando foi comentado um resultado inesperado em alguns testes feitos em laboratório envolvendo o óxido de propileno em água do mar: A elevação do pH da água do mar em função da adição do óxido de propileno (aumento da basicidade).

Na ausência de uma explicação surgiu o interesse na reação e a inclusão desse estudo no projeto de pesquisa para entender melhor a reação e explorar a possibilidade de aplicação tecnológica.

Assim, decidiu-se estudar a variação do pH em sistemas com diferentes concentrações e com diferentes haletos determinando-se as alterações do pH em função da concentração do óxido de propileno.

4.1.2 Reagentes.

H₂O deionizada

Água do mar (estuário do Guarujá)

Água potável SABESP (Guarujá)

Cloreto de sódio PA Merk

Carbonato de sódio PA Merk

Brometo de potássio PA Merk

Iodeto de potássio PA Merck

Cloreto de bário PA Merck

Cloreto de cálcio PA Merck

Sal marinho “sintético”_ Coral Pro Salt_Red Sea.

Dissulfeto de carbono baixo BETX - JTBaker

Solução aquosa de cloreto de sódio à 36 g/L

4.1.3 Instrumentação

pH metro

Eletrodos

Seringa de vidro de 5 mL

Bequer de vidro de 500 mL

Agitador magnético

Bastão magnético

Espátula plástica

Balança analítica

4.1.4 Instrumentação para análise cromatográfica.

Segue a lista dos equipamentos utilizados no estudo:

Cromatografo gasoso (FID) Agilent 7890 com injetor automático

Seringa Agilent de 10 μ L

Frasco lavador de vidro de 250 mL

Amostrador (midia) de carvão ativado de 1000 mg - SKC

Tubulações de borracha sintética

Suporte universal

Saco de amostragem para gases ou vapores - SKC

Agitador magnético mecânico

4.1.5 Resultados dos ensaios.

A tabela 9 e a figura 31 a seguir, mostram os resultados da variação do pH em função da adição do óxido de propileno em água, sem e com presença de diferentes haletos.

PREIMEIRA FASE DO ESTUDO								SEGUNDA FASE DO ESTUDO						TERCEIRA FASE DO ESTUDO					
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
H2O do mar		H2O deionizada		H2O deionizada com 36g/L de NaCl		H2O deionizada com NaCl e NaHCO3		H2O do mar sintética		H2O deionizada com 36 g/L de Brometo de potássio		H2O deionizada com 36 g/L de Iodeto de potássio		H2O SABESP com 1,5mg/L de cloro total		H2O deionizada com 36 g/L de Cloreto de Bário		H2O deionizada com 36g/L de cloreto de cálcio	
PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH	PO (g)	pH
0,00	8,13	0,00	5,64	0,00	6,31	0,00	8,03	0,00	8,36	0,00	6,24	0,00	6,16	0,00	7,04	0,00	5,60	0,00	7,73
0,87	8,21	0,86	5,69	0,86	7,24	0,89	8,10	0,87	8,52	0,87	8,85	0,87	9,95	0,87	7,04	0,87	6,45	0,87	7,89
1,74	8,30	1,72	5,68	1,72	8,24	1,74	8,18	1,74	8,57	1,74	9,51	1,74	10,21	1,74	7,03	1,74	7,48	1,74	8,30
2,61	8,38	2,58	5,68	2,54	9,14	2,61	8,26	2,61	8,59	2,61	9,68	2,61	10,32	2,61	7,03	2,61	8,32	2,61	8,58
3,45	8,48	3,39	5,70	3,39	9,57	3,39	8,35	3,48	8,60	3,48	9,79	3,48	10,42	3,48	7,03	3,48	8,50	3,48	8,80
4,33	8,58	4,26	5,72	4,25	9,82	4,26	8,41	4,35	8,62	4,35	9,81	4,35	10,48	7,83	7,04	4,35	8,74	4,35	9,00
5,15	8,67	5,08	5,73	5,10	10,04	5,15	8,50	5,22	8,66	5,22	9,85	5,22	10,52			5,22	8,87	5,22	9,33
6,01	8,77	5,91	5,69	5,92	10,17	5,85	8,59	6,09	8,71	6,09	9,91	6,09	10,55			6,09	9,20	6,09	9,46
6,84	8,86	6,74	5,70	6,78	10,28	6,65	8,67	6,96	8,77	6,96	9,97	6,96	10,57			6,96	9,43	6,96	9,57
7,70	8,96	7,57	5,71	7,69	10,36	7,51	8,73	7,83	8,85	7,83	10,01	7,83	10,60			7,83	9,50	7,83	9,64
8,54	9,03	8,39	5,73	8,57	10,46	8,41	8,79	8,70	8,89	8,70	10,06	8,70	10,62			8,70	9,62	8,70	9,70
9,39	9,13	9,20	5,73	9,38	10,58	9,29	8,85	9,57	8,94	9,57	10,09	9,57	10,62			9,57	9,74	9,57	9,85
10,24	9,20	10,05	5,72	10,22	10,64	10,16	8,92	10,44	8,98	10,44	10,09	10,44	10,63			10,44	9,79	10,44	9,94
11,12	9,27	10,88	5,74	11,03	10,69	11,11	9,00	11,31	9,03	11,31	10,10	11,31	10,62			11,31	9,85	11,31	10,01
11,90	9,33	11,68	5,76	11,88	10,71	12,00	9,05	12,18	9,09	12,18	10,11	12,18	10,63			12,18	9,88	12,18	10,06
12,76	9,41	12,50	5,71	12,74	10,75	12,83	9,11	13,05	9,16	13,05	10,12	13,05	10,66			13,05	9,90	13,05	10,14
13,59	9,48	13,33	5,75	13,58	10,77	13,75	9,17	13,92	9,19	13,92	10,14	13,92	10,65			13,92	9,91	13,92	10,16
14,44	9,54	14,13	5,75	14,45	10,80	14,57	9,23	14,79	9,24	14,79	10,17	14,79	10,67			14,79	9,92	14,79	10,18
15,30	9,60	15,02	5,78	15,25	10,82	15,41	9,28	15,66	9,28	15,66	10,18	15,66	10,68			15,66	9,94	15,66	10,20
13/07/2012		20/07/2012		27/07/2012		03 e 10/08/2012		21 à 25/06/13.						28 e 29/10/2013					

TABELA 9 - Valores do pH em função da adição de OP em diferentes soluções salinas.

