

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA MORFOLOGIA NA EXTRUSÃO  
DA BLENDAS POLIMÉRICAS POLIPROPILENO/ NYLON 6**

Luís Antonio Pinheiro

São Carlos  
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA MORFOLOGIA NA EXTRUSÃO  
DA BLEND A POLIMÉRICA POLIPROPILENO/ NYLON 6**

Luís Antonio Pinheiro

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo

Co-orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P654mt

Pinheiro, Luís Antonio.

Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/ nylon 6 / Luís Antonio Pinheiro. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

171 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Polímeros. 2. Processo de extrusão. 3. Blendas poliméricas. 4. Morfologia. 5. Calibração. I. Título.

CDD: 668.9 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a uma grande companheira, amiga e conselheira, com quem compartilhei momentos felizes e infelizes, alegres e tristes, tranquilos e conturbados, e que por uma feliz coincidência da vida, também é esposa.

Rosilene, obrigado por tudo.

Também dedico este trabalho a meus pais, meus sogros, meu irmão e minhas cunhadas, pelo grande incentivo dado.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2002), Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (1998).

**BANCA EXAMINADORA**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

LUÍS ANTONIO PINHEIRO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 1º DE SETEMBRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

**SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO**

**ORIENTADOR**

**PPG-CEM/ UFSCar**

**JOSÉ CARLOS COSTA DA SILVA PINTO**

**COPPE/ UFRJ**

**CHANG TIEN KIANG**

**M&G FIBRAS E RESINAS**

**JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA**

**PPG-CEM/ UFSCar**

**ADHEMAR COLLA RÚVOLO FILHO**

**PPG-CEM/ UFSCar**



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus

Ao Prof. Dr. Sebastião Canevarolo, pela orientação, amizade, conselhos e pelas discussões feitas e que tornaram possível este trabalho

Ao Prof. Dr. Luiz Pessan, pelo apoio, amizade e orientação durante o doutorado

Aos professores José A. de Sousa, Elias Hage, Rosário E. S. Bretas, José A. M. Agnelli, Dulcina M. P. F. de Souza e Márcia M. C. Ferreira pelos conselhos e discussões de assuntos pertinentes a este trabalho

Aos demais professores do PPG-CEM/ UFSCar pelos conhecimentos e informações passados em aulas e conversas de corredor

Aos técnicos do NRPP, Mário, Lourival e Carlinhos pelo auxílio na execução dos trabalhos experimentais

Aos técnicos e funcionário dos demais laboratórios: Militão e Helena do LCE, Walter Mariano da Cerâmica, Leomar, Sílvio e Seu Marcos da oficina, pela ajuda prestada durante as atividades realizadas

Aos funcionários da secretaria do PPG-CEM, Geraldo, Oceania, Jonatas e Neto

Aos colegas de grupo, Juliano, Maskavo, Carlos, Lidiani, Leonardo, Amadeu, Celina, Kingston, Rodrigo, Vincenzo e Marcelo pelo apoio e amizade

A Carlos Triveño, pelo importante auxílio nas análises de microscopia eletrônica

Aos demais colegas da pós-graduação pela amizade e apoio

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos e taxa de bancada



## RESUMO

Neste trabalho se buscou avaliar parâmetros morfológicos de blendas de polipropileno e poliamida 6 em tempo real durante o processo de extrusão. Um detector ótico, baseado no princípio da extinção da luz visível transmitida, foi acoplado na matriz da extrusora para captação do sinal referente a variações na concentração e tamanho de fase de poliamida 6. A influência da concentração e tamanho de partícula foi primeiramente determinada por calibrações em bancada, onde se verificou que a extinção da radiação luminosa era maior tanto maior a concentração e menor o tamanho de partícula. No caso de misturas de partículas verificou-se uma relação de aditividade quanto à variação de tamanho e densidade, e constatou-se que o detector registra o valor referente ao tamanho médio ponderal das partículas. As análises durante o processo de extrusão foram feitas em modo transiente e estacionário. Em ambos os modos foi verificado que a intensidade do sinal normalizado aumenta com o aumento na concentração e com a diminuição do tamanho da fase de poliamida 6 dispersa. Análises de espectroscopia no infravermelho e de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura confirmaram os resultados obtidos pelo detector. A correlação entre concentração e tamanho de fase dispersa foi estabelecida através da elaboração de equações de regressão. Os gráficos do sinal normalizado em função da concentração e do tamanho de fase possibilitaram o cálculo da seção transversal de extinção, variável relacionada com a probabilidade de interação da radiação com as partículas espalhadoras do meio.



## ABSTRACT

### REAL TIME MONITORING OF MORPHOLOGY ON EXTRUSION OF THE POLYPROPYLENE/ NYLON 6 POLYMERIC BLEND

The aim of this work is to assess in real time the morphological parameters of polypropylene and polyamide 6 blends during the extrusion process. An optical detector based on the visible light transmitted and extinction principle was assembled in a slit die located at the exit of a twin screw extruder in order to get the changes in the polyamide 6 particle concentration and size. The influence of particle size and concentration was first verified during bench calibration, where it was observed that the light extinction was greater the higher the concentration and the lower the particle size. In the case of mixtures an additional relation concerned to changes in size and density was verified. It was also stated that the detector records the ponderal average size of a set of particles. During extrusion experiments, the analyses were performed in the steady and transient state. In both cases it was verified that normalized signal intensity increases with increasing particle concentration and decreasing the dispersed phase size. Infrared analysis and images obtained from scanning electron microscopy confirmed these results. The correlation between dispersed phase concentration and size with the detector's normalized signal was established through the elaboration of regression equations. The plot of normalized signal as a function of the dispersed phase concentration and size enabled the calculation of the extinction cross section values for the PP/ PA6 blend.



## PUBLICAÇÕES

- Anais de Congressos Nacionais

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Avaliação quantitativa *in-line* da morfologia de blendas poliméricas durante extrusão. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 7, 2003, Belo Horizonte. **Anais eletrônicos**, São Carlos: ABPol, 2003. 1 CDRom

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Inferência em tempo real dos parâmetros morfológicos da blenda pp/ pa6 durante a extrusão. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, 2005, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos**, São Carlos: ABPol, 2005. 1 CDRom.

- Anais de Congressos Internacionais

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line insight of the morphology developed during the extrusion of reactive polymer blends. In: PPS 2003 – Europe/ Africa Regional Meeting, Atenas, 2003. **Anais eletrônicos**, Atenas: Polymer Processing Society, 2003. 1 CDRom.

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Monitoring in-line polymer blends during reactive twin-screw extrusion. In: PPS 2004 – Americas Regional Meeting, Florianópolis, 2004. **Anais eletrônicos**, Florianópolis: Polymer Processing Society, 2004. 1 CDRom.

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring of morphological parameters of a PP/ PA6 blend during twin-screw extrusion in the stead state. In: PPS 2005 – Americas Regional Meeting, Quebec, 2005. **Anais eletrônicos**, Quebec: Polymer Processing Society, 2005. 1 CDRom.

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Monitoring in-line polymer blends during reactive twin-screw extrusion. In: 22<sup>o</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Yamagata, 2006. **Anais eletrônicos**, Yamagata: Polymer Processing Society, 2006. 1 CDRom.

PINHEIRO, L. A.; PESSAN, L. A.; CANEVAROLO, S. V. Monitoring in-line polymer blends during reactive twin-screw extrusion. In: Macro 2006, Rio de Janeiro, 2006. **Anais eletrônicos**, Rio de Janeiro: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006. 1 CDRom.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xviii
SÍMBOLOS E ABREVIações .....	xxiv
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 Extrusora Dupla Rosca (EDR) .....	3
2.1.1 Elementos de Rosca e sua Influência no Processamento.....	5
2.1.2 Distribuição de Tempos de Residência (DTR) .....	8
2.2 Blendas Poliméricas.....	9
2.2.1 Termodinâmica de Blendas Poliméricas .....	10
2.2.1.1 Compatibilidade de Blendas Poliméricas.....	12
2.2.2 Microrreologia.....	14
2.3 Análise da Morfologia de Misturas Poliméricas durante Extrusão .....	18
2.3.1 Análise da Morfologia de Misturas Poliméricas em Tempo Real durante Extrusão .....	22
2.4 Interação da Luz com a Matéria.....	27
2.4.1 Espalhamento, Absorção e Extinção.....	28
2.4.2 Extinção da Luz por um Conjunto de Partículas.....	31
2.5 Calibração e Modelos de Regressão .....	36

2.5.1	Elaboração de Modelos Empíricos .....	37
2.5.2	Análise de Resíduos .....	39
2.5.3	Validação de Modelos.....	41
2.6	Objetivo do Trabalho Proposto.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	<b>45</b>
3.1	Materiais .....	45
3.1.1	Materiais Utilizados para Calibrações em Bancada.....	45
3.1.2	Materiais Utilizados durante o Processamento em Extrusora Dupla Rosca.....	45
3.2	Métodos.....	46
3.2.1	Método para Quantificação do Teor de Grupos Reativos nos Compatibilizantes.....	46
3.2.2	Caracterização por Reometria Capilar e Cálculo da Razão de Viscosidades.....	48
3.2.3	Determinação da Densidade no Estado Fundido .....	49
3.2.3.	Sistema de Detecção.....	50
3.2.3.1	Matriz de Extrusão .....	50
3.2.3.2	Fonte luminosa e fotocélula .....	51
3.2.3.3	Fonte de alimentação.....	52
3.2.3.4	Sistema condicionador de sinais.....	53
3.2.3.5	Sistema de apresentação e armazenamento de dados .....	53
3.2.3.6	Normalização do Sinal Obtido.....	54
3.2.4	Calibrações em Bancada.....	55
3.2.4.1	Verificação da Influência dos Parâmetros de Projeto no Sinal.....	56
3.2.4.2	Assimetria da Intensidade Luminosa .....	56
3.2.4.3	Análise do Tamanho e Concentração de Partícula .....	57
3.2.5	Medidas Durante Extrusão .....	61
3.2.5.1	Influência da massa de traçador na curva de DTR .....	62
3.2.5.2	Medidas de Variação de Concentração e Tamanho de Partícula no Estado Transiente .....	62
3.2.5.3	Análise da Influência do Tipo de Copolímero no Sinal do Detector .....	63



3.2.5.4	Medidas de Variação de Concentração e Tamanho de Partícula no Estado Estacionário .....	63
3.2.6	Caracterizações <i>Off-Line</i> .....	65
3.2.6.1	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) .....	65
3.2.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	65
3.2.6.3	Análise de imagens .....	66
3.2.7	Análise Exploratória de Dados .....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	<b>69</b>
4.1	Caracterizações Preliminares .....	69
4.1.1	Quantificação da Concentração de Grupos Reativos por Titulometria .....	69
4.1.2	Reometria Capilar e Razão de Viscosidades .....	71
4.1.3	Determinação da Densidade dos Materiais Poliméricos no Estado Fundido .....	77
4.2	Calibração do Detector em Bancada .....	78
4.2.1	Verificação dos Parâmetros de Projeto no Sinal .....	79
4.2.2	Assimetria da Intensidade Luminosa .....	80
4.2.3	Análise do Tamanho e Concentração de Partícula em Suspensões Aquosas .....	83
4.2.3.1	Análise da Distribuição do Tamanho de Partícula dos Padrões .....	83
4.2.3.2	Tratamento do Sinal .....	85
4.2.3.3	Influência da Concentração e do Tamanho de Partícula no Sinal do Detector .....	87
4.2.3.4	Cálculo da seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ) .....	90
4.3	Inferências In-line durante a Extrusão .....	97
4.3.1	Influência do Peso de Traçador .....	97
4.3.2	Análise da Influência de Tamanho e Concentração de Partícula no Modo Transiente .....	100
4.3.2.1	Quantificação do Diâmetro Médio de Partícula por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	104
4.3.2.2	Análise da Distribuição do Tamanho de Partícula ao Longo da Curva de DTR .....	110

4.3.3	Análise da Influência do Tipo de Copolímero no Sinal do Detector .....	112
4.4	Análise In-line do Tamanho e Concentração de Partícula Durante Extrusão no Estado Estacionário.....	117
4.4.1	Cálculo da Seção Transversal de Extinção para a Fase de PA6.....	128
5	DISCUSSÃO GERAL .....	<b>133</b>
6	CONCLUSÕES .....	<b>141</b>
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	<b>145</b>
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	<b>147</b>
	APÊNDICE A.....	<b>161</b>
	APÊNDICE B.....	<b>163</b>
	APÊNDICE C.....	<b>165</b>
	ANEXO A.....	<b>169</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Ação dos elementos de condução [5]. .....	6
Tabela 2.2. Ação dos elementos de malaxagem [5]. .....	7
Tabela 2.3. Influência da largura dos discos de elementos malaxadores [5]. ....	7
Tabela 2.4. Relação entre as frações de fluxo de feixe de luz colimado [73]... 35	35
Tabela 4.1. Valores relativo à quantificação de grupos reativos nos copolímeros. ....	70
Tabela 4.2. Valores de $n_{eq-g}$ para grupos reativos dos copolímeros.....	71
Tabela 4.3. Parâmetros dos modelos de regressão para valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o polipropileno. ....	73
Tabela 4.4. Parâmetros dos modelos de regressão para valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a poliamida 6. ....	74
Tabela 4.5. Valores de razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e temperatura.....	76
Tabela 4.6. Massa de material coletada na saída do capilar. ....	77
Tabela 4.7. Valores de densidade obtidos para os polímeros fundidos. ....	78
Tabela 4.8. Coeficientes das variáveis obtidos por regressão. ....	79
Tabela 4.9. Tamanho de partícula ponderal médio em função das concentrações de padrões de alumina adicionados. ....	88
Tabela 4.10. Parâmetros calculados a partir da regressão.....	91
Tabela 4.11. Valores de $C_{ext}$ calculados através dos gráficos de intensidade do sinal em função da concentração e do tamanho de partícula. ....	94
Tabela 4.12. Seção transversal de extinção de $Al_2O_3$ em função do diâmetro médio ponderal de partícula.....	94

