

Aferição Interlaboratorial de Índice de fluidez - Resultados a nível Brasil em 1993

Wilson Z. Franco Filho * e Selma Barbosa Jaconis

Resumo - Através da "Comissão Técnica de Caracterização e Identificação de Polímeros" foi realizado trabalho de aferição interlaboratorial utilizando o teste de índice de fluidez (MFI), de acordo com a ASTM D 1238-90b [1]. Com a formação de quatro núcleos (ABPOL-SP; CEPED-BA; Escola Técnica Tupy-SC e CTCCA-RS) que coordenaram o envio de amostras dos materiais escolhidos [Poliétileno de baixa densidade (PEBD) e Poliestireno (PS)] e o recebimento de resultados na sua área de ação, conferiu-se uma abrangência nacional ao estudo. Os resultados do MFI para o PEBD são exatos e precisos, enquanto que para o PS são exatos mas imprecisos, ou seja, os laboratórios participantes apresentaram dispersão individual elevada.

Palavras-chave - Aferição Interlaboratorial, Índice de fluidez, MFI, Caracterização e Identificação de Polímeros.

INTRODUÇÃO

Em 13/05/1992 foi fundada a "Comissão Técnica de Caracterização e Identificação de Polímeros", com o objetivo de aumentar o intercâmbio de conhecimentos e recursos materiais entre profissionais, para a resolução de problemas comuns na área. A Comissão tem realizado reuniões mensais regulares com a participação de sócios e não sócios da ABPol.

Em 1993, esta Comissão propôs a realização de trabalho de aferição interlaboratorial utilizando o teste de índice de fluidez (MFI), de acordo com a ASTM D 1238-90b [1]. Para tanto, foram formados quatro núcleos (ABPOL-SP; CEPED-BA; Escola Técnica Tupy-SC e CTCCA-RS) que coordenaram o envio de amostras dos dois materiais escolhidos [Poliétileno de baixa densidade (PEBD) e Poliestireno (PS)], e o recebimento dos resultados na sua área de ação, dando assim uma abrangência nacional ao estudo.

Esta propriedade de fluxo dos polímeros, definida

como a massa extrudada por 10 minutos a temperatura e pressão constantes [2], foi escolhida por duas razões principais: i) o índice de fluidez é um teste de uso generalizado, principalmente em controle de qualidade de termoplásticos [1]. Consta inclusive em catálogos de fabricantes e portanto, muitas empresas poderiam participar deste trabalho interlaboratorial; ii) o índice de fluidez é considerado um parâmetro crítico influenciado pelas propriedades físicas do polímero, pela sua estrutura molecular e ainda pelas condições de medida [1].

A avaliação estatística dos resultados de MFI foi realizada de acordo com a Norma ASTM E 691-92 [3]. Os parâmetros consistência estatística entre laboratórios (H) e consistência estatística de cada laboratório (K) desenvolvidos pela ASTM foram obtidos e indicam respectivamente, o desvio de cada laboratório a partir de um valor de referência (considerado a média global)

Wilson Z. Franco Filho * - Cofade Sociedade Fab. Elastômeros Ltda - Mauá - SP - Tel.: (011) 450-5255 ramal 264 - FAX (011) 416-1088 (enviar correspondência para *); - **Selma Barbosa Jaconis** - Pirelli Cabos S/A - CPQ&D - Santo André - SP

comparado com os desvios para todos os laboratórios e o outro indica a razão entre a variação individual e a variação para todos os laboratórios. Os valores foram comparados aos valores críticos (H_c e K_c) para um nível de significância de 0,5% tabelados em função do número de laboratórios participantes (p) e o número de repetições para cada laboratório (n).