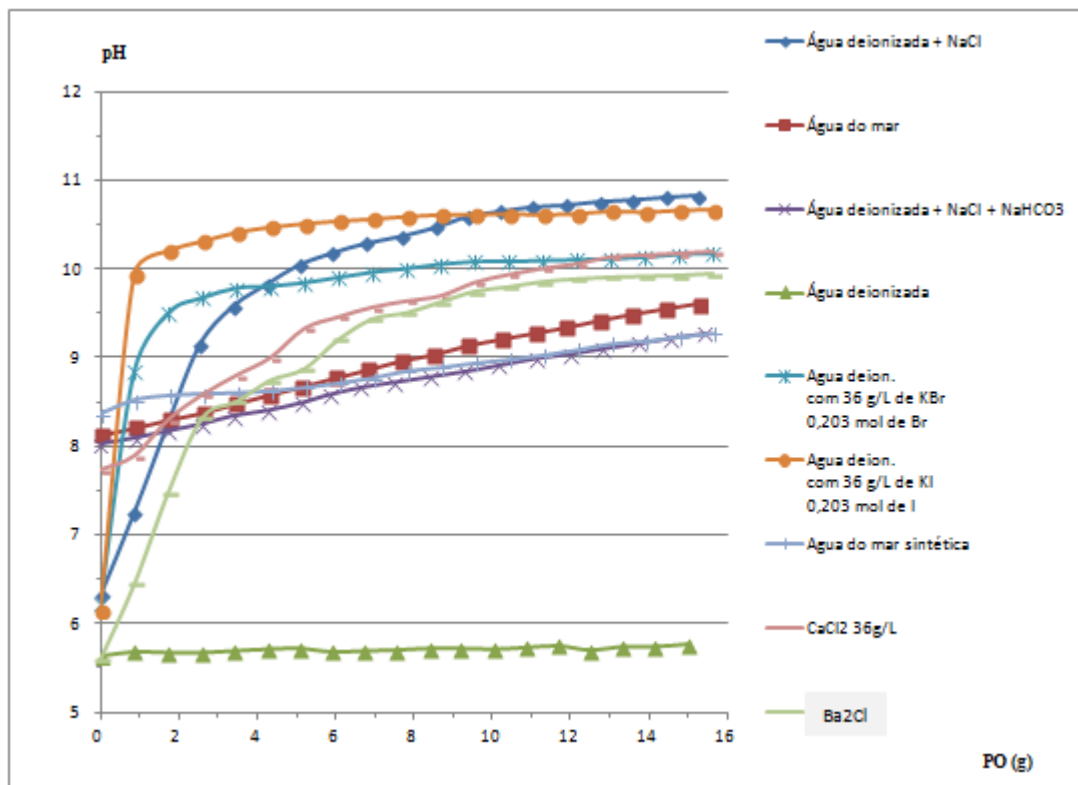


FIGURA 33 - Valores de pH em função da adição do óxido de propileno em água sem e com presença de diferentes haletos.

Através da Tabela 9 e Figura 33, pode-se concluir que a presença de haletos na água, nas condições normais de temperatura e pressão (25 °C à 1 atm), promove

a protonação e hidrólise da molécula de óxido de propileno com a formação do íon hidroxila no meio reacional. O fenômeno sendo comprovado pelo aumento do potencial hidroxiliônico (pOH), medido através de um pH-metro com eletrodo combinado de vidro.

A explicação do fato está na equação que representa a reação de Williamson cujo equilíbrio pode ser manipulado com a adição de haletos:



O anel no epóxido é susceptível a ataque por nucleófilos por duas razões. A primeira é a polarização na ligação C-O induzida pelo oxigênio aliado à instabilidade estereoquímica do anel de 3 membros. Portanto o ataque de um nucleófilo, no caso o íon haleto, provoca a sua abertura do anel gerando uma halohidrina.

O aumento na concentração do íon haleto induz o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação da halohidrina e conseqüente aumento no pH do meio reacional como demonstrado no estudo.

Também é significativa a constatação da existência de uma relação direta de proporcionalidade no equilíbrio da reação de formação da halohidrina com o aumento no carácter básico (Lewis) do ânion halogênio. Portanto trata-se da inversão da reação de Williamson (4.1, 4.2, 4.3)

4.2 Projeto 2 - Extensão

Aplicação no processo de lavagem do vapor de purga

4.2.1 Introdução

No decorrer do desenvolvimento do Projeto 2 vislumbrou-se a possibilidade da aplicação tecnológica do conhecimento adquirido. Com os resultados obtidos na primeira parte do Projeto 2 foi pensado e desenvolvido uma extensão ao projeto visando aperfeiçoar o processo de lavagem do “vapor de purga” gerado na cadeia de manipulação do óxido de propileno na planta.

O “vapor de purga” é essencialmente óxido de propileno evaporado ao longo da cadeia de transporte e ou manipulação devido às características físicas e químicas do óxido de propileno. (4.4, 4.5)

A extensão do Projeto 2 relata o estudo e o resultado dos experimentos realizados para avaliar a possibilidades do uso da água salina (água do mar artificial) na torre de lavagem de vapor de purga da unidade.

Para isso, foram realizados experimentos em escala laboratorial para comprovar a eficiência desse agente de lavagem na remoção de vapores de óxido de propileno.

Isso implicou em projetar e implementar um sistema que pudesse comprovar o uso e avaliar o desempenho.

O óxido de propileno chega à planta da Dow Brasil Guarujá por via marítima. No cais privativo da empresa o material é transferido do navio tanque para os reservatórios de terra de onde é enviado para a planta de poliol ou para a estação de carga de caminhões-tanque.

O processo de transferência, transporte, armazenamento e distribuição é realizado por uma rede de tubulações interligadas. Em posições adequadas existem válvulas de purga do óxido de propileno evaporado que é recolhido e enviado, no caso da planta de Guarujá, para uma torre de lavagem na qual o óxido de propileno é destruído usando solução de hidróxido de sódio diluído.

O tema Projeto 2 Extensão visou investigar a aplicabilidade do resultado do Projeto 2 no sistema de tratamento dos vapores de óxido de propileno coletados no processo. A inserção a seguir resume as características físicas e os efeitos da exposição ao óxido de propileno e compreender a periculosidade do composto e justificar o cuidado requerido na sua manipulação em larga escala.

4.2.2 Informações toxicológicas sobre o óxido de propileno

Características físicas (4.6)

Densidade = 0,830 g/cm³

PE = 34°C

Pressão de vapor = 445 mmHg (20°C)

O óxido de propileno é um líquido incolor com odor etéreo.