Tabela 4.13. Valores dos coeficientes para a regressão do sinal normalizado do detector em função do diâmetro médio de partícula e da massa de PA6.....	109
Tabela 4.14. Diâmetro ponderal médio de partícula em função do tempo. ....	111
Tabela 4.15. Comparações entre micrografias obtidas para pulso composto com PP-g-AA e PP-g-MA. Peso de PA6 igual a 0,8 g. A barra de escala em todas as micrografias é igual a 10 $\mu\text{m}$ .....	115
Tabela 4.16. Valores de diâmetro médio para concentrações de PA6.....	120
Tabela 4.17. Correspondência entre a concentração de PA6 dada em % e a fração volumétrica. ....	129
Tabela 4.18. Valores de $C_{\text{ext}}$ em função do tamanho de partícula.....	130
Tabela A.1. Valores de viscosidade em função de taxa de cisalhamento para PP e PA6 extrudados em 240, 260 e 280 $^{\circ}\text{C}$ .....	161
Tabela B.1. Resistência da fotocélula em função das distâncias da lâmpada e da fotocélula ao centro da fenda da matriz. Dados em $\text{k}\Omega$ .....	163



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas: (a) não-interpenetrante, (b) tangencial, (c) interpenetrante.....	3
Figura 2.2. Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas: (a) corrotativas, (b) contra-rotativas. ....	4
Figura 2.3. Geração de pressão local e formação de barreira para o fundido [5]. .....	6
Figura 2.4. Representação gráfica de uma distribuição de tempos de residência numa extrusora (DTR).....	8
Figura 2.5. Número capilar crítico em função da razão de viscosidades [26]..	16
Figura 2.6. Mecanismo de estiramento e dobradura de fibrilas (“ <i>baker’s transformation</i> ”). ....	17
Figura 2.7. Instabilidades geradas nas fibrilas [26].....	17
Figura 2.8. Esquemas de análises em tempo real durante o processo de extrusão: a) <i>on-line</i> ; b) <i>in-line</i> . ....	23
Figura 2.9. Aparato utilizado por Leukel et al. [57, 58]: (a) matriz; (b) conjunto composto pela matriz e microcópico acoplado na extrusora.....	24
Figura 2.10. (a) Equipamento desenvolvido por Schlatter et al. [70]; (b) Modos de operação da célula de espalhamento de luz. ....	26
Figura 2.11. Espalhamento de radiação eletromagnética por um obstáculo [72]. .....	27
Figura 2.12. Extinção de radiação eletromagnética por um conjunto de partículas [72].....	29
Figura 2.13. Seção transversal de extinção.....	30
Figura 2.14. Onda incidente em partículas contidas em um espaço limitado [73]. .....	31

Figura 2.15. Extinção da luz por um conjunto de partículas dispersas em um meio [73]. .....	33
Figura 2.16. Definição de parâmetros utilizados para caracterizar a extinção da luz no meio [73]. .....	34
Figura 2.17. Ilustração do princípio de mínimos quadrados. ....	39
Figura 2.18. Decomposição do desvio de uma observação [80]. .....	40
Figura 3.1. Elementos que compõem o sistema ótico de detecção in-line. ....	50
Figura 3.2. Matriz utilizada (medidas em milímetro). .....	51
Figura 3.3. Sistema de fonte luminosa e fotocélula acopladas à matriz tipo fenda. ....	52
Figura 3.4. Normalização do sinal obtido. ....	54
Figura 3.5. Chapa utilizada para a análise da assimetria da intensidade luminosa. A medida do diâmetro do furo está em milímetro. ....	56
Figura 3.6. Sistema para calibração da fotocélula utilizando suspensões cerâmicas. ....	60
Figura 3.7. Perfil de rosca utilizado no trabalho. ....	61
Figura 3.8. Centralização dos dados na média. Na figura, $\bar{x}$ corresponde à média. ....	67
Figura 4.1. Viscosidade corrigida em função de taxa de cisalhamento corrigida e temperatura para: a) polipropileno e b) poliamida 6. ....	72
Figura 4.2. Comparação entre dados experimentais e calculados pelo modelo de regressão para polímeros processados em 260 °C. ....	75
Figura 4.3. Razão de viscosidades entre fase dispersa e matriz. ....	76
Figura 4.4. Valores de densidade para polímeros fundidos em várias temperaturas: a) poliamida 6; b) polipropileno. ....	78
Figura 4.5. Superfície de resposta da resistência da fotocélula em função da distancia de lâmpada e fotocélula do centro da fenda da matriz. 80	

Figura 4.6. Teste de assimetria da intensidade luminosa.....	81
Figura 4.7. Perfil de variação de coloração para um filtro compensador.....	82
Figura 4.8. Ensaio de variação na intensidade luminosa utilizando-se filtros compensadores com tonalidade da região central de 50, 75, 90 e 100% de cor preta.....	83
Figura 4.9. Curvas de distribuição de tamanho de partícula (DTP) original e após sedimentação fracionada.....	84
Figura 4.10. Curvas de distribuição de tamanho de partículas após fracionamento para materiais utilizados na calibração do detector.....	85
Figura 4.11. Sinal normalizado do detector em função da concentração, tipo e tamanho de partícula.....	87
Figura 4.12. Influência do tamanho de partícula no sinal normalizado do detector.....	89
Figura 4.13. Influência da concentração de materiais de diferente natureza química no sinal normalizado do detector.....	90
Figura 4.14. Relação entre $C_{ext}$ e o diâmetro médio de partícula para alumina.....	95
Figura 4.15. Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e calculados pela Equação 4.16 para uma mistura de padrões de alumina e titânia de 0,5 $\mu\text{m}$ .....	96
Figura 4.16. Curvas de DTR com peso de pulso variável.....	98
Figura 4.17. Tempo inicial, de pico e médio em função do peso total variável de pulso.....	99
Figura 4.18. Curvas de DTR com peso de pulso constante.....	99
Figura 4.19. Curvas de DTR obtidas em função da quantidade de poliamida 6 adicionada, para relação $[\text{AA}]/[\text{NH}_2]$ constante e igual a 0.....	102



Figura 4.20. Curvas de DTR obtidas em função da relação $[AA]/ [NH_2]$ adicionada, para quantidade de poliamida 6 constante e igual a 0,8 g.....	102
Figura 4.21. Valores de voltagem máxima normalizada em função da quantidade de PA6 e de copolímero adicionados.....	103
Figura 4.22. Micrografia de blenda PP/ PA6 obtida por MEV. Pulso de PA6 igual a 0,8 g, sem adição de compatibilizante: a) original; b) após tratamento de imagem.....	105
Figura 4.23. Diâmetro ponderal médio de partícula em função: a) da concentração relativa de grupos reativos $[AA]/ [NH_2]$ ; b) do peso de PA6 no pulso.....	106
Figura 4.24. Diâmetro médio de partícula em função da concentração relativa de grupos reativos ( $[AA]/ [NH_2]$ ).....	107
Figura 4.25. Relação entre diâmetro ponderal médio da partícula de PA6 obtida por MEV e sinal normalizado do detector.....	108
Figura 4.26. Superfície de resposta para o modelo elaborado para o sinal normalizado em função da massa de PA6 e do diâmetro médio de partícula.....	110
Figura 4.27. Distribuição do diâmetro médio de partícula em uma curva de DTR.....	111
Figura 4.28. Sinal do detector em função da concentração de compatibilizante adicionada: a) PP-g-AA; b) PP-g-MA.....	113
Figura 4.29. Análise de componentes principais para curvas de DTR dos copolímeros PP-g-AA e PP-g-MA.....	116
Figura 4.30. Gráfico de pesos para as duas componentes principais empregadas.....	117
Figura 4.31. Medidas de sinal normalizado do detector em função da concentração de poliamida 6 no estado estacionário.....	119

Figura 4.32. Sinal normalizado médio para cada concentração de PA6 (em %) na blenda. A reta de regressão compreende os valores entre 0 e 3% em peso. ....	119
Figura 4.33. Variação no tamanho médio de partícula em função da concentração de PA6 na blenda. ....	120
Figura 4.34. Espectro de infravermelho para uma mistura com 3% de PA6. .	121
Figura 4.35. Índice de grupo amida em função da concentração de poliamida 6 na blenda.....	122
Figura 4.36. Relação entre IGA e sinal normalizado do detector. A reta de regressão compreende os valores entre 0 e 4% em peso. ....	123
Figura 4.37. Influência da quantidade de copolímero PP-g-AA adicionada em uma blenda PP (98% w/ w)/ PA6 (2% w/ w) no sinal do detector: a) variação do sinal de linha de base; b) valores referentes ao pico. Peso total de pulso igual a 4 g. ....	125
Figura 4.38. Micrografia de blenda PP/ PP-g-AA/ PA6 processadas no estado estacionário, com concentração de PA6 constante e igual a 2% e massa de PP-g-AA variando em: a) 0 g; b) 2 g; c) 3 g; d) 4 g. ..	126
Figura 4.39. Diâmetro médio de partícula em função da quantidade de copolímero adicionada em uma blenda PP/ PA6. ....	127
Figura 4.40. Sinal normalizado do detector em função do diâmetro ponderal médio de partícula para uma blenda com 2% de PA6.....	127
Figura 4.41. Intensidade do sinal normalizado do detector em função da fração volumétrica de PA6. ....	129
Figura 4.42. $C_{ext}$ em função do diâmetro médio de partícula.....	131
Figura C.1. Micrografias típicas de PP/ PA6, sem compatibilizante, coletadas no pico durante análises no estado transiente, com massa de PA6 variando de: a) 0,4 g; b) 0,6 g; c) 0,8g.....	165

- Figura C.2. Micrografias de PP/ PP-g-AA/ PA6 coletadas no pico durante análises no estado transiente, com massa de PA6 fixa e igual a 0,8 g e [AA]/ [NH<sub>2</sub>] variando de: a) 0 b) 1; c) 2.....166
- Figura C.3. Micrografias de PP/ PA6 coletadas ao longo de uma curva de DTR durante análises no estado transiente, para massa de PA6 fixa e igual a 0,8 g: a) 140 s; b) 160 s (pico); c) 200 s; d) 240 s.....167
- Figura C.4. Micrografia de blenda PP/ PA6, sem compatibilizante, processadas no estado estacionário, com concentração de PA6 variando em: a) 1%; b) 2%; c) 5%.....168
- Figura A.1. Relação entre o sistema de eixo original e das componentes principais.....170

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a – largura de partícula

A – área (m<sup>2</sup>)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – óxido de alumínio ou alumina

b – diâmetro máximo de fibrila

$\hat{b}$  – vetor de coeficientes de uma regressão

b<sub>0</sub> – coeficiente do termo independente

b<sub>i</sub> – coeficiente o i-ésimo termo

B – energia de interação

c – concentração (g/l)

C<sub>a</sub> – seção transversal de absorção (m<sup>2</sup>)

C<sub>ext</sub> – seção transversal de extinção (m<sup>2</sup>)

C<sub>s</sub> – seção transversal de espalhamento (m<sup>2</sup>)

Ca – número capilar ou de Weber

Ca<sub>crit</sub> – número capilar crítico

CCD – “*charge coupled device*”, *chip* sensor responsável por registrar a imagem captada por uma câmera de vídeo.

D – diâmetro de partícula de fase dispersa (m)

D<sub>b</sub> – diâmetro do barril (cm)

D<sub>s</sub> – diâmetro mínimo de fibrila

DP – desvio padrão

DTP – distribuição de tamanho de partícula

DTR – distribuição de tempos de residência

e<sub>i</sub> – contribuição residual (erro) de um modelo de regressão

E – equivalente grama

EBA – copolímero de etileno e acetato de butila

EDR – extrusora dupla rosca

EVA – copolímero de etileno e acetato de vinila

f<sub>ij</sub> – erro de previsão

f(q, a) – fração numérica de partículas de razão de aspecto q e largura a

FTIR – infravermelho com transformada de Fourier

- $G_m$  – energia livre de mistura
- $h_D$  – deslocamento do pistão do barril (cm)
- $H_m$  – entalpia de mistura
- $I$  – irradiância ou intensidade de radiação eletromagnética
- IGA – índice de grupos amida
- $k_0$  – número de onda de radiação eletromagnética em meio livre de partículas ( $\text{cm}^{-1}$ )
- KOH – hidróxido de potássio
- $L/D$  – razão entre comprimento e largura de barril
- LCP – cristal líquido polimérico
- LDR – resistor dependente da intensidade luminosa (*“light dependent resistor”*)
- $m_f$  – massa de material fundido coletado na saída do barril (g)
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MSEP – soma dos quadrados dos erros de previsão
- $n$  – índice de refração;  
índice de pseudoplasticidade
- $\hat{n}_r$  - vetor direção de absorção
- $n_d$  – índice de refração da fase dispersa
- $n_m$  – índice de refração da fase matriz
- $n_{\text{eq-g}}$  – número de equivalente-grama
- $N$  – número de partículas
- $N_{\text{tot}}$  – número de partículas total
- $N(q, a)$  - número de partículas com razão de aspecto  $q$  e largura  $a$
- NIR – infravermelho próximo
- $\rho$  – razão de viscosidades
- PA6 – poliamida 6
- PCA – análise de componentes principais
- PP - polipropileno
- PP-g-AA – polipropileno enxertado com ácido acrílico
- PP-g-MA – polipropileno enxertado com anidrido maleico
- PS – poliestireno
- $q$  – razão de aspecto de partícula

- $Q_a$  – fator de eficiência de absorção  
 $Q_{ext}$  – fator de eficiência de extinção  
 $Q_s$  – fator de eficiência de espalhamento  
 $r^2$  – coeficiente de correlação  
 $R$  – constante universal dos gases (J/ g.mol)  
 $\bar{R}$  – raio médio de fibrila  
 $R_{0bt}$  – raio inicial da fibrila  
rpm – rotação(ões) por minuto  
 $s^2$  – variância  
 $S_a$  – vetor de Poyting  
 $S_m$  – entropia de mistura (J/ K)  
SI – sistema internacional  
SQr – soma quadrática residual  
SQR – soma quadrática devido à regressão  
SQT – soma quadrática total  
 $t$  – largura de um meio, caminho ótico (m)  
 $t_i$  – tempo de residência inicial (s)  
 $t_n$  – tempo de residência médio (s)  
 $t_p$  – tempo de residência de pico (s)  
 $T$  – temperatura (°C ou K);  
fator de transmissão direta ou de atenuação  
 $TiO_2$  – dióxido de titânio ou titânia  
 $U_0$  – amplitude de onda eletromagnética  
 $V$  – voltagem medida originalmente para dada situação (V)  
 $V_0$  – voltagem inicial ou de linha de base (V)  
 $V_1$  – volume do componente 1 de uma mistura ( $m^3$ )  
 $V_2$  – volume do componente 2 de uma mistura ( $m^3$ )  
 $\tilde{V}_1$  – volume molar do componente 1 de uma mistura ( $m^3/ mol$ )  
 $\tilde{V}_2$  – volume molar do componente 2 de uma mistura ( $m^3/ mol$ )  
 $V_f$  – volume do material fundido dentro do barril ( $cm^3$ )  
 $V_N$  – voltagem normalizada