A reprodutividade (parâmetro que trata da dispersão da média dos resultados, ou seja, do grau de concordância entre as médias dos resultados das medições de uma mesma grandeza, referindo-se à exatidão) e a repetibilidade (parâmetro que trata da dispersão dos resultados, ou seja, do grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma grandeza, referindo-se à precisão) também foram calculados. Os seguintes fatores: método de medição; observador; instrumento; mesmo local; condições de utilização; repetição em curto intervalo de tempo, afetam as medições individuais e avaliação dos parâmetros RR e RE e, portanto, foi necessário observar se as condições de análise foram mantidas.

EXPERIMENTAL

Os materiais poliméricos utilizados: PEBD e PS, foram cedidos pela POLITENO, EDN e POLIBRASIL. Previamente, havia sido solicitado a estes fornecedores que as amostras fossem pertencentes ao mesmo lote. Os quatro núcleos de distribuição (ABPOL-SP; CEPED-BA; Escola Técnica Tupy-SC e CTCCA-RS) coordenaram o envio das amostras dos materiais escolhidos para os laboratórios participantes, junto com o protocolo de ensaio padronizado, elaborado de acordo com a norma ASTM E-691-92 [3]. Neste protocolo foi enfatizada a necessidade de aferir os equipamentos conforme recomendado pelas normas de qualidade, como por exemplo a Norma ISO 9000. As condições de teste estabelecidas para os materiais escolhidos foram: PE: 19 °C/ 2,16 Kg; PS: 200 °C/ 5 Kg.

Os resultados dos testes de aferição interlaboratorial recebidos pelos núcleos foram enviados para a ABPol. Após a codificação dos laboratórios participantes de 1 a 29, estes resultados foram encaminhados para Pirelli Cabos para avaliação estatística de acordo com a Norma ASTM E-691-92 [3]. Os parâmetros estatísticos calculados e a simbologia utilizada foram definidos no apêndice 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

POLIETILENO

O histograma de frequência do índice de fluidez medido em diferentes laboratórios é apresentado na figura 1. Observou-se uma distribuição monomodal quando o laboratório 24 foi excluído da análise, de acordo a Norma ASTM E-691-92 [3], devido ao critério proposto no item introdução e com Veith [4].

HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA

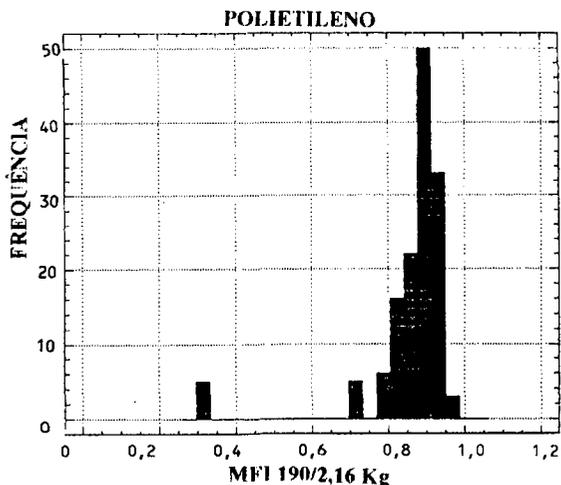


Fig.1 - Histograma de frequência do índice de fluidez do PEBD medido em diferentes laboratórios.

Observou-se através do gráfico da consistência estatística entre laboratórios (H) em função do número do laboratório (figura 2) que apenas o laboratório 1 apresentou valor de exatidão inaceitável, isto é, abaixo do valor crítico ($H_c = -2,62$, $p = 27$) para nível de significância de 0,5%. Portanto, 96,3% dos laboratórios participantes apresentaram exatidão aceitável para intervalo de confiança de 99,5% e apenas 3,7% não apresentaram exatidão aceitável para este intervalo de confiança (ver. figura 3).