As misturas de ar com óxido de propileno em diferentes proporções são inflamáveis.

Contaminantes podem induzir a polimerização, que é exotérmica, e pode provocar a ruptura do recipiente.

Efeitos da exposição

A exposição de curta duração de humanos e animais ao óxido de propileno provoca irritação nos olhos e no trato respiratório. O contacto, mesmo com soluções diluídas, provoca irritação cutânea e necrose em humanos. O óxido de propileno afeta, nos humanos, o sistema nervoso central; provoca lesões inflamatórias na cavidade nasal, traquéia e pulmões. Em animais expostos à inalação de óxido de propileno cronicamente foram observados efeitos neurológicos leves. Foi observado em animais a indução de tumores em locais de administração ou nas proximidades, isto é, no estômago em caso de ingestão e no nariz em caso de inalação. A “EPA” (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) classifica o óxido de propileno no Grupo B2 – possível carcinogênico em humanos e existem normas que estabelecem o limite de exposição máximo admitido. (4.7, 4.8)

4.2.3 Procedimento atual

Na planta da Dow Brasil Sudeste em Guarujá o “vapor de purga” é tratado (lavado) em torre de lavagem (scrubber) com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5 %.

Um volume importante de “vapor de purga” pode ser gerado em função da temperatura ambiente. A remoção dos vapores de óxido de propileno ocorre em diferentes pontos da cadeia de manipulação como: tanque de armazenamento, operações de transferências para alimentação da fábrica de poliuretano,

carregamento de tanques de transporte rodoviário (carretas) e transferência dos tanques nos navios para o tanque de terra. Este último é o mais significativo, pois devido ao grande volume envolvido, a operação de transferência dos tanques do navio, provoca a liberação de um volume considerável de vapores purgado pelas válvulas de alívio de pressão que estão acopladas ao sistema de lavagem.

A solução alcalina utilizada na torre de lavagem é produzida localmente através da diluição manual de bombonas plásticas contendo hidróxido de sódio 50% produzidos pela própria empresa com água do sistema de abastecimento local.

O processo de diluição é todo manual e envolve a manipulação de bombonas suficientes totalizando 150 litros de base concentrada. Da mesma forma é manual o transporte e a transferência da solução de hidróxido de sódio diluída para o lavador de vapores. O volume total de solução preparada em cada “batch” é de aproximadamente 3000 litros.

A atividade de preparação da solução diluída, reposição e troca, bem como a operação do sistema de lavagem é considerada uma atividade perigosa, devido ao risco de manipulação de um produto altamente corrosivo.

Além dos riscos mencionados acima, é importante ressaltar o baixo custo do tratamento do resíduo devido a necessidade de neutralização da base forte com ácido clorídrico ou sulfúrico, antes da transferência para os biodigestores. Também deve ser considerado o custo da manutenção devido ao elevado grau de corrosão dos equipamentos, provocado pela solução alcalina.

O exposto aponta os problemas, humanos, químicos e operacionais, relacionados com a manipulação do “vapor de purga” e que justificam o estudo realizado sobre o aperfeiçoamento no processo de lavagem do “vapor de purga”.

4.2.4 Sobre a possibilidade de substituição do agente de lavagem

Os resultados obtidos no estudo da reação do óxido de propileno em água com a presença de haletos a temperatura ambiente (25 °C) à 1 atm, sinalizou a possibilidade do uso deste recurso químico (solução aquosa de NaCl) como promotor e facilitador da lavagem de vapores do óxido de propileno no sistema de lavagem do “vapor de purga”.

A primeira etapa deste estudo foi projetar e montar no laboratório um sistema adequado ao estudo para avaliação do desempenho de um sistema de lavador de vapores empregando a solução salina e que está descrito no item seguinte.

4.2.5 Instrumentação para coleta de efluente.

Para estudar a viabilidade e desempenho da solução salina em lavadores de vapores do óxido de propileno, foi projetado e montado no laboratório um sistema de coleta do efluente da lavagem de vapores, utilizando um frasco lavador (Figura 34).

Utilizou-se também como recurso técnico e analítico, o procedimento de amostragem de vapores, análise de agente químico e normas utilizadas em higiene, visando pesquisa e analisar o desempenho do sistema em escala de laboratório.

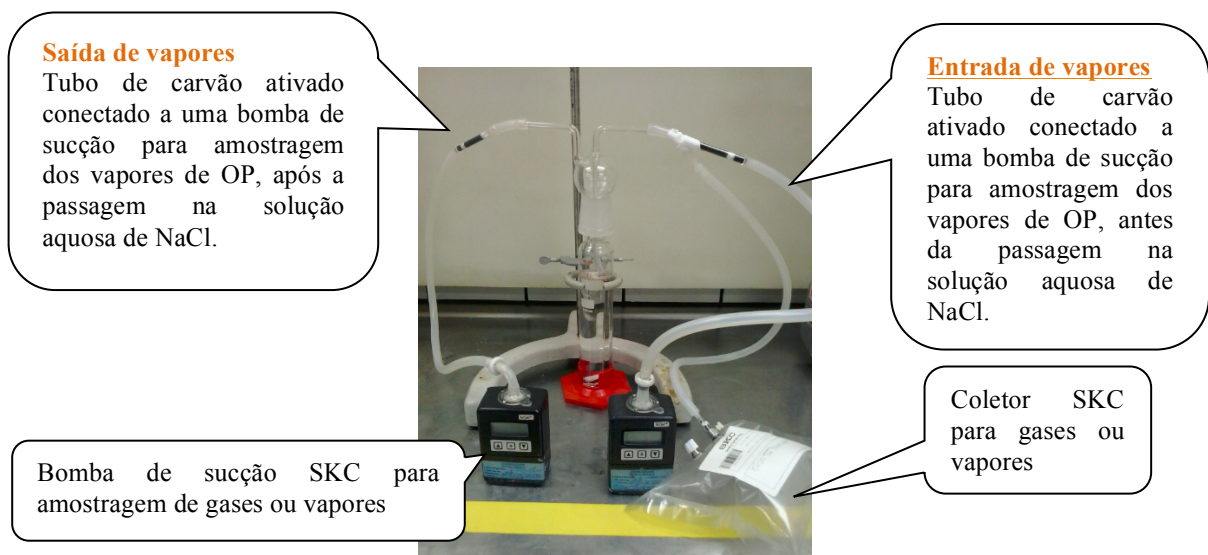


FIGURA 34 - Lavador de vapor para estudo de desempenho de solução salina.