$V_N^{\text{máx}}$  – voltagem de pico normalizada

$V_P$  – voltagem de pico (V)

$V_S$  – voltagem de saturação (V)

$V_{SS0}$  – voltagem inicial ou de linha de base para amostras extrudadas no estado estacionário (V)

$w_D$  – concentração de partículas de diâmetro D ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$W$  – taxa de recepção de energia eletromagnética

$W_0$  – taxa de recepção de energia eletromagnética sem partículas espalhadoras

$W_a$  – taxa de recepção de energia eletromagnética de absorção

$W_{\text{ext}}$  – taxa de recepção de energia eletromagnética de extinção

$W_s$  – taxa de recepção de energia eletromagnética de espalhamento

$x_i$  – valor assumido pela i-ésima variável

$X_1$  – distância entre o centro de rotação da centrífuga e o plano de sedimentação (cm)

$X_2$  – distância entre o centro de rotação da centrífuga e o plano correspondente à superfície do líquido em contato com a atmosfera (cm)

$\bar{y}$  – valor médio das observações realizadas

$y_i$  – resposta obtida experimentalmente para uma variável

$\hat{y}_i$  – resposta calculada para uma variável

$z$  – coordenada cartesiana no eixo z

$\alpha$  – amplitude de distorção de fibrila

$\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento ( $\text{s}^{-1}$ )

$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$  – taxa de cisalhamento corrigida ( $\text{s}^{-1}$ )

$\varepsilon$  – coeficiente de dispersão

$\phi$  – fração volumétrica

$\phi_1$  – fração volumétrica do componente 1 na mistura

$\phi_2$  – fração volumétrica do componente 2 na mistura

$\phi_D$  – fração volumétrica de partículas com diâmetro D

$\Phi_0$  – fração de radiação eletromagnética incidente

$\Phi_t$  – fração de radiação eletromagnética transmitida ou atenuada

$\Phi_{sf}$  – fração de radiação eletromagnética espalhada para frente

$\eta$  – viscosidade (Pa.s)

$\eta_{corr}$  – viscosidade corrigida (Pa.s)

$\eta_d$  – viscosidade da fase dispersa (Pa.s)

$\eta_m$  – viscosidade da fase matriz (Pa.s)

$\kappa$  – coeficiente de absorção ou absorptividade

$\lambda$  – comprimento de onda

$\Lambda$  – comprimento de onda da distorção de uma fibrila

$\mu_0$  – viscosidade do meio dispersor (Pa.s)

$\rho_D$  – densidade de partículas com diâmetro D (kg/ m<sup>3</sup>)

$\rho_f$  – densidade do material fundido (g/ cm<sup>3</sup>)

$\sigma$  – coeficiente de espalhamento

$\omega$  – velocidade angular (rad/ s)







## 1 INTRODUÇÃO

As misturas poliméricas originam as blendas poliméricas, obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que ocorra um elevado grau de ligações químicas entre eles, e os compósitos poliméricos, materiais multifásicos heterogêneos, tanto na escala microscópica quanto na escala macroscópica, obtidos através da mistura de dois ou mais materiais de natureza distinta, tais como polímeros e metais ou polímeros e cerâmicas.

A concepção de misturas poliméricas quer seja blendas ou compósitos é uma alternativa ao desenvolvimento de um novo material polimérico, a partir de uma nova metodologia de síntese até a sua implementação em nível industrial, por permitirem o desenvolvimento de materiais que apresentam melhorias nas propriedades e custo relativamente baixo [1]. Estes argumentos são a força motriz que move as pesquisas no sentido da obtenção de blendas e compósitos poliméricos, através do entendimento da interação entre os componentes e sua influência nas propriedades finais do produto.

Um equipamento cujo emprego vem crescendo muito no processamento de misturas poliméricas é a extrusora dupla rosca, em suas diversas variantes, por ser um equipamento que concatena flexibilidade operacional e grande capacidade de mistura. Neste equipamento, alguns parâmetros que são considerados importantes incluem velocidade de rotação e perfil de rosca, taxa de alimentação e perfil de temperatura.

Um dos fatores que muito influencia as características e propriedades das misturas poliméricas é o processamento devido às tensões de cisalhamento exercidas no material em conjunto com o efeito da temperatura e reações químicas, completando, assim, a relação existente com a estrutura e as propriedades resultantes. Tanto as características intrínsecas dos materiais, que influenciam a interação entre os componentes, quanto o processamento têm efeito direto na morfologia das misturas poliméricas; e através do estudo e observação da morfologia pode-se avaliar a extensão das respectivas propriedades. Sendo assim, a literatura relata a inspeção do aspecto morfológico dos materiais em questão através de microscopia (ótica e

eletrônica), técnicas espectroscópicas (infravermelho, ressonância magnética nuclear, entre outras) e por técnicas derivadas da interação de raios-X com a matéria (difração, espalhamento e absorção), entre outras. Estas técnicas são conhecidas como *off-line* por necessitarem que uma parte do material seja retirada da extrusora para análise.

As técnicas acima citadas são algumas vezes de custo elevado e de realização demorada. Não obstante, alguns trabalhos na literatura visam realizar uma avaliação da morfologia do material durante o processamento de extrusão, conseguindo desta maneira um entendimento, em tempo real, do desenvolvimento da morfologia ao longo do barril da extrusora e dos fatores que a influenciam. Este método de análise é dito em tempo real e utiliza várias técnicas de detecção, como indução de campo magnético, absorção, reflexão e transmissão de radiação, atenuação de ultrassom, entre outros.

Com este trabalho busca-se desenvolver uma metodologia que correlacione parâmetros relacionados à morfologia da fase dispersa de blendas poliméricas com o sinal registrado por um detector ótico acoplado *in-line* em uma extrusora dupla rosca, para fornecer uma resposta imediata da influência das condições de processamento na morfologia. Calibrações e modelos de regressão serão realizados para verificar a influência destes parâmetros de morfologia no sinal do detector estabelecer uma relação entre eles.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Extrusora Dupla Rosca (EDR)

A extrusora dupla rosca (EDR) é um equipamento de mistura muito versátil e que tem sua utilização aumentada gradativamente para o processamento de polímeros, principalmente no que se refere a processos especiais, como processamento reativo, compostagem, degradação controlada, entre outros. Suas principais vantagens sobre a extrusora de rosca simples incluem tempos de residência mais curtos, distribuição dos mesmos mais estreita e maior capacidade de mistura dos componentes [1-3].

A extrusora dupla rosca apresenta algumas classificações, mas aqui somente se relatara sua classificação quanto ao posicionamento entre as roscas e quanto ao sentido de rotação das mesmas. Quanto ao posicionamento entre roscas, as EDR são diferenciadas pela distância entre os centros das roscas, conforme se observa na Figura 2.1, e são classificadas em interpenetrantes, tangenciais e não interpenetrantes.

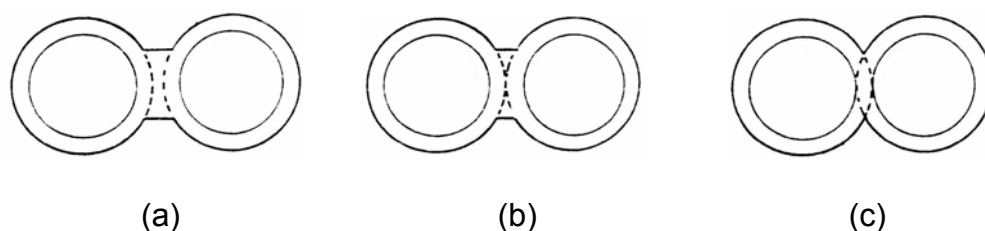


Figura 2.1. Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas: (a) não-interpenetrante, (b) tangencial, (c) interpenetrante.

Quanto ao sentido de rotação, são classificadas em corrotativas, quando ambas as roscas giram no mesmo sentido, e contra-rotativas quando giram em sentidos opostos (Figura 2.2).

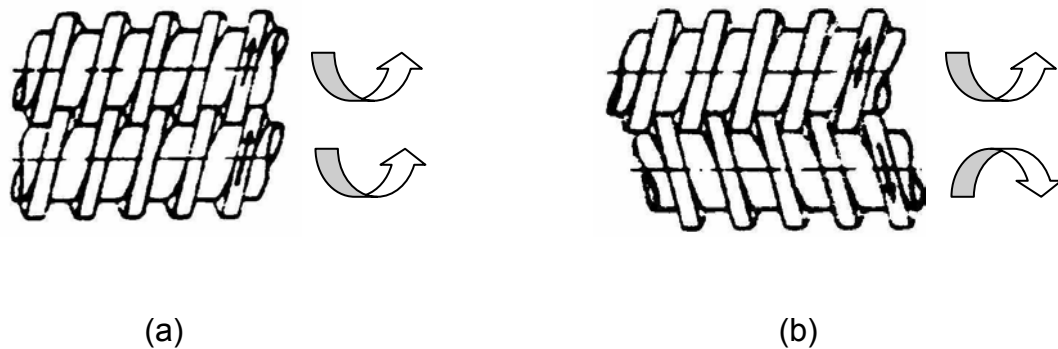


Figura 2.2. Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao sentido de rotação das roscas: (a) corrotativas, (b) contra-rotativas.

Algumas EDR são projetadas e fabricadas para possuir um arranjo modular, i. e., a rosca é constituída por seções individuais que se encaixam em uma haste. Logo, diferentes perfis de rosca podem ser montados para proporcionar um maior controle no cisalhamento e condições de mistura. Os principais elementos de rosca incluem elementos de condução, próprios para o transporte, e elementos malaxadores ou de mistura, constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca, sendo que estes discos podem ser de variadas larguras e podem estar deslocados entre si em determinados ângulos com relação ao centro do elemento. Tanto os elementos de condução como os de malaxagem podem se apresentar na forma de elementos de passo reverso, que forçam o material a ser conduzido no sentido contrário ao normal de extrusão.

Os segmentos de rosca podem ser montados a fim de permitirem misturas distributivas e dispersivas. Por mistura distributiva entende-se como os repetidos rearranjos espaciais de dois ou mais componentes para aumentar a uniformidade na mistura e mistura dispersiva refere-se à quebra de aglomerados de partículas em uma matriz fluída [4].

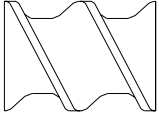
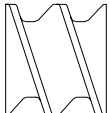
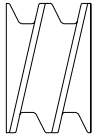
### 2.1.1 Elementos de Rosca e sua Influência no Processamento

Para extrusoras modulares, diferentes perfis de rosca podem ser combinados em qualquer local da haste para se obter melhor controle na mistura e cisalhamento. A Tabela 2.1 mostra como o passo dos elementos de condução influencia no processo de mistura, cisalhamento e condução do polímero. As extrusoras normalmente não são operadas com canais totalmente cheios. O grau de enchimento é definido como a taxa de volume ocupado pelo material e o volume livre do canal. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com vazão e velocidade de rotação constante. Passo de rosca mais largo pode ser usado para criar baixo grau de enchimento e menor tempo de residência. Passos de rosca mais estreito são usados para se aumentar o grau de enchimento, fundir mais facilmente o material e melhorar a eficiência de bombeamento de material na matriz. Os elementos de condução de passo reverso (elemento de passo esquerdo ou elemento esquerdo) produzem fluxo de contrapressão por conduzirem o material no sentido inverso. O fluxo de material tem que superar a resistência imposta pelo elemento esquerdo, resultando em uma elevação da pressão local e do grau de enchimento em até 100%, criando uma barreira de fundido, conforme a Figura 2.3 [5].

Os elementos de malaxagem ou malaxadores proporcionam maior grau de mistura e altas taxas de cisalhamento e alongação e são constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca. Estes discos podem estar defasados em uma variada gama de ângulos e podem ser dispostos de forma a produzir fluxos para frente, neutro (que não apresenta capacidade de transporte sem um gradiente de pressão) ou reverso. A Tabela 2.2 mostra a influência dos elementos malaxadores na mistura, condução e cisalhamento para elementos com duplo filete, cujos ângulos de defasagem entre os lóbulos são 45 e 90°. A largura dos lóbulos dos elementos malaxadores também interfere no processamento. Discos estreitos têm boas

características de mistura e condução, enquanto discos mais largos promovem intenso cisalhamento (Tabela 2.3).

Tabela 2.1. Ação dos elementos de condução [5].

Elemento	Descrição	Mistura	Cisalhamento	Condução
	Fluxo direto, passo de rosca largo.	Baixa	Baixo	Rápido
	Fluxo direto, passo de rosca estreito.	Baixa	Baixo	Lento
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito.	Baixa (barreira de fundido)	Médio	Contra-fluxo

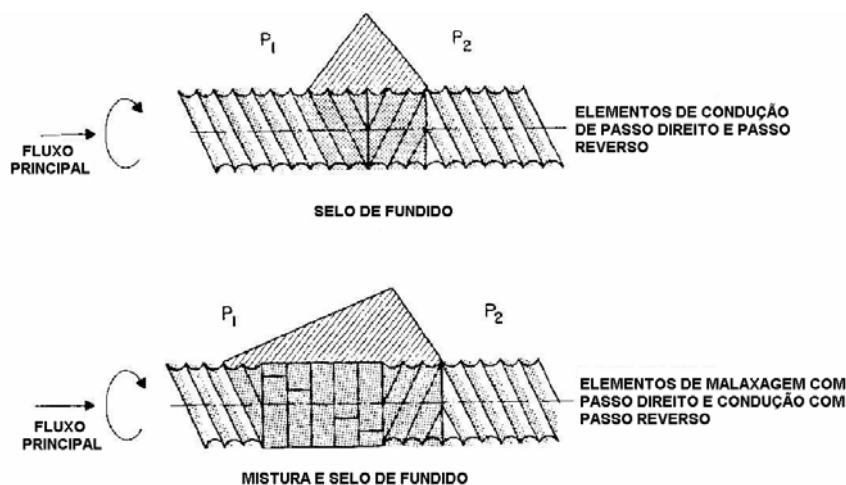


Figura 2.3. Geração de pressão local e formação de barreira para o fundido [5].