INTERLABORATORIAL MFI POLIETILENO

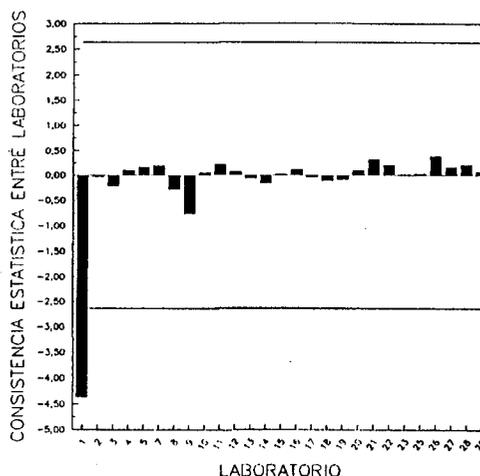


Fig. 2 - Gráfico da consistência estatística entre laboratórios (H) em função do número do laboratório para o PEBD.

CONSISTÊNCIA ESTATÍSTICA ENTRE LABORATÓRIOS EXATIDÃO - POLIETILENO

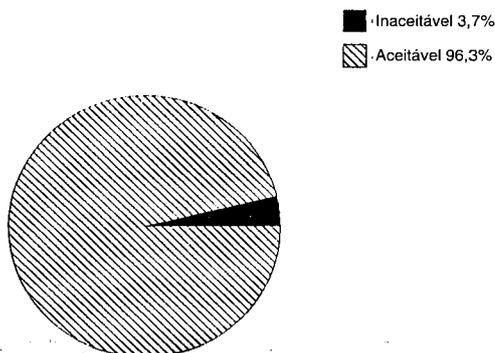


Fig. 3 - Exatidão dos laboratórios participantes na medida do MFI do PEB

No gráfico da consistência estatística de cada laboratório em função do número de laboratórios participantes (figura 4), verificou-se que apenas os laboratórios 3 e 23 apresentaram valores acima do valor crítico ($K_c=1,89$, $p=27$ e $n=5$) para o nível de significância de 0,5%. Desta forma, 92% dos laboratórios participantes apresentaram precisão aceitável para intervalo de confiança de 99,5% e, apenas 8% não apresentaram precisão aceitável (ver. figura 5). O valor médio global do MFI para o PEBD foi de 0,88 g/10 min, a repetibilidade 0,05 e a reprodutibilidade 0,22 ou seja, existe uma boa concordância entre as médias dos resultados dos laboratórios participantes.

INTERLABORATORIAL MFI POLIETILENO

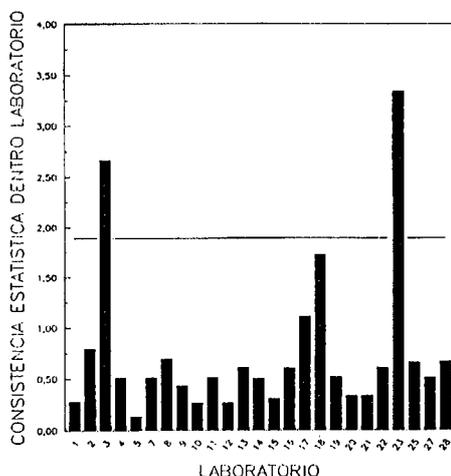


Fig. 4 - Gráfico da consistência estatística de cada laboratório (K) em função do número do laboratório para o PEBD.

CONSISTÊNCIA ESTATÍSTICA DENTRO LABORATÓRIO PRECISÃO - POLIETILENO

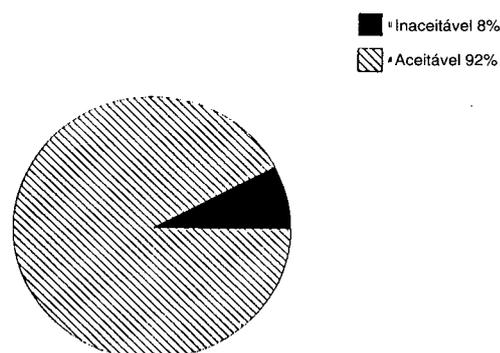


Fig. 5 - Precisão dos laboratórios participantes na medida do MFI do PEBD.

POLIESTIRENO

O histograma de frequência do índice de fluidez em função do número de laboratórios (figura 6) também apresentou uma distribuição monomodal, desde que os laboratórios 9 e 24 sejam excluídos da análise estatística, de acordo com a Norma ASTM E-691-92 e Veith [4].