Utilizou-se também neste sistema, tubo coletor de carvão ativado (Figura 35), bomba de sucção e coletor SKC para condicionamento dos vapores de PO.



FIGURA 35 - Coletor de carvão ativado.

Este modelo de amostrador é utilizado para amostragem de vapores de agentes químicos nos procedimentos para monitoramento em higiene industrial.

Nos experimentos foi utilizada uma solução aquosa de cloreto de sódio à 36 g/L e foi realizada à temperatura ambiente do laboratório (25°C).

4.2.6 Instrumentação para análise cromatográfica.

O instrumento e equipamentos utilizados foram:

Cromatografo gasoso (FID) Agilent 7890 com injetor automático

Seringa Agilent de 10 µL

Amostrador (midia) de carvão ativado de 1000 mg - SKC

Tubulações de borracha sintética

Suporte universal

Saco de amostragem para gases ou vapores - SKC

Agitador mecânico

4.2.7 Procedimento analítico.

O protocolo analítico utilizado foi o método NIOSH 1612 e GC-FID. (4.9)

4.2.8 Parâmetros para análises cromatográficas

O cromatógrafo Agilent 7890 CG-FID / Chemstation foi programado com o software residente Chemstation.

method: C:\Chem32\1\DATA\131205_Sample_PO\131205_SAMPLE_PO 2013-12-05 18-21-53\N1612.M
Modified on: 12/5/2013 at 6:21:53 PM

```
=====
                        Agilent 7890A
=====
```

```
Oven
Equilibration Time          1 min
Max Temperature             240 degrees C
Slow Fan                    Disabled
Oven Program                On
    40 °C for 8 min
    then 50 °C/min to 200 °C for 1 min
Run Time                    12.2 min
```

```
Back Injector
Syringe Size                10 µL
Injection Volume            2 µL
Solvent A Washes (PreInj)   3
Solvent A Washes (PostInj)  0
Solvent A Volume            8 µL
Solvent B Washes (PreInj)   3
Solvent B Washes (PostInj)  0
Solvent B Volume            8 µL
Sample Washes               6
Sample Wash Volume          8 µL
Sample Pumps                6
Dwell Time (PreInj)         0 min
Dwell Time (PostInj)        0 min
Solvent Wash Draw Speed     300 µL/min
Solvent Wash Dispense Speed 6000 µL/min
Sample Wash Draw Speed      300 µL/min
Sample Wash Dispense Speed  6000 µL/min
Injection Dispense Speed    6000 µL/min
Viscosity Delay             4 sec
Sample Depth                Disabled
Injection Type              Standard
L1 Airgap                   0.2 µL
```

Back SS Inlet H2	
Mode	Split
Heater	On 190 °C
Pressure	On 6.7575 psi
Total Flow	On 12 mL/min
Septum Purge Flow	On 3 mL/min
Gas Saver	Off
Split Ratio	5 :1
Split Flow	7.5 mL/min

Column #1
 Agilent 19091F-115: 1743.39604
 HP-FFAP Polyethylene Glycol TP
 240 °C: 50 m x 320 µm x 0.5 µm
 In: Front SS Inlet H2
 Out: Front Detector FID

(Initial)	40 °C
Pressure	5.7245 psi
Flow	1.5 mL/min
Average Velocity	27.257 cm/sec
Holdup Time	3.0574 min
Pressure Program	On
5.7245 psi for 0 min	
Run Time	12.2 min

Column #2
 Agilent HP 1701HP 1701
 250 °C: 60 m x 320 µm x 1 µm
 In: Back SS Inlet H2
 Out: Back Detector FID

(Initial)	40 °C
Pressure	6.7575 psi
Flow	1.5 mL/min
Average Velocity	26.571 cm/sec
Holdup Time	3.7635 min
Pressure Program	On
6.7575 psi for 0 min	
Run Time	12.2 min

```

Makeup Flow           On    25 mL/mir
Const Col + Makeup   Off
Flame                 On
Electrometer         On

```

```

Back Detector FID
Heater               On    250 °C
H2 Flow             On    30 mL/mir
Air Flow            On    400 mL/mi
Makeup Flow         On    25 mL/mir
Const Col + Makeup   Off
Flame               On
Electrometer        On

```

```

Signals
Signal #1: Front Signal   Save Off
                          50 Hz
Signal #2: Back Signal    Save On
                          50 Hz
                          Zero @ 0 min
Signal #3: Test Plot      Save Off
                          50 Hz
Signal #4: Test Plot      Save Off
                          50 Hz

```

Event	Value
Tangent Skim Mode	Standard
Tail Peak Skim Height Ratio	0.000
Front Peak Skim Height Ratio	0.000
Skim Valley Ratio	20.000
Baseline Correction	Advanced
Peak to Valley Ratio	500.000

Detector Default Integration Event Table "Event_FID"

Event	Value	Time
Initial Slope Sensitivity	5.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	0.400	Initial

Signal 1: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
6.190	1	5.10000e-1	2.23490	2.28198e-1	PO
	2	1.37000	6.13780	2.23207e-1	
	6	5.66000	25.11490	2.25364e-1	
	3	15.08000	64.84690	2.32548e-1	
	4	62.23000	271.36380	2.29323e-1	
	5	165.92000	700.36789	2.36904e-1	

4.2.9 Curva de calibração cromatográfica

Method C:\CHEM32\1\METHODS\N1612.M

=====
 Calibration Table
 =====

PO

Calib. Data Modified : 7/25/2013 10:41:01 AM

Rel. Reference Window : 5.000 %
 Abs. Reference Window : 0.000 min
 Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
 Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
 Uncalibrated Peaks : not reported
 Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
 Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
 Origin : Ignored
 Weight : Linear (Resp)

Recalibration Settings:
 Average Response : Average all calibrations
 Average Retention Time: Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
 Printout of recalibrations within a sequence:
 Calibration Table after Recalibration
 Normal Report after Recalibration
 If the sequence is done with bracketing:
 Results of first cycle (ending previous bracket)