McCullough e Hilton [6] estudaram a distribuição de pressão nos elementos malaxadores de uma extrusora rosca dupla através da adaptação de transdutores de pressão ao longo de uma seção possuindo elementos de malaxagem. Os resultados mostraram que as flutuações de pressão são



maiores na região de interpenetrância do que na região lateral da rosca. Nesta região, a flutuação diminui ao longo de cada um dos lóbulos do elemento de malaxagem. Pinheiro et al. [7] verificaram que quanto menos intenso o caráter de condução de um elementos de rosca maior a tendência de haver um processo degradativo devido ao tempo de residência mais elevado associado a estes elementos.

Tabela 2.2. Ação dos elementos de malaxagem [5].

<b>Elemento</b>	<b>Ângulo entre Discos</b>	<b>Mistura</b>	<b>Cisalhamento</b>	<b>Condução</b>
	90° (neutro)	Alta	Alto	Baixa
	45° (passo direito)	Baixa	Baixo	Alta
	45° (passo reverso)	Médio (barreira de fundido).	Médio	Contra-fluxo

Tabela 2.3. Influência da largura dos discos de elementos malaxadores [5].

<b>Elemento</b>	<b>Descrição</b>	<b>Mistura</b>	<b>Cisalhamento</b>	<b>Condução</b>
	Discos largos.	Baixa	Alto	baixa
	Discos médios.	Média	Médio	Médio
	Discos estreitos.	alta	Baixo	Alta

### 2.1.2 Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

Durante o processamento na extrusão, a massa fundida é subdividida pela rosca e muda de direção várias vezes, induzindo diferentes velocidades para as cadeias poliméricas e provocando o atraso ou adiantamento de algumas destas moléculas em relação ao todo, havendo então não somente um valor único de tempo de residência, mas sim uma distribuição em torno de um valor médio [8, 9], chamada distribuição de tempos de residência (DTR). A DTR de um material, durante o processo de extrusão, é comumente determinada através da técnica de resposta a um estímulo pulsado, na qual um material diferente do material de fluxo, chamado marcador ou traçador, é alimentado instantaneamente em uma determinada posição do barril e a sua concentração é medida em função do tempo por uma determinada técnica [9]. A Figura 2.4 mostra um exemplo de distribuição da freqüência de concentração de um traçador ao longo do tempo em uma curva de DTR.

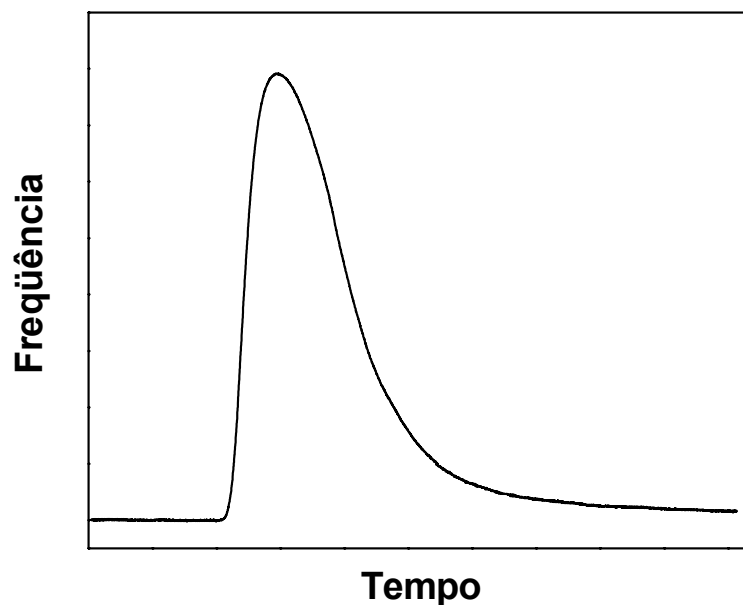


Figura 2.4. Representação gráfica de uma distribuição de tempos de residência numa extrusora (DTR).

O traçador adicionado deve ter alguma propriedade ou característica diferente do material de fluxo, como por exemplo, índice de refração, composição química, cor, remanência magnética, atenuação de ultra-som, entre outros. A DTR pode ser determinada através da coleta seqüencial de partes do material analisado, nas quais se fazem a caracterização da concentração do traçador por técnicas analíticas e/ ou espectroscópicas [9]. Este tipo de análise, que exige o recolhimento de parte do material, é chamado *off-line*.

Algumas caracterizações de DTR são realizadas em tempo real através de um conjunto de detecção disposto ao longo do barril. Nesse caso, a concentração do traçador é detectada como função de uma determinada propriedade particular, como por exemplo, intensidade de fluorescência [10] e absorção de luz visível [11], entre outras. Os métodos de detecção em tempo real coletam uma quantidade maior de dados, com maior rapidez quando comparados com técnicas *off-line*. Porém, medidas em tempo real necessitam de uma escolha criteriosa do tipo de traçador a ser utilizado e da técnica de medida para sua detecção.

## **2.2 Blendas Poliméricas**

Blendas ou ligas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ ou copolímeros, sem que ocorra um elevado grau de ligações químicas entre eles. Segundo Utracki [1] o componente minoritário da blenda deve estar presente em uma concentração de pelo menos 2% em peso, pois acima desta concentração não só o efeito da interação dos componentes influencia as propriedades da mistura, mas também o volume ocupado pelo componente minoritário passa a influenciar nestas propriedades. Economicamente são muito importantes, pois constituem uma alternativa para o melhoramento do desempenho de plásticos de engenharia disponíveis no mercado, uma vez que se pode obter uma variedade de estruturas e

composições, objetivando o melhoramento de propriedades para atender uma grande faixa de aplicações.

Dentre os métodos de obtenção de blendas poliméricas, se destacam [12]:

- Dissolução dos componentes em um co-solvente e posterior mistura;
- Uso de um monômero como solvente para outro componente da blenda para posterior polimerização;
- Mistura mecânica, envolvendo o aquecimento e cisalhamento para misturar as espécies no estado fundido.

A morfologia e as propriedades de blendas poliméricas são dependentes de dois critérios importantes: termodinâmico e microrreológico.

### **2.2.1 Termodinâmica de Blendas Poliméricas**

A termodinâmica rege interações físico-químicas entre os componentes, gerando situações de miscibilidade e imiscibilidade. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. No caso de blenda miscível, tem-se uma mistura íntima das cadeias poliméricas, apresentando-se como uma única fase, sem segregações.

Existem vários modelos termodinâmicos utilizados para descrever misturas poliméricas [12-15], os quais diferem na natureza e sofisticação, nível de abordagem mecânica-estatística, nas hipóteses e aproximações matemáticas. Os mesmos não serão mais aprofundados aqui por não serem necessariamente o escopo do trabalho. No entanto, algumas considerações importantes devem ser feitas para um melhor entendimento. O equilíbrio de fase das misturas é governado pela variação de energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ), conforme Equação 2.1 [15]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.1)$$

onde  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  e  $T$  são, respectivamente, a variação de entalpia, variação de entropia e temperatura da mistura. Para que ocorra a miscibilidade entre os componentes, o valor de  $\Delta G_m$  deve ser sempre negativo.

A entalpia da mistura para, por exemplo, dois componentes segue uma relação do tipo van Laar [15] (Equação 2.2):

$$\Delta H_m = (V_1 + V_2) \cdot B \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (2.2)$$

onde  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes do componente 1 e 2,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , suas respectivas frações molares, e  $B$  é a energia de interação para a mistura dos componentes. Para favorecer a mistura desses componentes, o valor de  $B$  deve ser minimizado, e ele o é tanto menor é a diferença entre os parâmetros de solubilidade das espécies misturadas. O valor de  $B$  é dado na Equação 2.3

$$B = \frac{R \cdot T}{2} \left( \sqrt{\frac{\rho_1}{(M_w)_1}} + \sqrt{\frac{\rho_2}{(M_w)_2}} \right)^2 \quad (2.3)$$

onde, para dois componentes de uma blenda polimérica, chamados aqui de 1 e 2,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades dos componentes,  $(M_w)_1$  e  $(M_w)_2$  são as massas molares ponderais médias;  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura.

A entropia de mistura de dois polímeros é dada pela Equação 2.4:

$$\Delta S_m = -R \cdot (V_1 + V_2) \cdot \left( \frac{\phi_1}{\tilde{V}_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\tilde{V}_2} \cdot \ln \phi_2 \right) \quad (2.4)$$

onde  $\tilde{V}_1$  e  $\tilde{V}_2$  são o volume molar das espécies 1 e 2, respectivamente, e R é a constante universal dos gases. O volume molar é a razão entre a massa molar e a densidade dos polímeros. Assim, se verifica que a entropia de mistura é dependente da massa molar dos constituintes envolvidos, que por sua vez influencia no valor de  $\Delta G_m$ .

Como se observou pelas Equação 2.2 e 2.4, as frações molares dos polímeros influenciam os valores de  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$ . Portanto, a energia livre da mistura passa a depender daqueles valores e a situação de miscibilidade ou imiscibilidade da blenda varia com a concentração dos polímeros misturados.

### 2.2.1.1 *Compatibilidade de Blendas Poliméricas*

A maioria das misturas entre polímeros conhecidos são imiscíveis, levando à formação de uma fase dispersa em uma matriz contínua [16]. Em muitos sistemas, a fase dispersa se aglomerará, podendo formar uma morfologia grosseira e essa aglomeração resulta em alguns efeitos, como a delaminação, fragilidade e baixa resistência mecânica. Essas blends são ditas incompatíveis, pois as suas propriedades geralmente são inferiores quando comparadas com aquelas dos polímeros puros.

Segundo Utracki [17], o processo de compatibilização de blends deve diminuir a tensão interfacial entre os componentes, estabilizar a morfologia contra elevadas tensões durante um processo de conformação e melhorar a adesão entre as fases no estado sólido.

Para sistemas imiscíveis, quando as blends poliméricas apresentam propriedades intermediárias às dos polímeros puros, diz-se que há compatibilidade entre os componentes através de um efeito de aditividade para as propriedades. Quando a blenda polimérica apresenta propriedades superiores às dos componentes puros, também existe o processo de compatibilidade devido à ocorrência de um efeito de sinergismo entre as

propriedades dos materiais puros, independentemente de sua concentração na blenda. Os métodos de compatibilização incluem:

- Adição de copolímeros em bloco ou enxertados não-reativos (método físico);
- Mistura de polímeros que possuam grupos funcionais reativos entre si;
- Adição de moléculas reativas para a formação de espécies enxertadas nas cadeias de outros polímeros durante o processamento (método reativo).

Uma das formas de se obter a compatibilização é durante o processo de extrusão, gerando o processo chamado de extrusão reativa ou processamento reativo. Neste caso, a extrusora é utilizada como um reator químico, onde as reações podem ocorrer na fase polimérica fundida ou em componentes líquidos. Desta forma, através dos parâmetros operacionais pode-se ter também o controle sobre a taxa de conversão dos componentes, do tempo de residência e do nível de degradação imposto pelo processamento.

Segundo Brown e Orlando [18], os tipos de reações de compatibilização que podem ocorrer durante a extrusão reativa são divididas em cinco categorias e a literatura reporta aplicações de cada uma delas [11, 12, 16-22]:

- Polimerização em massa: monômero ou mistura de monômeros é alimentada na extrusora e convertida em polímeros de alta massa molar, sem a utilização de solvente.
- Reações de enxertia: envolvem reações de um polímero fundido com um monômero ou mistura de monômeros para formar enxertias destes últimos na cadeia do polímero. Neste caso, durante o processo de extrusão, adiciona-se muito comumente substâncias químicas (como peróxidos) que atuam sobre o polímero como formadores de radicais livres, constituindo, dessa forma, os iniciadores da reação de enxertia entre os componentes.

- Formação de copolímeros intercadeias: reação de dois ou mais polímeros para formar um copolímero. Na maioria dos casos, há a combinação dos grupos reativos de um polímero com os grupos reativos de um segundo polímero para formar um copolímero enxertado cuja massa molar total é a soma das massas dos polímeros precursores. Este tipo de reação de formação de copolímeros não envolve nenhum tipo de monômero e o processo ocorre pela mistura intensa dos polímeros fundidos na extrusora.
- Reações de acoplagem: efetuadas entre homopolímeros com um agente de condensação ou agente de acoplagem polifuncional com o intuito de se aumentar a massa molar através do aumento na extensão das cadeias poliméricas ou por ramificações. Os homopolímeros devem possuir grupos finais ou laterais que tenham considerável reatividade com o agente de condensação ou com o de acoplagem.
- Funcionalização polimérica ou modificação de grupos funcionais: Processamento reativo utilizado para introduzir grupos funcionais em cadeias poliméricas ou modificar grupos funcionais pré-existentes. Conforme descrito na literatura [16] alguns tipos de funcionalização de cadeias poliméricas incluem halogenação de poliolefinas, principalmente cloração e bromação, sulfonação, introdução de grupos hidroperóxidos em polietilenos, ciclização de ácidos carboxílicos ou ésteres para a formação de anidrido maleico, entre outros.

### **2.2.2 Microrreologia**

A microrreologia estuda fenômenos envolvendo fluxo e morfologia da blenda. Fornece compreensão do comportamento de fluxo e a processabilidade das blends poliméricas e relaciona as características reológicas de fluxo com



a morfologia. Como cada material apresenta características reológicas próprias, o comportamento de fluxo durante a fusão é bastante complexo.