HISTOGRAMA DE FREQUÊNCIA POLIESTIRENO

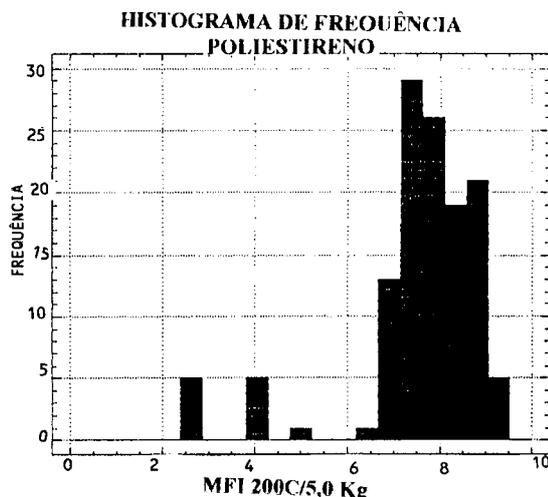


Fig. 6 - Histograma de frequência do índice de fluidez do PS medido em diferentes laboratórios.

Todos os laboratórios apresentaram valores de exatidão aceitáveis, ou seja, abaixo do valor crítico ($H_c=2,59$, $p=23$) para o nível de significância de 0,5% como pode ser observado através do gráfico da consistência estatística entre laboratórios (H) em função do número de laboratórios participantes (figura 7).

INTERLABORATORIAL MFI POLIESTIRENO

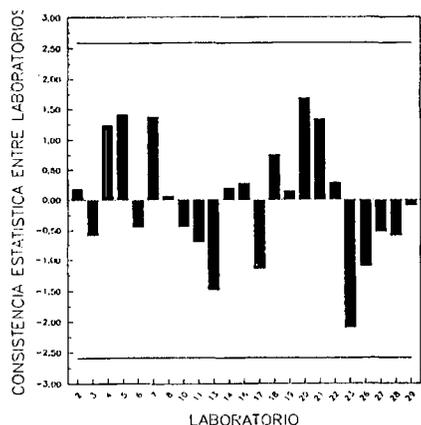


Fig. 7 - Gráfico da consistência estatística entre laboratórios (H) em função do número do laboratório para o PS.

Através do gráfico da consistência estatística de cada laboratório em função do número do laboratório participante (figura 8), verificou-se que 52,2% dos laboratórios participantes apresentaram valores acima do valor crítico ($K_c = 1,88$, para $p = 23$ e $n = 5$) para o nível de significância de 0,5%, enquanto que apenas 47,8% dos laboratórios apresentaram precisão aceitável (figura 9). Os resultados são exatos mas imprecisos, ou seja, a dispersão dos resultados é elevada. A maioria dos laboratórios participantes apresentaram valor de consistência estatística K maiores do que 1, que representa alta variabilidade dos resultados. As causas desta variabilidade devem ser avaliadas individualmente, propondo-se realizar nova medição das mesmas amostras de polímeros, com os mesmos operadores e considerar estes novos valores para um novo cálculo, repetindo a avaliação estatística até a eliminação da alta variabilidade.

INTERLABORATORIAL MFI POLIESTIRENO

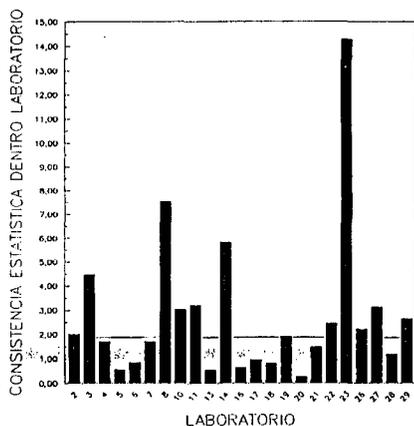


Fig. 8 - Gráfico da consistência estatística de cada laboratório (K) em função do número do laboratório para o PS.