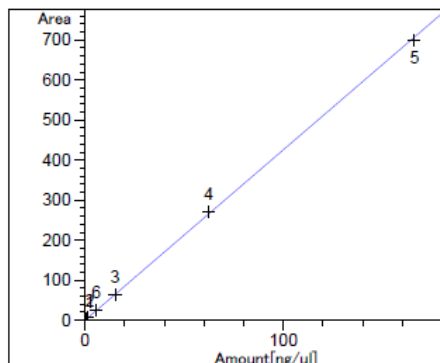
Signal 1: FID2 B, Back Signal

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
6.190	1	5.10000e-1	2.23490	2.28198e-1	PO
	2	1.37000	6.13780	2.23207e-1	
	6	5.66000	25.11490	2.25364e-1	
	3	15.08000	64.84690	2.32548e-1	
	4	62.23000	271.36380	2.29323e-1	
	5	165.92000	700.36789	2.36904e-1	

=====
 Peak Sum Table
 =====

No Entries in table
 =====
 =====

=====
 Calibration Curves
 =====



PO at exp. RT: 6.190
 FID2 B, Back Signal
 Correlation: 0.99988
 Residual Std. Dev.: 4.57349
 Formula: $y = mx + b$
 m: 4.26124
 b: 2.06463e-1
 x: Amount
 y: Area
 Calibration Level Weights:
 Level 1 : 1
 Level 2 : 0.364121
 Level 6 : 0.088987
 Level 3 : 0.034464

4.2.10 Resultados analíticos, cromatogramas

Segue abaixo, os cromatogramas característicos registrados **antes e após** submeter o “vapor de purga” à lavagem com solução aquosa de cloreto de sódio à 36 g/L (Figuras 36 e 37).

4.2.10.1 Cromatograma do “vapor de purga” **pré** lavagem:

Sample Name: B

```

=====
Acq. Operator   :                               Seq. Line :    7
Acq. Instrument : Higiene Industrial             Location  : Vial 7
Injection Date  : 7/24/2013 6:05:31 PM         Inj       :    3
                                                Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\130724_CURVA_SPIKE_PO 2013-07-24 12-15-06\N1612.M
Last changed   : 7/24/2013 12:15:06 PM by Marcus
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\N1612.M
Last changed   : 7/25/2013 11:03:34 AM by Marcus
                (modified after loading)
Method Info    : Oxido de etileno e Oxido de propileno
  
```

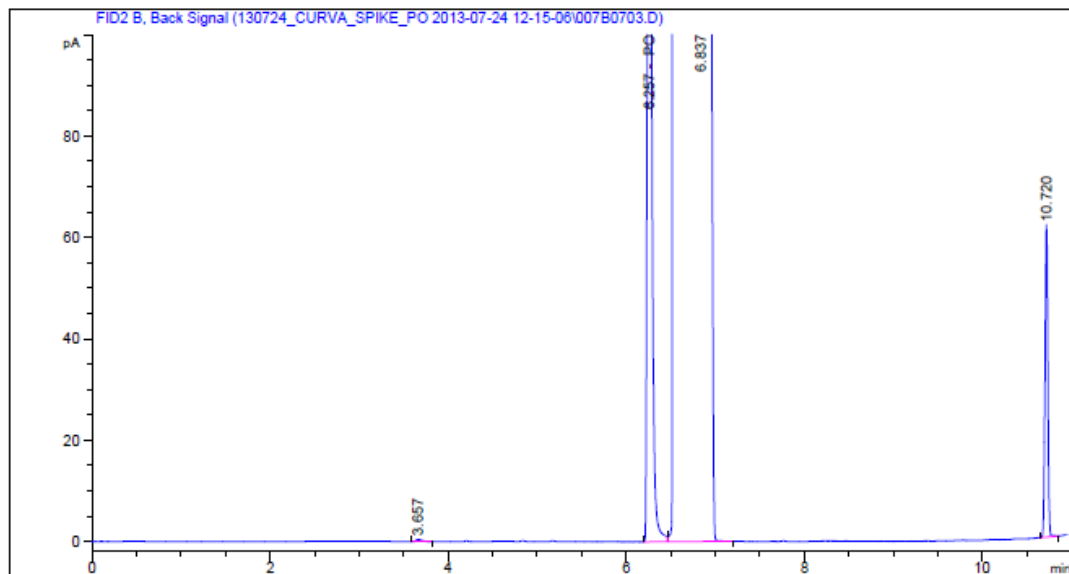


FIGURA 36 - Cromatograma do “vapor de purga” **pré** lavagem (entrada).

Através da intensidade do pico de óxido de propileno em 6,257 min, visualizada no cromatograma, pode-se perceber o alto teor do vapor do agente químico, antes de submetê-lo a ação da solução aquosa de cloreto de sódio.

4.2.10.2 Cromatograma do “vapor de purga” pós da lavagem:

Sample Name: A1

```

=====
Acq. Operator   : Marcus                      Seq. Line :    3
Acq. Instrument : Higiene Industrial             Location  : Vial 3
Injection Date  : 7/24/2013 2:07:56 PM        Inj       :    2
                                           Inj Volume: 2 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\130724_CURVA_SPIKE_PO 2013-07-24 12-15-06\N1612.M
Last changed    : 7/24/2013 12:15:06 PM by Marcus
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\N1612.M
Last changed    : 7/25/2013 11:03:34 AM by Marcus
                  (modified after loading)
Method Info     : Oxido de etileno e Oxido de propileno
  
```

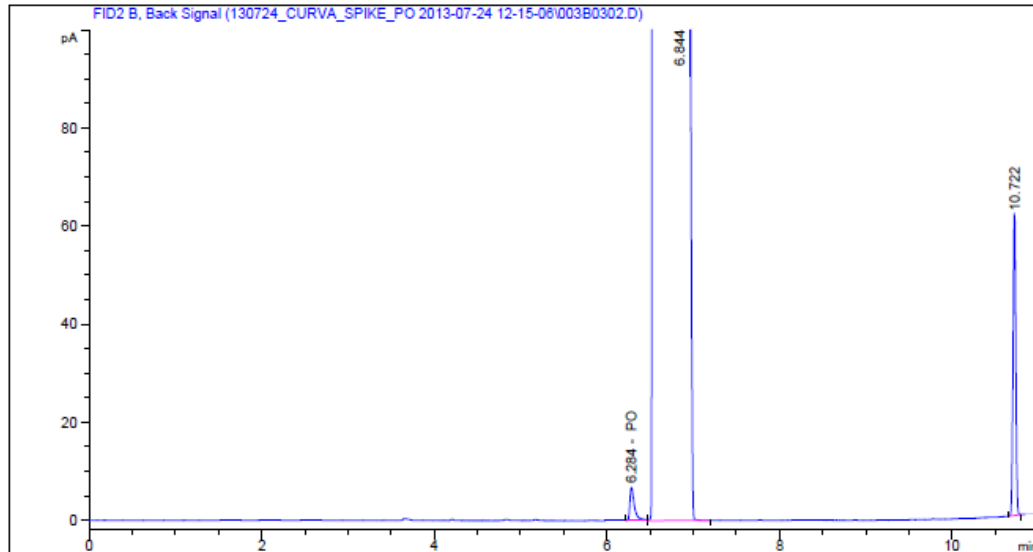


FIGURA 37 - Cromatograma do “vapor de purga” pós lavagem (saída).