Durante o processamento de extrusão de blendas poliméricas, a formação da morfologia se inicia quando o material funde e a ação do cisalhamento da rosca faz com que o material fundido se alongue na forma de lamelas [23]. Como em blendas poliméricas imiscíveis a fase minoritária é deformável, existe uma variedade de tamanhos e formas que podem ser obtidas para a fase dispersa durante o processamento. Um dos importantes fatores que determinam a deformação do material é o número capilar ( $Ca$ ) [24] ou número de Weber, que é a relação entre a tensão de deformação imposta pelo fluxo e as forças interfaciais que tendem a manter a estabilidade da fase dispersa (Equação 2.5):

$$Ca = \tau \cdot \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{-1} = \underbrace{\eta_m \cdot \dot{\gamma}}_{\text{deformação}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{-1}}_{\text{estabilidade}} \quad (2.5)$$

onde  $\tau$  é a tensão de deformação,  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $\sigma$  tensão interfacial e  $R$  raio da fase dispersa. Observa-se que há uma concorrência entre as forças que tendem a deformar o material e as forças que tentam manter a integridade de sua forma. Existe um valor de  $Ca$  crítico ( $Ca_{crit}$ ) que corresponde ao limite entre deformação e estabilidade.

Outro parâmetro crítico e que influencia no valor de  $Ca$  é a razão de viscosidades ( $p$ ) [25], que corresponde à razão entre a viscosidade da fase dispersa ( $\eta_d$ ) e a viscosidade da matriz ( $\eta_m$ ), conforme a Equação 2.6:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.6)$$

A Figura 2.5 mostra uma curva típica da relação entre  $Ca_{crit}$  e  $p$ .

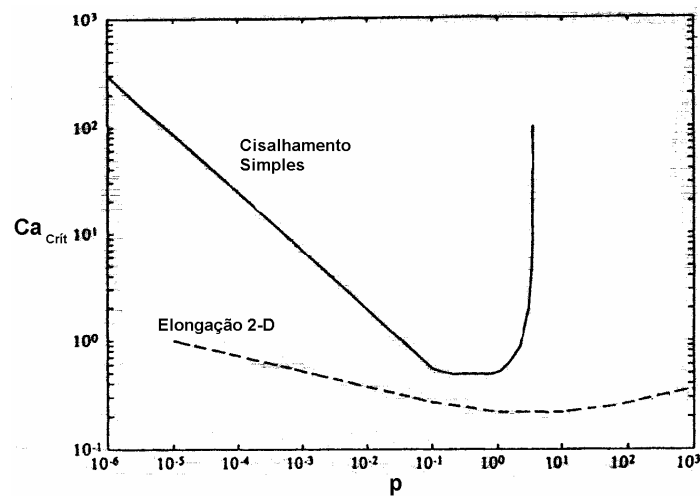


Figura 2.5. Número capilar crítico em função da razão de viscosidades [25].

Observam-se duas regiões concorrentes e que existe uma faixa de valores de  $p$  que favorecem a quebra das partículas. Também se observa que as partículas são estáveis abaixo de  $Ca_{crit}$  e que fluxo elongacional é mais efetivo para a cominuição de partícula do que fluxo cisalhante. Uma subdivisão do processo de mistura pode ser baseado nos valores de  $Ca_{crit}$  locais, os quais diminuem continuamente durante o processo como um resultado da diminuição do tamanho da partícula, de acordo com Janssen e Meijer [26]:

- Estiramento das partículas de fase dispersa quando  $Ca \gg Ca_{crit}$  nos estágios iniciais da mistura. As fibrilas são formadas. A eficiência da mistura pode ser aumentada por uma combinação de sucessivos estiramentos, seguidos por dobraduras da porção estirada (*"baker's transformation"*), conforme se verifica na Figura 2.6.

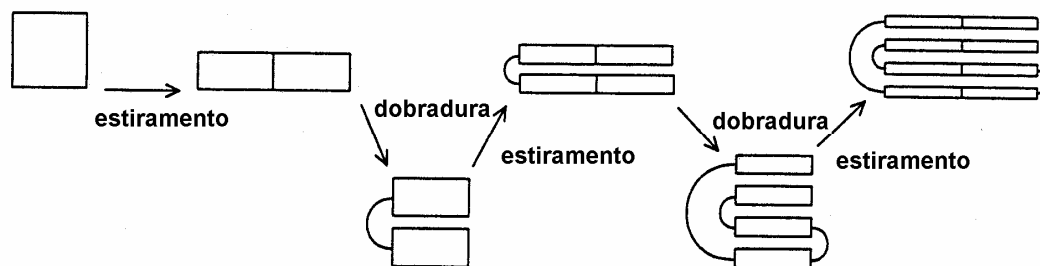


Figura 2.6. Mecanismo de estiramento e dobradura de fibrilas (“*baker’s transformation*”).

Este mecanismo muda a eficiência da mistura de uma dependência linear para uma dependência exponencial, uma vez que se verifica que o número de filamentos é dobrado a cada etapa.

- Quebra das fibrilas quando  $Ca \sim 1$ . Quando uma partícula original é alongada na forma de um filamento longo, o raio local diminui e a tensão interfacial começa a ser um fator determinante, pois há a tendência de minimizar a área interfacial entre as duas fases.

A quebra das fibrilas em gotas é originada a partir de instabilidades existentes entre as duas fases, tal como mostra a Figura 2.7.

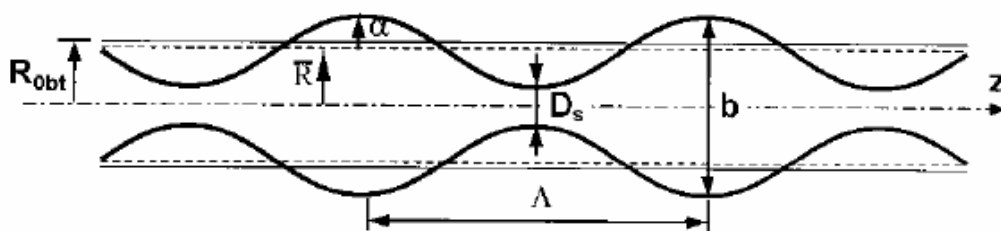


Figura 2.7. Instabilidades geradas nas fibrilas [25].

onde  $R_{0bt}$  é o raio da fibrila antes da instabilidade,  $\bar{R}$  é o raio médio da fibrila após a instabilidade,  $D_s$  e  $b$  são, respectivamente, diâmetro menor e maior da

fibrila,  $\alpha$  é a amplitude da distorção e  $\Lambda$ , o comprimento de onda da distorção. Estas instabilidades foram estudadas por Tomotika (apud Elmendorp [27]), que obteve a relação mostrada na Equação 2.7, correspondente a uma fase dispersa newtoniana envolta em uma matriz também newtoniana:

$$R(z) = \bar{R} + \alpha \cdot \text{sen}\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot z}{\Lambda}\right) \quad (2.7)$$

onde  $z$  é a coordenada ao longo da fibrila.

- Coalescência das gotas dispersas quando  $Ca \ll 1$ , que se realiza preferencialmente com gotas pequenas. Existem dois momentos distintos durante a etapa de coalescência:
  - ✓ colisão das partículas, cuja frequência é diretamente proporcional à fração volumétrica da fase dispersa e à taxa de cisalhamento;
  - ✓ drenagem do filme líquido entre as partículas, cuja força motriz é a força de contato  $F$  (força de empuxo de Stokes) que age durante um certo tempo de interação,  $t_{int}$ . Este tempo é diretamente proporcional a  $F$ , à viscosidade da matriz e ao tamanho da partícula e inversamente proporcional à tensão superficial e à distância de separação entre as gotas.

### **2.3 Análise da Morfologia de Misturas Poliméricas durante Extrusão**

A literatura relata pesquisas que descrevem a evolução de blendas poliméricas durante o processamento de extrusão. O interesse principal é rastrear o comportamento morfológico, reológico, cinético (nos casos de extrusão reativa) e de dispersão de cargas (no caso de compósitos) dos componentes misturados dentro da extrusora e relacioná-los com as propriedades finais do material resultante [23, 28-41]. Os fatores que são muito relevantes para estas considerações são composição, temperatura, parâmetros

operacionais (taxa de alimentação, velocidade de rotação de rosca, perfil de rosca, entre outros) e as espécies reagentes, no caso de compatibilização reativa.

Tyagi e Ghosh [23] estudaram a morfologia da blenda PP/ EVA em extrusora de rosca simples. Amostras foram coletadas nas regiões de alimentação, transição e dosagem, após o resfriamento ao ar da extrusora e extração da rosca, cujo processo de extrusão foi interrompido após se atingir o estado de equilíbrio. Verificaram que a quebra das fibrilas em gotas ocorre na região de transição e, depois de formadas, as gotas tendem ao coalescimento na região de dosagem.

Potente et al. [42] estudaram a evolução da morfologia da blenda PP/ PA6 em EDR. As amostras foram coletadas em vários pontos da extrusora por um sistema de pistão. Estudou-se a influência de parâmetros operacionais, da concentração da fase dispersa (PA6) e da temperatura na morfologia das blendas. Observou-se que o tamanho da fase dispersa aumenta quando o material passa, na rosca, por regiões de condução, evidenciando um efeito de coalescência. Também se constatou um aumento no diâmetro médio de fase dispersa com o aumento na concentração de PA6 e em condições de operação que levasse a um aumento na colisão de partículas (alta velocidade de rotação de rosca e alta taxa de alimentação), aumentando a probabilidade de coalescência. A faixa de razão de viscosidade dos materiais utilizados foi de 2 a 14, situação que pode ter favorecido o crescimento de partículas de fase dispersa.

Em outro trabalho, Potente et al. [43] estudaram os mecanismos de formação inicial da morfologia de blendas PP/ PA6, através da análise de amostras coletadas parando-se o equipamento, retirando-se a rosca e tomando-se amostras nos pontos de interesse. As variáveis estudadas foram as mesmas do trabalho anterior [42], com a adição da influência do tamanho do equipamento e da razão de viscosidades ( $p$ ). As variáveis operacionais e o tamanho do equipamento não influenciaram na morfologia. A variação em  $p$  foi obtida utilizando polipropilenos de viscosidades diferentes e mantendo fixa a poliamida 6 utilizada como fase dispersa. Houve uma redução no tamanho de

partícula para o sistema com o PP de maior viscosidade, cujos valores de  $p$  se situaram na faixa entre 0,3 e 3, apresentando maior propensão à cominuição de partícula. Para o sistema com o PP de menor viscosidade, a faixa de valores de  $p$  ficou entre 1,2 e 9; dependendo dos valores de  $\phi$ , o valor que  $p$  poderia assumir era tal que favoreceria a coalescência da fase dispersa. Na região de fusão dois fenômenos ocorreram simultaneamente: segregação e fina dispersão da fase minoritária. Esse evento foi muito rápido, logo antes que ocorresse o mecanismo de formação da morfologia (estiramento, dobradura e quebra).

Shi e Utracki [44] elaboraram um modelo matemático para predição da evolução do tamanho de partícula durante o processamento em EDR, onde o fluxo elongacional foi negligenciado. O comportamento das fibrilas sob fluxo foi descrito por dois mecanismos: o primeiro, quebra durante o fluxo; o segundo, ausência de ruptura das fibrilas. Também foram assumidos dois mecanismos de dispersão: variação da polidispersividade diretamente e inversamente proporcional à tensão de deformação. O modelo foi limitado à região central da extrusora, i. e., entre a zona de fusão e logo antes da matriz. Para o modelo com estabilidade das fibrilas se observou uma redução lenta no tamanho de partícula, enquanto que para o modelo com quebra das fibrilas se constatou uma redução rápida do tamanho das mesmas. Observou-se também a influência de parâmetros de operação na evolução do tamanho de fase dispersa e se verificou que a taxa de alimentação influencia mais a morfologia do que a velocidade de rotação da rosca.

A evolução da morfologia da blenda PS/ HDPE foi estudada por Bordereau et al. [45]. Após a extrusora ter atingido regime de estado estacionário, o processo foi interrompido e todo o conjunto resfriado por um sistema de circulação de água, descrito no trabalho, e que permitiu resfriamento total do sistema em pouco mais de um minuto. A rosca foi retirada e amostras coletadas nas regiões de interesse. A morfologia foi analisada antes e depois de um conjunto de elementos malaxadores, que se mostraram eficientes na cominuição da fase dispersa. Diferentemente dos trabalhos de Potente et al. [42, 43] verificou-se que o tamanho médio da fase dispersa

diminui com o aumento da velocidade de rotação da rosca devido ao aumento na tensão de deformação. Também se verificou que o tamanho médio da fase dispersa diminui com o aumento na taxa de alimentação, fato este atribuído ao aumento na eficiência dos elementos malaxadores em taxas baixas, o que contraria a constatação de que o aumento na taxa de alimentação se aumenta a frequência de colisões entre as partículas, favorecendo a coalescência.

Sundararaj e Macosko [46] estudaram a evolução da morfologia das blendas PS/ PA e PS/ PP. A extrusora era composta de duas metades presas por um conjunto de cintas metálicas. Durante a extrusão, quando se atingiu o regime de estado estacionário, parava-se a extrusão, abria-se a extrusora e coletavam-se as amostras nas regiões desejadas, em um tempo pouco menor que um minuto. Dentre seus resultados verificaram que grande parte da morfologia se desenvolve logo no primeiro conjunto de elementos malaxadores e que a fase dispersa se conformou em uma morfologia de fibrilas largas e a quebra das mesmas se iniciou devido à formação de orifícios nas fibrilas, atribuídos a impurezas nas blendas.

Machado et al [47] descreveram a evolução da morfologia de blendas de PA6 e elastômeros de propileno-etileno (EPM) durante processamento em uma EDR, compatibilizadas com EPM-g-MA. As amostras foram coletadas por um sistema valvular disposto ao longo da extrusora, e que quase instantaneamente à coleta, atirava a amostra em um recipiente com nitrogênio líquido, na tentativa de manter a integridade morfológica. Análises de MET e MEV mostraram que o sistema reativo produz um conjunto de partículas mais finamente disperso, fato atribuído à estabilização estérica e impedimento de coalescência através da quebra das partículas de borracha.