CONSISTÊNCIA ESTATÍSTICA DENTRO LABORATÓRIO PRECISÃO - POLIESTIRENO

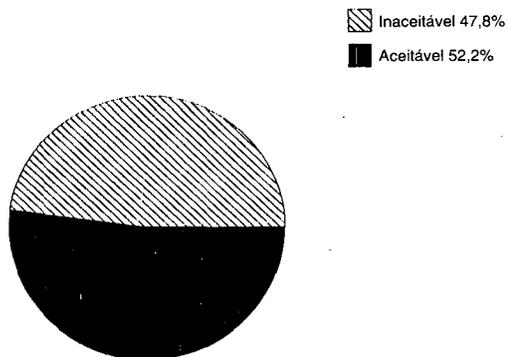


Fig. 9 - Gráfico da porcentagem de laboratórios participantes em relação à precisão para o PS.

O valor médio global do MFI para o PS foi de 7,92 g/10min, a repetibilidade 0,17 e a reprodutibilidade 0,70, ou seja, comparando-se com a reprodutibilidade do MFI do PEBD observa-se que a dispersão dos resultados é maior e que existe menor concordância entre as médias dos laboratórios participantes para o MFI do polímero PS.

CONCLUSÃO

POLIETILENO

No teste interlaboratorial do índice de fluidez do PEBD, aproximadamente 96% e 92% dos laboratórios participantes apresentaram respectivamente exatidão e precisão aceitável para intervalo de confiança de 99,5%.

Portanto, através deste trabalho de aferição interlaboratorial verificou-se que para o PEBD os resultados de MFI a nível Brasil em 1993 são exatos e precisos.

POLIESTIRENO

Todos os laboratórios participantes apresentaram exatidão aceitável para intervalo de confiança de 99,5%, enquanto que apenas 47,8% destes laboratórios apresentaram precisão aceitável, para o mesmo intervalo de confiança. Os resultados são exatos mas imprecisos, ou seja, a dispersão dos resultados para o MFI do PS a nível Brasil em 1993 foi elevada.

Outras avaliações estatísticas individuais são previstas pela norma ASTM D1238-90b. Este trabalho apresenta o resultado global e preliminar do teste interlaboratorial do índice de fluidez dos materiais poliméricos avaliados.

A norma ASTM E-691-92 prevê que valores discrepantes no grupo sejam desconsiderados na avaliação global. Em seguida, deve-se realizar nova medição das mesmas amostras de polímeros, com os mesmos operadores e considerar estes novos valores para um recálculo, repetindo a avaliação estatística até a eliminação das discrepâncias. Em função disto, em 1994 será proposta nova rodada de aferição interlaboratorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - American Society for Testing and Materials-Standard Test Method for Flow Rates Thermoplastic by Extrusion Plastometer, ASTM D1238-90b, Philadelphia, 1990.
- 2 - BREMNER, T.; RUDIN, A.; COOK D.G. - "Melt Flow Index Values and Molecular Weight Distributions of Commercial Thermoplastic" J. Applied Polymer Science, 41,1617-1627,1990.
- 3 - American Society for Testing-Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method, ASTM E 691-92, Philadelphia, 1992.
- 4 - VEITH, A.G. - "A New Approach to Evaluating Interlaboratory Testing Precision", Polymer Testing, 12,113-184,1993.

APÊNDICE 1 Parâmetros estatísticos calculados e a simbologia utilizada.

n = Número de testes

p = Número de laboratórios participantes

H = Consistência Estatística Entre Laboratórios $H=d/St$

Hc = Valor crítico para o nível de significância de 0,5%.

Função do número de laboratórios participantes (p)

K = Consistência Estatística de cada laboratório $K=Si/Sre$

Kc = Valor crítico para o nível de significância de 0,5%.

Função do número de laboratórios participantes (p)
e do número de testes (n)

Recebido em: 01/02/94

Aprovado em: 11/03/94