A intensidade do pico de óxido de propileno no cromatograma, indica, claramente, a **diminuição** no teor do vapor do agente químico, após a ação da solução aquosa salina.

Comparando os cromatogramas a **eficiência** do procedimento proposto fica evidente conforme os resultados da Tabela 9 abaixo.

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO LAVADOR DE VAPORES DE ÓXIDO DE PROPILENO (Teste em laboratório_Impinger)			
	PO (ug/g) Saida	PO (ug/g) Entrada	Redução de vapores do PO (%)
Teste 1	28,2	165	-83%
Teste 2	26,3		-84%
Teste 3	19,9		-88%
Teste 4	23,2		-86%
Teste 5	16,6		-90%
Teste 6	15,4		-91%
		Remoção média de PO %	-87%

TABELA 10 - Eficiência do sistema de lavagem criado em laboratório.

4.2.11 Resultados

Os resultados dos testes realizados em laboratório usando o sistema montado e reunidos na Tabela 10, comprovam e validam o desempenho satisfatório do procedimento testado.

O autor desta dissertação sugeriu ao serviço de melhorias na planta a introdução do uso da solução salina (NaCl 4% em água) como agente promotor da lavagem dos vapores do óxido de propileno.

Resumindo, o procedimento testado introduziria no processo as seguintes vantagens:

1. A utilização de um agente promotor inerte ao meio ambiente e ao sistema de tratamento
2. Menor custo na preparação do agente promotor e no tratamento do resíduo
3. Diminuição substancial do risco operacional tanto material como humano
4. Diminuição do custo de manutenção dos equipamentos

Por outro lado, a análise conjunta da Tabela 9 e da Figura 33 indicam que estabilização do pH sinaliza a necessidade de troca da solução salina ou adição de NaCl. Esta constatação permite o aperfeiçoamento da metodologia para monitorar a vida útil do agente promotor de lavagem, através de medida sistemática e periódica do pH da solução salina.

Concluindo, o projeto explicou os fundamentos químicos do incidente laboratorial fenômeno observado e os resultados possibilitaram o desenvolvimento de uma metodologia operacionalmente mais simples e com menor riscos humano e ambiental para o tratamento de um rejeito industrial.

Capítulo 5

Conclusões e comentários dos projetos 1 e 2

Projeto 1

Estudo sobre a ação do íon haleto na síntese de resinas epóxi líquida

5.1 Conclusões

Ao comparar os dados gerados nos procedimentos 1 e 2, constatou-se a melhoria nos resultados analíticos em relação ao procedimento 1 original.

A análise dos resultados do procedimento 2, indicou boa reprodutibilidade e precisão, confirmado também pela melhoria na “recuperação” do íon haleto, quando comparada à baixa “recuperação” obtida nos testes de adição padrão de haleto à massa de resina epóxi líquida pelo procedimento 1 que se situam entre 52 a 67% (Tabela 2).

Estudos de melhorias registrados nas Tabelas 4 e 5, confirmam que o método em questão, necessita de um promotor de dissociação do haleto residual ocluso na massa de resina epóxi líquida.

No procedimento 2 a adição de 6,5 % água deionizada aumenta a extração e a dissociação residual do cloreto de sódio. A melhoria substancial na “recuperação” do haleto é comprovada pelos valores de “recuperação” que chegaram entre 98 a 102 % (Tabela 5).

Estudos paralelos sugerem que, além da adição de água, o uso de solventes orgânicos menos polares influe no processo de extração do haleto ocluso melhorando o resultado analítico.

Detalhes como a característica da bureta automática, a neutralização da amostra com ácido nítrico ou ácido acético diluídos em água, a fatoração do titulante AgNO_3 0,0025N, qualidade dos solventes utilizados e limpeza de vidrarias, devem ser considerados como pontos importantes para garantir a reprodutibilidade e minimizar desvios analíticos ao determinar o teor de haleto residual ocluso na massa de resina epóxi líquida.

Projeto 2

Ação do íon haleto na hidrólise do óxido de propileno.

5.2 Conclusões

Os resultados do estudo sobre a ação dos íons haleto na hidrólise do óxido de propileno em meio aquoso, permitiram concluir que o íon haleto promove a hidrólise e transformação do óxido de propileno em uma substância mais estável (menos volátil). Verificou-se, também, que o carácter básico do íon influi, decisivamente, no deslocamento de equilíbrio.

O estudo sobre a utilização e desempenho da solução salina como agente promotor da lavagem dos vapores do óxido de propileno, confirmou a viabilidade do uso da solução salina (teor em cloreto de sódio próximo a 4%) em lavadores de “vapores de purga” com o objetivo de minimizar a emissão para atmosfera, exposição ao agente químico e os os riscos operacionais do sistema de lavagem, além de facilitar as tarefas de preparação de solução e promover a redução de custos operacionais e de manutenção.

Os resultados do projeto ainda sugerem desenvolvimentos interessantes ligados à temática como:

1. Informatização da metodologia do controle sistemático do processo de lavagem do “vapor de purga” via controle da salinidade.
2. Quantificação da “carga orgânica” presente no “vapor de purga”.
3. Estudo da composição molecular da mistura reacional final da reação do “vapor de purga com a solução salina.
4. Testar complexos de bases de Schiff que possam atuar como catalisadores assimétricos na reação de epoxidação reversa. (5.1)