Filipe et al. [48] estudaram a evolução da morfologia durante a compatibilização de blendas de cristal líquido polimérico (LCP) e PP no processo de extrusão. Verificaram que a morfologia refina ao longo do barril da extrusora e que na saída da matriz as partículas de fase dispersa se tornam alongadas devido à tensão de deformação existente. Todavia, diferentes compatibilizantes produziram diferentes taxas de redução na morfologia devido a variações nas respectivas eficiências de reação. Yin et al. [49] verificaram

diferenças na evolução da morfologia quando estudaram seu comportamento frente a variação da cinética de reação de compatibilização de uma blenda PS/PMMA, utilizando-se diferentes grupos reativos. Chaundry et al. [50] pesquisaram o tratamento de recozimento (“*annealing*”) em blendas de PC/ABS e verificaram que a fase dispersa tendia a aumentar seu tamanho quanto maior o tempo de exposição à temperatura de 250 °C.

### **2.3.1 Análise da Morfologia de Misturas Poliméricas em Tempo Real durante Extrusão**

As análises em tempo real durante o processamento de polímeros são relatadas na literatura como uma forma de se obter informações sobre as propriedades e características dos materiais obtidos de forma rápida, precisa e evitando etapas de preparação de amostras. Coates et al. [51] colocam que as análises em tempo real têm por objetivo:

- manter a representatividade das amostras testadas, uma vez que análises *off-line* são limitadas a quantidades de amostras que muitas vezes não traduzem a característica ou propriedade do conjunto;
- reduzir o tempo total de análise, de forma a predizer as propriedades instantaneamente em alguns casos.

Além destas atribuições, também se acrescenta que uma necessidade importante das análises em tempo real constitui o controle de propriedades durante um determinado processamento, como é o caso do presente trabalho e de outros citados na literatura [52-54]. As metodologias de análise em tempo real utilizam para a caracterização das misturas técnicas espectroscópicas [51, 54-55], microscópicas [56, 57], atenuação de ultra-som [51, 52, 58], relaxação dielétrica [59], espalhamento de luz [60, 61], entre outras. Como a maioria das técnicas empregadas não é absoluta, se faz necessária uma etapa de



calibração para a correspondência entre a medida feita em tempo real e a propriedade de interesse.

Especificamente para o caso do processo de extrusão, as técnicas em tempo real são divididas em técnicas *on-line* e *in-line* [51], e suas diferenças são mostradas na Figura 2.8. Nas técnicas *on-line* é feito um desvio do fluxo principal de extrusão para um canal adjacente ao barril da extrusora e nesse canal se instala o dispositivo de detecção. Nas técnicas *in-line* o sistema de detecção é acoplado de forma a fazer uma análise do fluxo principal de extrusão [51].

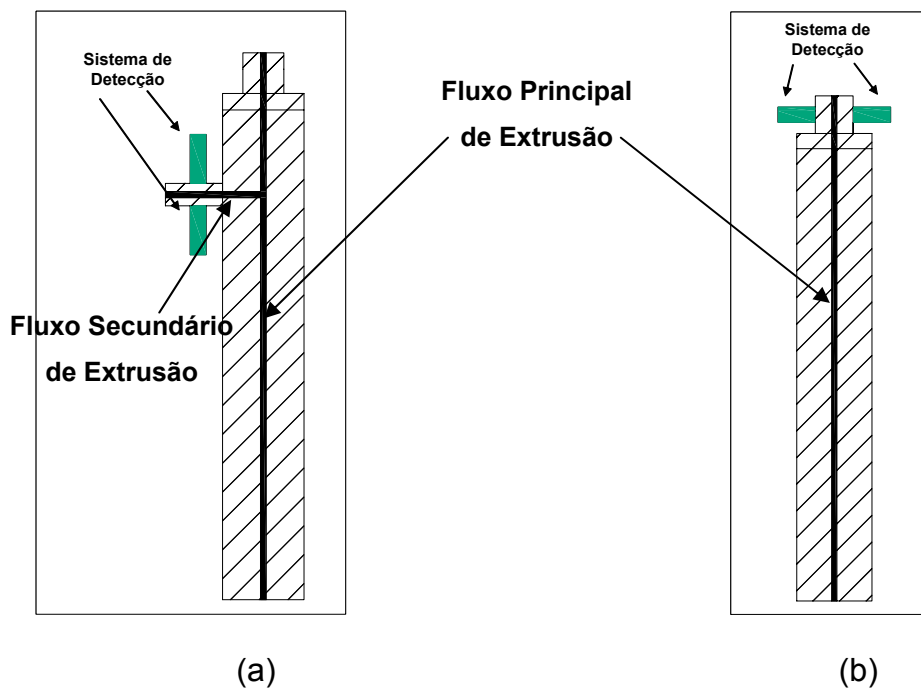


Figura 2.8. Esquemas de análises em tempo real durante o processo de extrusão: a) *on-line*; b) *in-line*.

Leukel et al. [56, 57] monitoraram a morfologia de blendas PS/ PMMA, acoplando-se um microscópio ótico na matriz da extrusora (Figura 2.9). Uma câmera CCD, acoplada ao microscópio, captava as imagens, que eram transferidas para um computador para análise. Os dados foram comparados com micrografias obtidas por MET e os resultados mostraram boa correlação entre as medidas, apesar da variação aumentar com o aumento na

concentração da fase dispersa (PMMA). Isso foi atribuído à diminuição na probabilidade da obtenção de imagem de partículas grandes devido à grade de cobre do porta-amostra.



Figura 2.9. Aparato utilizado por Leukel et al. [56, 57]: (a) matriz; (b) conjunto composto pela matriz e microscópio acoplado na extrusora.

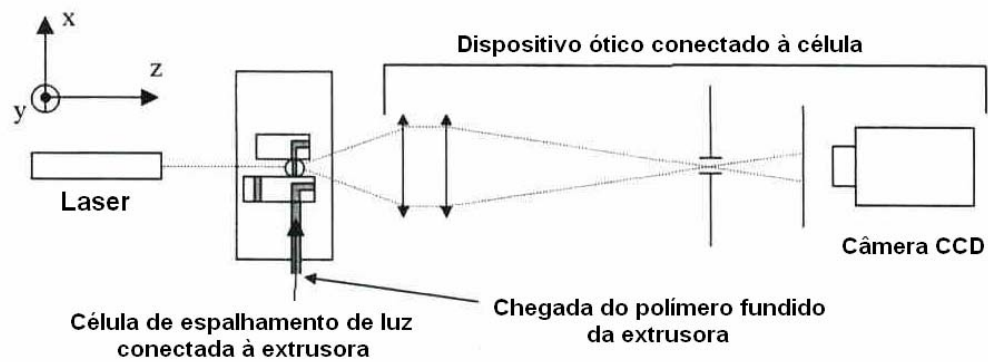
Migler et al. [62] desenvolveram um sistema para acompanhamento *in-line* da morfologia de blendas, constituídos por dois conjuntos acoplados a uma EDR: um microscópio ótico, para estudo no espaço real, e um sistema por espalhamento de luz, para acompanhamento no espaço recíproco. O desempenho do sistema foi feito através da observação de blendas PS/ PE, com uma concentração da fase dispersa de 0,2 %. Este sistema foi utilizado por Hobbie et al. [63] e por Migler et al. [64] para estudos mais avançados sobre a morfologia de blendas, o comportamento sob fluxo e mecanismos de quebra de gotas. Os resultados mostraram boa correlação entre os dados obtidos e a morfologia, mas o instrumento apresentou a limitação de ser mais eficiente para concentrações menores ou iguais a 1%.

Qiao et al. [65] utilizaram o sistema desenvolvido por Migler et al. [62] para estudar as interações interfaciais entre um cristal líquido (LCP) e PET, reativos e não reativos. Os dispositivos de espalhamento de luz e microscópio ótico acoplado foram eficazes na determinação das melhores condições de se ter uma morfologia adequada do LCP.

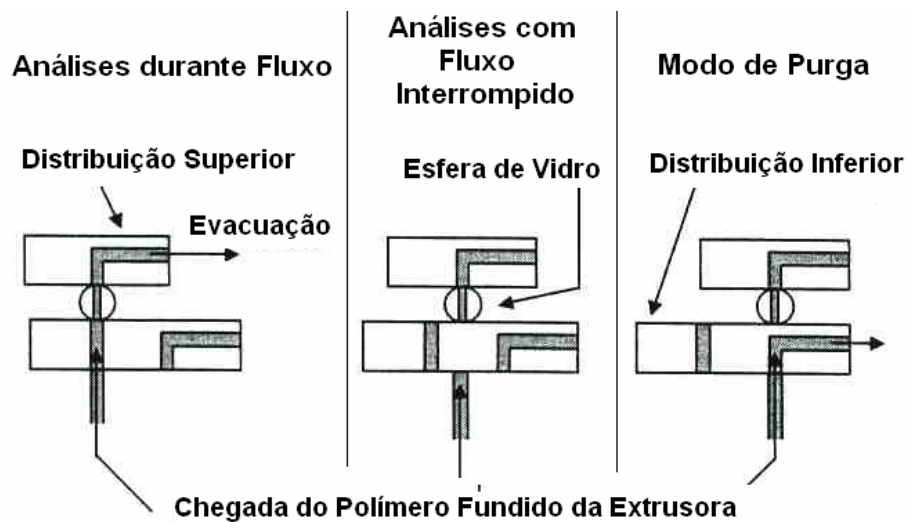
Um espectrômetro de infravermelho próximo (NIR) foi instalado em uma EDR por Nagata et al. [66] para monitorar a densidade do polietileno durante a extrusão. Esse monitoramento foi calculado através da razão entre as absorvâncias dos picos de grupos metila (- CH<sub>3</sub>) e metileno (- CH<sub>2</sub> -), aplicando-se calibrações elaboradas pelos modelos de mínimos quadrados parcial (PLS), apresentando bom coeficiente de correlação.

Hansen e Khettry [67] desenvolveram um sistema para monitoramento *in-line* de blendas poliméricas através da técnica de NIR, no modo de transmissão. O sistema se mostrou capaz de realizar tais detecções, desde que se faça as calibrações adequadas, além de ser feito para suportar temperaturas acima de 300 °C. O mesmo sistema foi utilizado por Batra et al. [68] para a avaliação *in-line* da dispersão de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em PET.

Um sistema de monitoramento da morfologia durante a extrusão utilizando espalhamento de luz foi desenvolvido por Schlatter et al. [69] e por Serra et al. [70], e é mostrado na Figura 2.10(a). A radiação utilizada foi um *laser* com comprimento de onda de 633 nm. Acoplado ao sistema estava uma câmera CCD para aquisição dos dados, que eram posteriormente analisados em um computador, considerando-se duas teorias de espalhamento: a de Mie e a de Rayleigh-Debye. Tanto no modo estático, quando a extrusora era parada e uma parte do material ficava aprisionada na célula de medida, quanto no modo dinâmico, i. e., com a extrusora em funcionamento (Figura 2.10-b), os resultados obtidos se ajustaram bem a modelos elaborados a partir das duas teorias mencionadas para medir o tamanho de fase de uma blenda PS/ PP e de uma blenda de copolímero de etileno e acrilato de butila com poliamida 6 (EBA/ PA6), considerando-se diferentes tamanhos e distribuições de tamanhos de partícula.



(a)



(b)

Figura 2.10. (a) Equipamento desenvolvido por Schlatter et al. [69]; (b) Modos de operação da célula de espalhamento de luz.

Tatibouët e Huneault [58] utilizaram um instrumento para verificação da dispersão de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em uma matriz de PP durante a extrusão em EDR, baseado na velocidade de atenuação de ultra-som no fluxo. A técnica mostrou concordância com dados de microscopia ótica quando foram analisadas as influências do tamanho e da distribuição de tamanho de partícula.

## 2.4 Interação da Luz com a Matéria

A matéria é composta por cargas discretas: os elétrons e os prótons. Se um obstáculo, que pode ser um elétron, átomo ou molécula, sólido ou líquido, for iluminado por uma onda eletromagnética, as cargas elétricas no obstáculo ficam sujeitas a um movimento oscilatório pelo campo elétrico da onda incidente.

Uma parte das cargas elétricas serão aceleradas e irradiadas por todas as direções (Figura 2.11). Esta radiação secundária é chamada de radiação espalhada [71, 72]. Algumas cargas do feixe incidente podem ser transformadas em outro tipo de energia (térmica, por exemplo), em um processo chamado absorção. Espalhamento e absorção não são processos independentes.

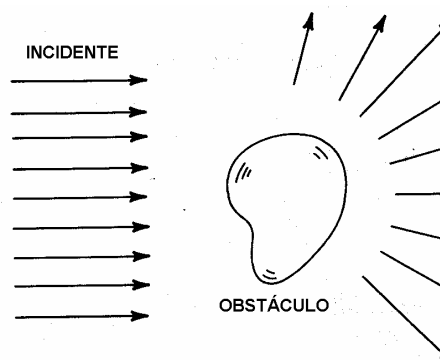


Figura 2.11. Espalhamento de radiação eletromagnética por um obstáculo [71].

Qualquer meio absorve ou espalha radiação. O campo nas vizinhanças de qualquer corpo (átomos, moléculas, partículas, entre outros) induz um momento dipolar no corpo, o qual produz as radiações secundárias. Os sólidos, líquidos e gases são considerados opticamente densos porque a separação atômica é menor do que o comprimento de onda da radiação incidente. Assume-se que as interações entre o feixe de radiação com uma interface é estatisticamente homogênea, i. e., o número médio de moléculas ou átomos em um dado elemento de volume é constante e a quantidade dos mesmos é

fixa com o passar de intervalos discretos de tempo. Neste caso, quando o corpo é contínuo e de dimensões relativamente grande, disse-se que o processo de espalhamento ou absorção se dá por flutuações. A antítese desse comportamento são os eventos realizados por partículas, que são corpos menores e na escala de seus tamanhos, corpos descontínuos. Apesar das expressões matemáticas serem geralmente similares para ambos os tipos, existem diferenças importantes: o espalhamento e absorção por flutuações envolvem argumentos termodinâmicos, enquanto o espalhamento por partículas não.

Outra classificação das interações da radiação com a matéria é relacionada à frequência da radiação secundária. Se ela possuir a mesma frequência da radiação incidente, é dito espalhamento elástico, também chamado espalhamento coerente. Do contrário, quando as radiações incidente e secundária possuírem diferentes frequências, tem-se espalhamento inelástico ou incoerente.

Existem dois problemas que normalmente envolvem espalhamento de radiação. Quando uma radiação de determinada frequência e polarização incide em um conjunto de partículas com tamanho e concentração conhecidos, o resultado é um padrão de espalhamento e absorção. Nesse caso tem-se o chamado problema direto, pois as características do meio espalhador e da radiação incidente são conhecidas. O problema indireto é o oposto: parte-se de um padrão de espalhamento e absorção e através dele tenta-se inferir as propriedades das partículas que o geraram. O problema indireto, apesar de ser mais complexo em comparação ao problema direto, é o de maior interesse para pesquisas.

#### **2.4.1 Espalhamento, Absorção e Extinção**

Considere-se que uma ou mais partículas são colocadas em um feixe de radiação eletromagnética, conforme mostra o esquema da Figura 2.12.

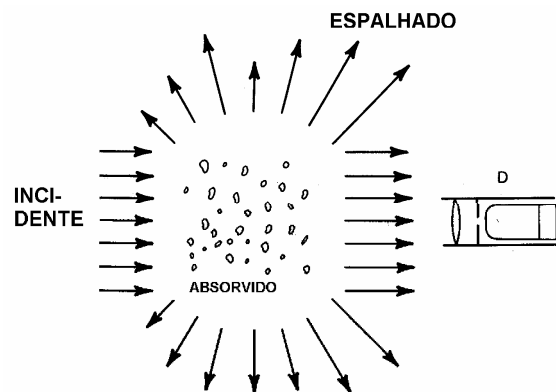


Figura 2.12. Extinção de radiação eletromagnética por um conjunto de partículas [71].

A taxa com que a energia eletromagnética é recebida pelo detector D é denotada por  $W$ . Se as partículas são retiradas do meio, a energia recebida pelo detector seria  $W_0$ , onde  $W_0 > W$ . Diz-se que a presença das partículas resulta em extinção ou atenuação da intensidade do feixe incidente. Essa diferença entre  $W_0$  e  $W$  é devido à absorção (transformação da energia eletromagnética em outra forma de energia) e espalhamento pelas partículas. A extinção depende da composição química das partículas, de sua forma, tamanho, orientação, vizinhança e concentração, e do estado de polarização e frequência do feixe incidente.

A taxa de energia eletromagnética  $W_a$  que é absorvida por uma determinada área  $dA$  deste conjunto de partículas é igual a:

$$W_a = - \int_A \mathbf{S}_a \cdot \hat{\mathbf{n}}_r \, dA \quad (2.8)$$

onde  $\mathbf{S}_a$  é um vetor de Poynting para absorção e  $\hat{\mathbf{n}}_r$  é um vetor direção de absorção. Da mesma forma, pode-se definir a energia espalhada pela área  $dA$  e a energia extinguida:

$$W_s = \int_A \mathbf{S}_s \cdot \hat{\mathbf{n}}_r \, dA \quad (2.9)$$

$$W_{\text{ext}} = - \int_A \mathbf{S}_{\text{ext}} \cdot \hat{\mathbf{n}}_r \, dA \quad (2.10)$$

onde  $S_s$  e  $S_{\text{ext}}$  são vetores de espalhamento e extinção respectivamente. A relação existente entre essas equações é:

$$W_{\text{ext}} = W_a + W_s \quad (2.11)$$

A magnitude do vetor  $S$  pode ser denotada por  $I$ , que é chamada irradiância ou intensidade, e que possui dimensões de energia por unidade de área e tempo (no SI,  $J/ s.t$ ).

A seção transversal, que é dada pela razão entre  $W$  e  $I$ , corresponde à área efetiva onde ocorre a extinção da luz.

$$C_{\text{ext}} = \frac{W_{\text{ext}}}{I} \quad (2.12) \quad C_s = \frac{W_s}{I} \quad (2.13) \quad C_a = \frac{W_a}{I} \quad (2.14)$$

onde  $C_{\text{ext}}$ ,  $C_s$  e  $C_a$  são respectivamente as seções transversais de extinção, espalhamento e absorção. Como mostra a Figura 2.13, ela corresponde à projeção da área onde ocorre a extinção da luz em um plano paralelo a essa área e normal ao feixe de luz incidente.

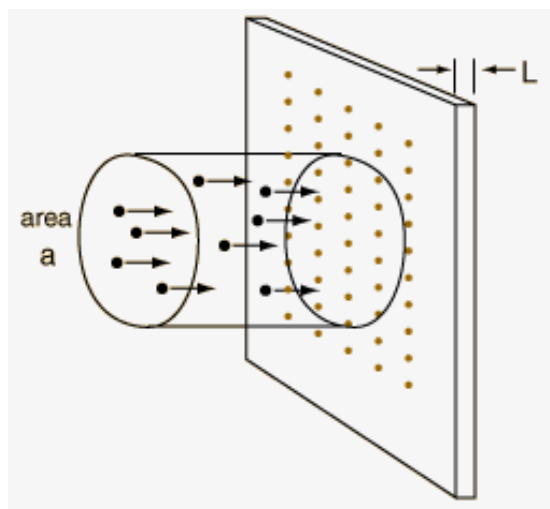


Figura 2.13. Seção transversal de extinção.



As seções transversais de extinção, espalhamento e absorção dependem da geometria, do tamanho e da orientação da partícula, da irradiância e do grau de polarização do feixe incidente e do vetor de extinção. Os fatores de eficiência,  $Q$ , são dados pela razão entre a seção transversal,  $C$ , e a área do conjunto de partículas projetada em um plano perpendicular ao feixe incidente,  $A$ :

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{A} \quad (2.15)$$

$$Q_s = \frac{C_s}{A} \quad (2.16)$$

$$Q_a = \frac{C_a}{A} \quad (2.17)$$

Esses valores indicam quanto de luz que é extinta, espalhada ou absorvida por uma determinada área.

#### 2.4.2 Extinção da Luz por um Conjunto de Partículas

A Figura 2.14 mostra um conjunto de partículas em um espaço com seção que apresenta meio diferente àquele onde a luz inicialmente se propaga.

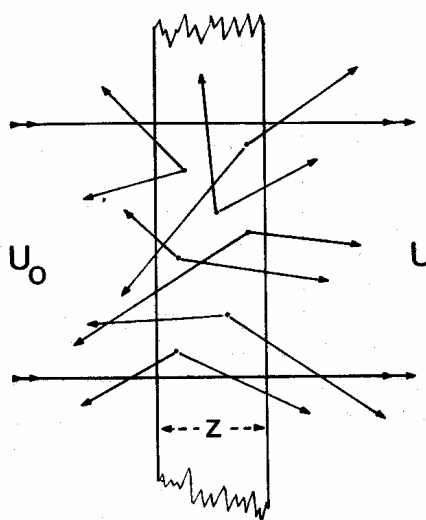


Figura 2.14. Onda incidente em partículas contidas em um espaço limitado [72].

Observa-se que as partículas estão contidas por uma janela limitadora, mas que é transparente à passagem do feixe de luz através das partículas. Uma onda se propagando por um meio pode ser descrita como um distúrbio complexo,  $U$ , da seguinte forma:

$$U = U_0 \exp(-i k_0 n' z) \cdot \exp(-k_0 n'' z) \quad (2.18)$$

onde  $U_0$  é igual à amplitude da onda,  $k_0$  é o número de onda e  $z$  é o caminho ótico. A Equação 2.18 descreve uma onda harmônica com decaimento exponencial na amplitude, à medida que avança no meio. A intensidade da onda,  $I$ , é igual a  $|U|^2$  ou:

$$I = I_0 \exp(-2 i k_0 n' z) \exp(-2 k_0 n'' z) \quad (2.19)$$

onde  $I_0 = |U_0|^2$  e é igual à intensidade total incidente na amostra. O primeiro termo exponencial corresponde à refração, pois  $n'$  está relacionado com o desvio do feixe, e o segundo termo exponencial corresponde à extinção, sendo que  $n''$  descreve a atenuação da onda. Portanto, quando esse feixe atravessa o conjunto de partículas apresentado na Figura 2.14, o decaimento nesta intensidade é igual a [73]:

$$I = I_0 \exp(-2k_0 n'' z) \quad (2.20)$$

O fluxo do feixe incidente na amostra,  $\Phi_0$ , é equivalente ao poder ótico, i. e., um feixe de área transversal  $A$  e irradiância  $I$  se propagando em uma certa direção normal possui fluxo igual ao produto  $IA$ . Para um feixe com fluxo  $\Phi_0$ , o fator de transmissão direta,  $T$ , é a razão entre  $I$  e  $I_0$ :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-2k_0 n'' z) \quad (2.21)$$

O fator de transmissão também pode ser dado pela Equação 2.22.

$$T = \exp[-c \cdot (\sigma + \kappa)z] \quad (2.22)$$

Igualando as Equação 2.21 e 2.22, tem-se:

$$\sigma + \kappa = 2k_0 n'' \quad (2.23)$$

Na Equação 2.23 surgem dois termos importantes:  $\sigma$  e  $\kappa$  são, respectivamente, o coeficiente de espalhamento, ou turbidez, e o coeficiente de absorção, ou absorbtividade. A soma  $(\sigma + \kappa)$  é o coeficiente de atenuação ou de extinção ( $\gamma$ ) do meio espalhador. A Figura 2.15 mostra uma aplicação da luz para medidas em polímeros ou outros tipos de partículas suspensas em um meio.

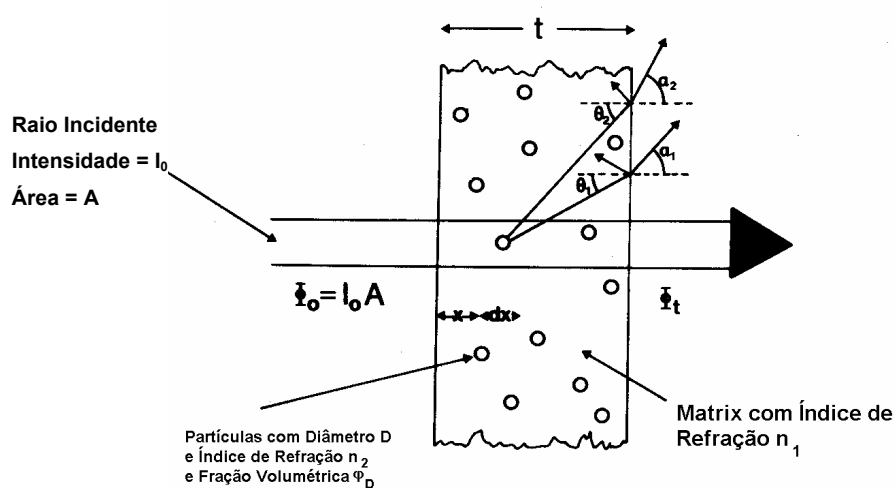


Figura 2.15. Extinção da luz por um conjunto de partículas dispersas em um meio [73].

A Figura 2.16 é uma ilustração esquemática do que se apresenta na Figura 2.15, podendo-se definir alguns parâmetros utilizados para caracterizar o fenômeno de extinção. O feixe transmitido,  $\Phi_T$ , é a parcela do feixe incidente colimado que atravessa a amostra, o termo  $\Phi_{Sf}$  denota a porção que é espalhada para frente, ou seja, com um ângulo de  $0^\circ$ . A porção espalhada ainda apresenta duas subdivisões:  $(\Phi_s)_0^{2,5}$ , que corresponde aos feixes espalhados entre  $0$  e  $2,5^\circ$ ; e  $(\Phi_s)_{2,5}^{90}$ , correspondente aos feixes espalhados entre  $2,5$  e  $90^\circ$ . Outro termo que se soma a estes é o feixe retroespalhado, i. e., o feixe espalhado para trás,  $\Phi_{BS}$ . As relações entre essas frações são mostradas na Tabela 2.4.

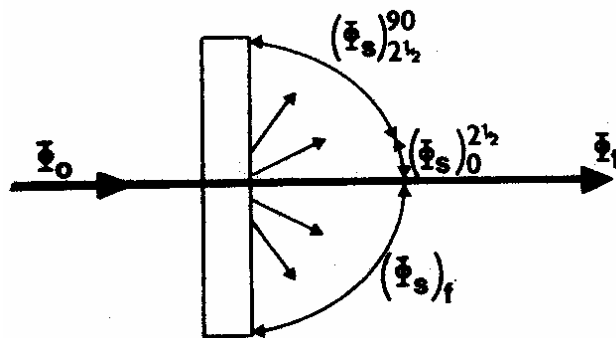


Figura 2.16. Definição de parâmetros utilizados para caracterizar a extinção da luz no meio [73].

Tabela 2.4. Relação entre as frações de fluxo de feixe de luz colimado [73].

Parâmetro	Definição	Relação
Transmitância direta	Taxa de radiação transmitida através da amostra	$\frac{\Phi_T}{\Phi_0}$
Fluxo transmitido total	Soma da radiação transmitida e da espalhada para frente.	$\Phi_T + \Phi_{Sf}$
Transmitância total	Taxa do fluxo transmitido total através da amostra	$\frac{\Phi_T + \Phi_{Sf}}{\Phi_0}$
Névoa (“Haze”)	Fração da luz transmitida que desvia do feixe transmitido direto por um ângulo maior que 2,5°.	$\frac{(\Phi_S)_{2,5}^{90}}{\Phi_T + \Phi_{Sf}}$
Fração de feixe espalhado para frente	Razão entre o feixe espalhado para frente e a transmitância total	$\frac{\phi_{Sf}}{\phi_T + \phi_{Sf}}$

Neste estudo será dada maior ênfase ao fluxo transmitido total. Um feixe de luz não polarizada com intensidade  $I_0$  e área  $A$ , incidindo no meio mostrado na Figura 2.15, cuja espessura é igual a  $t$ , sofre uma atenuação inicial devido à refração na fronteira entre os dois meios por um fator igual à

$$\frac{4 n_1}{(n_1 + 1)^2} \quad (2.24)$$

com  $n_1$  igual ao índice de refração da matriz. Essa atenuação ocorre tanto na entrada quanto na saída do feixe do meio e, portanto, o efeito da atenuação por refração é multiplicativo. Não obstante, esse efeito não é considerado aqui, pois o principal é a atenuação que ocorre quando o feixe de luz passa pelas partículas dispersas. Esse fator de atenuação na transmissão é igual a:

$$T = \frac{\Phi_T}{\Phi_0} = \exp(-N C_{\text{ext}} t) \quad (2.25)$$

onde  $N$  é o número de partículas espalhadoras por unidade de volume,  $C_{\text{ext}}$  é a seção transversal de espalhamento e  $t$  é o caminho ótico. O valor de  $N$  para partículas de fração volumétrica  $\phi_D$  e diâmetro  $D$  é igual a:

$$N = \frac{6 \phi_D}{\pi D^3} \quad (2.26)$$

sendo que  $\phi_D$  corresponde à fração volumétrica das partículas com diâmetro  $D$ . A Equação 2.25 pode ser escrita da seguinte forma:

$$T = \exp\left(-\frac{6 \phi_D C_s t}{\pi D^3}\right) \quad (2.27)$$

Considerando-se a Equação 2.22 para um conjunto de partículas com concentração  $c$  e comparando-se com a Equação 2.27, fazendo-se  $z = t$ , tem-se:

$$c(\sigma + \kappa) = \frac{6 \phi}{\pi D^3} \cdot C_s \quad (2.28)$$

A Equação 2.28 mostra a relação entre o coeficiente de extinção do meio e a concentração e tamanho das partículas.