Capítulo 6

Referências

Capítulo 1

- 1.1 PRILESCHAJEW, N., "Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, (1909) 42 (4), 4811–4815. DOI: 10.1002/cber.190904204100
 VOGEL, A.I., *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, 3 edição, Longman, London, 1972, p. 893.
 KURTI, L., CZAKI, B., *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, Elsevier Academic Press, 2005, p. 362.
- 1.2 https://en.wikipedia.org/wiki/IG_Farben (acessado 12 jul 2016)
https://en.wikipedia.org/wiki/Nylon_6 (acessado 12 jul 2016)
https://de.wikipedia.org/wiki/Paul_Schlack (acessado 12 jul 2016)
 SCHLACK, P., I. G. Farbenindustrie, German Patent 676 117 (1938), US Patent 2 136 928 (1938)
- 1.3 https://de.wikipedia.org/wiki/Pierre_Castan (acessado 12 jul 2016)
 CASTAN, P., (De Trey Freres), Br. Patent 518,057 (1940); (Gebruder de Trey), Swiss Patent 11,116 (1940); (Gebruder de Trey), US Patent 2,324,483 (1944)
<https://en.wikipedia.org/wiki/Araldite> (acessado 12 jul 2016)
- 1.4 GREENLEE, S. O., Devoe & Reynolds, US Patent 2 456 408 (1948)
 GREENLEE, S. O., Devoe & Reynolds, US Patent 2,493,486 (1950)
http://www.nyc.gov/html/lpc/downloads/pdf/reports/Devoe_DR.pdf (acessado 15 jul 2016)
<https://books.google.com/books?isbn=3527628711> (acessado 12 jul 2016)
<http://www.fundinguniverse.com/company-histories/grow-group-inc-history/> (acessado 15 jul 2016)
- 1.5 GANNON, J.A., *History and Development of Epoxi Resins, em High Performance Polymers: their origin and development*, R.A. Seymour, G. S. Kirshenbaum editores, ACS e Springer, 1986, pp. 299-307, DOI 10.1007/978-94-011-7073-4.
Epoxy Resins – Chemistry and Technology, 2 edição, C. A. May editor, Marcel Dekker, New York NY, 1988, pp. 1-8. (acessado 12 jul 2016)
Ullmann's Polymer and Plastics, volume 4, B. Elvers editor, Wiley VCH, Weinheim, 2016, pp. 1643-1732. (acessado 12 jul 2016)

- 1.6. <http://www.hexion.com/products/main.aspx?id=1150> (acessado 12 jul 2016)
<http://www.momentive.com/> (acessado 12 jul 2016)
https://en.wikipedia.org/wiki/Momentive_Specialty_Chemicals. (acessado 15 jul 2016)
- 1.7. <https://www.olinepoxy.com/> (acessado 12 jul 2016)
<http://www.olin.com/> (acessado 15 jul 2016)
- 1.8 <https://en.wikipedia.org/wiki/Araldite> (acessado 12 jul 2016)
<http://aralditeadhesives.com/index.php?lang=en> (acessado 12 jul 2016)
[http://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/global/files/AdMat %20Overview%20Presentation%202013.pdf](http://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/global/files/AdMat%20Overview%20Presentation%202013.pdf) (acessado 15 jul 2016)
- 1.9 *Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes*, B. Elvers, editor, VCH-Wiley, volume 4, parte 4, 2016, pp. 1647-1648. (acessado 12 jul 2016)
<https://books.google.com/books?isbn=3527338233> (acessado 15 jul 2016)
- 1.10 BERTHELOT, M., "*Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses animaux*". *Ann. Chim. Phys.*, (1854), 41, 216–319. (acessado 12 jul 2016)
https://www.researchgate.net/publication/267321675_More_Efficient_Epichlorohydrin_From_Glycerin (acessado 15 jul 2016)
- 1.10 <http://pslc.ws/macrog/epoxy.htm> (acessado 12 jul 2016)
PHAN, Ha. Q., MARKS, M.J., *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Epoxy Resins*, Wiley-VCH, 2005. DOI:10.1002/14356007.a09_547.pub2
- 1.11 www.rsc.org/suppdata/jm/c0/c0jm00268b/c0jm00268b.pdf (acessado 12 jul 2016)
DORSEY, J.G., DORSEY G.F., RUTENBERG, A.C., GREEN, L.A., *Anal.Chem.*, (1977), 49(8), 1144-1145. DOI:10.1021/ac50016a020
- 1.12 <https://en.wikipedia.org/wiki/Bakelite> (acessado 16 jul 2016)
<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bakelite.html> (acessado 16 jul 2016)
https://en.wikipedia.org/wiki/Phenol_formaldehyde_resin (acessado 16 jul 2016)
- 1.13 WHITMORE, F.C., *Organic Chemistry*, 2 edição, Dover, Mineola NY, 1961, pp. 302-326.

- 1.14 DOW Brasil 2007, *Manual de treinamento interno* (Guarujá).
http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/3855/~/dow-epoxy-chemical-structure (acessado 12 jul 2016)
Ullmann's Polymer and Plastics, volume 4, B. Elvers editor, Wiley VCH, Weinheim, 2016, pp. 1643-1732. (acessado 12 jul 2016)
- 1.15 DOW Chemical, *Dow liquid epoxy resins, Internal technical manual*,
<https://www.olinepoxy.com/wp-content/uploads/2015/09/Epoxy-Resins-Product-Stewardship-Manual.pdf> (acessado 12 jul 2016)
- 1.16 <https://www.ihs.com/products/epoxy-resins-chemical-economics-handbook.html> (acessado em 15 jul 2016)
- 1.17 <http://www.dow.com/propyleneoxide/app/index.htm> (acessado 12 jul 2016)
https://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_oxide (acessado 12 jul 2016)
<http://www.dow.com/propyleneoxide/about/> (acessado 16 jul 2016)
http://www.sumitomochem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20060100_ely.pdf (acessado 16 jul 2016)
- 1.18 NIJHUIS, T. A., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A., WECKHUYSEN, B. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2006), 45, 3447-3459. (acessado 12 jul 2016)
- 1.19 GARY, J.H., HANDWERK, G.E. (1984), *Petroleum Refining Technology and Economics*, 2ª edição, Marcel Dekker, (1984).
SPEIGHT, J. G, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4ª edição, CRC Press, (2006).
- 1.20 DOW Brasil, *Glicóis, Apresentação para clientes* (sem data)
- 1.21 TRENT, D.L., *Kirk-Othmer report on propylene oxide*, The DOW Chemical Company, 2011. (acessado 18 jul 2016)
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0036/0901b80380036c15.pdf (acessado 18 jul 2016)
<http://www.worldofchemicals.com/514/chemistry-articles/manufacturing-of-ethylene-oxide-by-chlorohydrin-process.html> (acessado 18 jul 2016)
WHITMORE, F.C., *Organic Chemistry*, 2 edição, Dover, Mineola NY, 1961, pp. 312-313.
- 1.22 CHAUVEL, A., LEFEBVRE, G., *Petrochemical Processes – technical and economic characteristics, volume 2 - major oxygenated, chlorinated and nitrated derivatives*, Éditions Technip, Paris, 1989, pp. 1-12. (acessado 18 jul 2016)

- 1.23 <http://www.dow.com/propyleneoxide/about/index.htm> (acessado 12 jul 2016)
- 1.24 http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0036/0901b80380036c15.pdf (acessado 12 jul 2016)
- 1.25 KAHLICH, D., WIECHEM, U., LINDNER, J., *Propylene oxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley VCH, 2000.
DOI:10.1002/14356007.a22_239

Capítulo 2

- 2.1. ALLCOCK, H.R., LAMPE, H.W., MARK, J.E., *Contemporary Polymer Chemistry*, 3ª edição, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River NJ, 2003, pp. 152-155.
- 2.2. MAY, C.A., *Epoxy resins: Chemistry and Technology*, 2ª edição, Marcel Dekker, New York NY, 1987, p. 794.
- 2.3. WITTEN, T.A., PINKUS, P.A., *Structured Fluids*, Oxford University Press, Oxford, Oxford, 2012, pp. 41-112.
<http://physics.info/viscosity/> (acessado 15 jul 2016)
- 2.4. GROSBERG, A.Y., KHOLKLOV, A.R., *Giant Molecules*, 2ª edição, Word Scientific, Singapore, 2011, pp. 299-259.
- 2.5 <http://www.hexion.com/Products/TechnicalDataSheet.aspx?id=3603>
(acessado 17 jul 2016)
<https://mesaplusnanolab.ewi.utwente.nl/mis/generalinfo/downloads/equipment/Delta%2020%20SU-8/Description%20of%20SU.pdf> (acessado 17 jul 2016)
- 2.6 LAU, D., TAM, Lik-ho, *RSC Adv.*, 2014, 4, 33074-33081.
DOI: 10.1039/c4ra04298k
- 2.7 SKOOG, D.A., WEST, D.A., *Principles of Instrumental Analysis*, 2ª edição, Holt-Saunders Japan, Tokyo, 1980, pp. 737-739.
- 2.8 VOGEL, A. I., *A Textbook of Quantitative Analysis*, 3ª edição, Longman, London, 1968, pp. 908-968.
- 2.9 Shell Analytical Method, HC-427E-91, Determination of epoxide content of EPON resins by titration with perchloric acid, 1991. (acessado 15 jul 2016)
- 2.10 Dow Chemical Company, Dow Liquid Epoxy Resins, Form No 296-224-790X-P&M, 990, pp.1-41. (acessado 15 jul 2016)
- 2.11 MORRISON, R.T., BOYD, R.N., *Organic Chemistry*, 2ª edição, Allyn and Bacon, Boston, 1970, pp. 875-905.

- 2.12 VOGEL, A. I., *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, 3ª edição, Longman, London, 1972, p. 444.
- 2.13 CHAUVEL, A., LEFEBVRE, G., CASTEX, L., *Procédés de Pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques*, volume 2, 2ª edição, Éditions Technip, Paris, 1986, pp. 1-32, pp. 406-410.
- 2.14 SEYDEN-PENNE, J., *Synthèse et Catalyse Asymétriques*, InterEditions e CNRS Éditions, Paris, 1994, pp. 108, 124, 318.
- 2.15 WARREN, S., WYATT, P., *Organic Synthesis: the disconnection approach*, 2ª edição, John Wiley, Chichester, 2009, p. 241.
- 2.16 SYKES, P., *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 3ª edição, Longman, London, 1970, pp. 164-166.
- 2.17 GROSSMAN, R.B., *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*, 2ª edição, Springer-Verlag, New York NY, 2003, p. 21.
- 2.18 <http://en.wikipedia.org/wiki/Halohydrin> (acessado 15 jul 2016)
- 2.20 Dow Brasil, Resinas epóxi, Manual de treinamento interno

Capítulo 3

- 3.1 Product information DER 542 e 560 (resina epóxi bromada)
<http://www.palmerholland.com/Assets/User/Documents/Product/42368/350/MI-TM03918.pdf> (acessado 18 jul 2016)
- 3.2 Método Dow para procedimento analítico referência DowM 101966
SKOOG, D.A., WEST, D.M., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 4ª edição, Holt-Saunders, Philadelphia, 1982, pp. 737-739.
- 3.2 Procedimento de Cuidados na Preparação, Padronização e Estocagem de Padrões e Soluções. ASTM E-200-91.
- 3.3 Instructions for Use 8.716.1013, DMS Titrino 716, Metrohm AG (Herisau, CH)
<http://www.geminibv.nl/labware/metrohm-716-dms-titrino/metrohm-dms-titrino-716-manual-eng.pdf> (15 jul 2016)

Capítulo 4

- 4.1 MORRISON, R.T., BOYD, R.N., *Organic Chemistry*, 2ª edição, Allyn and Bacon, Boston, 1970, pp. 886-887.
- 4.2 SYKES, P., *A guidebook to mechanism in organic chemistry*, 3ª edição, Longman, London, 1970, p. 94.

- 4.3 WHITMORE, F.C., *Organic Chemistry*, 2ª edição, Dover, Mineola NJ, 2011, pp. 10-315.
- 4.4 Dow Chemical Co, Propylene oxide storage and handling guidelines <http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/> (acessado 10 jul 2016)
- 4.5 Guidelines for the distribution of Propylene Oxide, Revision 2 - July 2009 Propylene Oxide/Propylene Glycols Cefic Sector Group http://www.petrochemistry.eu/ftp/pressroom/Guidelines_PO_UK_WEB.pdf (acessado 10 jul 2016)
- 4.6 The Dow Chemical Co., Óxido de propileno MSDS, 2013. (acessado 10 jul 2016)
- 4.7 U.S. Environmental Protection Agency. *Summary Review of the Health Effects Associated with Propylene Oxide*. EPA/600/8-86/007F. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC. 1987. www3.epa.gov/ttn/atw/hlthef/prop-oxi.html (acessado 10 jul 2016)
- 4.8 Departamento do Trabalho dos Estados Unidos, Administração da Segurança Ocupacional e Saúde (OSHA), Orientação para exposição ao óxido de propileno, Setembro de 1978. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0538.pdf> (acessado 10 jul 2016)
- 4.9 www.epa.gov/homeland-security-research/niosh-method-1612-propylene-oxide (acessado 13 jul 2016)

Capítulo 5

- 5.1 WALSH, P.J., KOZLOWSKI, M.C., *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*, University Science Books, Sausalito CA, 2009, pp. 237-240.