## **2.5 Calibração e Modelos de Regressão**

A calibração pode ser entendida como o conjunto de procedimentos destinados a estabelecer uma correspondência entre uma grandeza física conhecida e/ ou padronizada para mensurar uma outra propriedade de interesse. Desta forma, tem-se o processo pelo qual a resposta de um sistema

de medida é transformado ou expresso em termos de um valor qualitativo ou quantitativo de interesse [74–77].

O estabelecimento de uma relação entre a medida conhecida e a propriedade de interesse se dá através da construção de um modelo de regressão, que consiste de uma equação matemática constituída por coeficientes que mensuram a influência de todos os parâmetros que compõem o sistema de medida na resposta final. A modelagem de um sistema tem os seguintes objetivos principais:

- a) descrever uma relação empírica entre os parâmetros de um experimento ou processo previamente fixados com as respostas obtidas em decorrência da ação de tais parâmetros sobre um sistema;
- b) verificar a magnitude da influência de cada parâmetro que constitui o sistema a ser estudado nas respostas obtidas e com isso observar quais são preponderantes e/ ou significativos para o sistema [78];
- c) prever valores para uma determinada propriedade de interesse para qualquer valor que uma ou mais variáveis possam assumir durante o processo. Uma decorrência dessa constatação é que o modelo só é representativo dentro dos limites de abrangência dos parâmetros que foram utilizados para a sua elaboração [78, 79].

### **2.5.1 Elaboração de Modelos Empíricos**

Além de estabelecer uma correlação entre propriedades distintas, os modelos empíricos também são utilizados para verificar se existe ajuste entre valores obtidos experimentalmente e valores calculados a partir do modelo, para a determinação de uma mesma propriedade.

Uma das técnicas mais utilizadas para elaboração de modelos empíricos é a regressão por mínimos quadrados. Para sua demonstração se assumirá um modelo com uma variável dependente ( $y$ ) e uma variável independente ( $x$ ), que

possuem uma relação linear entre si. Esta expressão é apresentada na Equação 2.29.

$$y_i = b_0 + x_i \cdot b_1 + e_i \quad (2.29)$$

onde  $b_0$  e  $b_1$  são parâmetros do modelo. Considerando que nenhum modelo é perfeito, inclui-se na Equação 2.29 o termo  $e_i$ , que representa o resíduo existente devido a erros entre a medida real e a predição do modelo. A elaboração de um modelo de regressão consiste em determinar os coeficientes  $b_0$  e  $b_1$  que minimizam a soma quadrática dos resíduos (Equação 2.30).

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (b_0 + x_i \cdot b_1)]^2 \quad (2.30)$$

para  $n$  experimentos realizados. O resultado obtido é denotado por  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$  e são chamados estimadores por mínimos quadrados dos parâmetros  $b_0$  e  $b_1$ . Geometricamente o princípio de mínimos quadrados é ilustrado na Figura 2.17, e a Equação 2.31 mostra a representação matricial do mesmo.

$$y = Xb + e \quad (2.31)$$



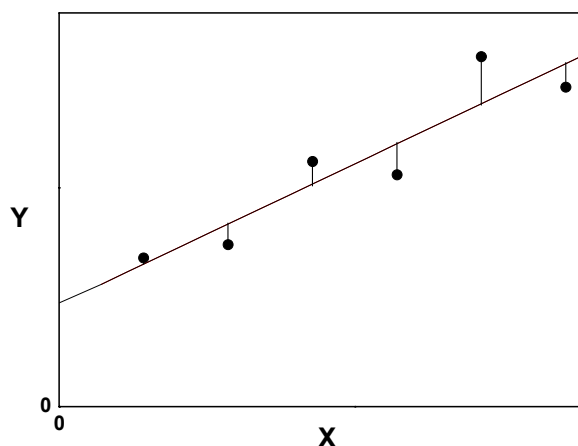


Figura 2.17. Ilustração do princípio de mínimos quadrados.

O problema de mínimos quadrados pode então ser formulado minimizando o comprimento do vetor  $f = y - Xb$ , i. e., o produto escalar  $f' \cdot f = (y - Xb)' \cdot (y - Xb)$ . A solução para esta equação é igual a:

$$\hat{b} = (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \cdot y \quad (2.32)$$

### 2.5.2 Análise de Resíduos

O exame de resíduos é preponderante para que se possa avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. Os resíduos devem ser pequenos, pois se seus valores são consideráveis a previsibilidade do modelo é ruim.

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância (ANOVA). Sendo  $y_i$  um determinado valor medido,  $\hat{y}_i$  o valor predito pelo modelo e  $\bar{y}$  o valor médio de todas as respostas observadas, tem-se que a relação entre as medidas é dada pela Equação 2.33, e é geometricamente ilustrada na Figura 2.18 :

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (2.33)$$

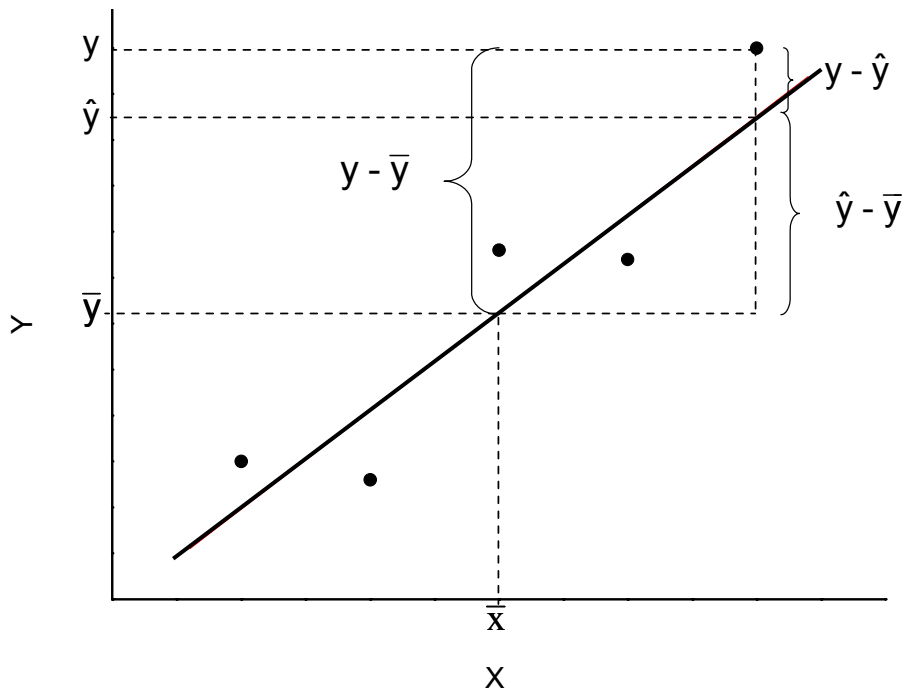


Figura 2.18. Decomposição do desvio de uma observação [79].

O termo  $(y_i - \bar{y})$  corresponde ao desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas. Este termo é igual à soma das parcelas  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ , que corresponde ao desvio da previsão feita pelo modelo em relação à média global, e  $(y_i - \hat{y}_i)$ , que é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Em um modelo bem ajustado, esta última parcela deve ser pequena. Os desvios são expressos em termos quantitativos através da Equação 2.34.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.34)$$

Estas somas de termos elevados ao quadrado são chamadas somas quadráticas (SQ). Desta forma, tem-se que:

$$[\text{SQ em torno da média}] = [\text{SQ devida à regressão}] + [\text{SQ devido aos resíduos}] \quad (2.35)$$

ou em uma notação mais simplificada:

$$SQT = SQR + SQr \quad (2.36)$$

Isso significa que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão e o restante é descrito pelos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso é quantificado pela razão mostrada na Equação 2.37:

$$r^2 = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} = \frac{SQR}{SQT} \quad (2.37)$$

O valor  $r^2$  é chamado coeficiente de determinação ou de regressão. Quanto mais próximo de 1, melhor terá sido o ajuste do modelo com relação às respostas observadas.

### 2.5.3 Validação de Modelos

Os modelos obtidos a partir de técnicas de regressão são avaliados de duas formas: em termos de seu ajuste com os dados originais e em termos de sua previsibilidade para um conjunto novo de amostra. O ajuste é determinado, conforme mencionado anteriormente, pelo coeficiente de determinação ou regressão, que é a razão entre a quantidade de informação descrita pelo modelo e a quantidade total de informação (incluindo-se também os resíduos).

A previsibilidade de um modelo é avaliada através do processo de validação, que vai mensurar se o modelo obtido é confiável. Duas metodologias são mais discutidas na literatura [77]: a validação externa e a validação interna ou cruzada.

Na validação externa o modelo é utilizado para prever as respostas de um conjunto de amostras diferente daquele utilizado para sua obtenção. Este conjunto de amostras é chamado conjunto de validação. Na validação interna ou validação cruzada remove-se uma ou mais amostras do conjunto de calibração. O modelo é então construído com as amostras restantes e as amostras removidas são utilizadas para verificar a predição de seus valores pelo modelo.

Durante o processo de validação, a qualidade da mesma é efetuada através do cálculo do erro de previsão  $\hat{f}_{ij}$ , dado pela Equação 2.38:

$$\hat{f}_{ij} = y_i - \hat{y}_i \quad (2.38)$$

onde  $y_i$  é o valor da observação e  $\hat{y}_i$  é o valor previsto pelo modelo. Outros parâmetros utilizados para se determinar a qualidade da validação são a soma dos quadrados dos erros de previsão (MSEP), mostrado na Equação 2.39, e a variância de predição ( $s^2$ ), mostrada na Equação 2.40:

$$\text{MSEP} = \frac{\sum_{i=1}^N \hat{f}_{ij}^2}{N} \quad (2.39)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [(\hat{y}_i - y_i) - (\overline{\hat{y}} - \overline{y})]^2}{N - 1} \quad (2.40)$$

sendo N igual ao número de predições realizadas. A partir da Equação 2.40 também é possível determinar o valor do desvio padrão de predição, que é igual à raiz quadrada de  $s^2$ .

Na literatura se encontram trabalhos onde se analisa em tempo real determinadas propriedades do material e se faz a associação destas medidas

com a propriedade de interesse. Alguns exemplos constituem a quantificação da composição de blendas e compósitos poliméricos [80, 81], a verificação da conversão de reação de polimerização e evolução da distribuição de massa molar [82-84] e a quantificação de parâmetros morfológicos de misturas poliméricas [85].

## **2.6 Objetivo do Trabalho Proposto**

O levantamento bibliográfico descrito até o momento neste trabalho apresenta alguns pontos importantes a serem considerados para o processo de extrusão, como, por exemplo, a busca pelo conhecimento do desenvolvimento da morfologia de misturas poliméricas (blendas e compósitos) a fim de prever as características e propriedades do material final, o desenvolvimento de metodologias de análise em tempo real para diminuir o tempo de obtenção dos resultados, a conseqüente correspondência entre dados experimentais e a propriedade de interesse através de calibração e a utilização de extrusora dupla rosca não apenas como equipamento para mistura, mas também para promover reações entre os compostos processados.

Mélo e Canevarolo [52, 53] desenvolveram um sistema de detecção de distribuição de tempos de residência (DTR) e descreveram, através de um estudo de DTR *in-line* em uma extrusora dupla rosca corrotativa interpenetrante modular de uma blanda polimérica a ser compatibilizada, variações não somente na escala de tempo para as diferentes condições de processamento, mas também na intensidade de luz transmitida entre um sistema reativo e um não reativo. Neste estudo, fizeram-se medidas utilizando-se PP como material de fluxo, no qual adicionou-se três tipos de traçadores, sempre na mesma posição da extrusora: polipropileno graftizado com ácido acrílico (PP-g-AA), PA6 e um sistema composto por PP-g-AA/ PA6, sendo que este último sistema é utilizado para compatibilizar blendas PP/ PA6 [16].

O objetivo deste trabalho foi empregar este detector ótico para a quantificar em tempo real a morfologia da blenda polimérica polipropileno/ nylon 6. A literatura apresenta relatos de sistemas de detecção que também utilizam o princípio da extinção, utilizando radiação monocromática, em sistemas que na maioria das vezes são *on-line*. Comparativamente, neste trabalho se utilizará uma fonte de luz visível e difusa e o detector será acoplado *in-line* na extrusora, verificando as variações diretamente no fluxo principal de extrusão. Como a radiação da fonte luminosa é difusa, a radiação luminosa incide sobre o material a ser analisado com a mesma intensidade em todos os pontos. Desta forma, se evita também elaborar um aparato para colher informações sobre os diferentes ângulos de radiação espalhada, o que acontece quando se utiliza radiação monocromática colimada. Será aplicada uma metodologia de análise no estado transiente, baseado nas técnicas de determinação da distribuição de tempos de residência.

O foco principal do trabalho será o desenvolvimento de metodologias de determinação em tempo real de parâmetros que possam ser correlacionados com a morfologia de fases do sistema sob extrusão. A blenda a ser estudada será a mistura entre polipropileno e poliamida 6, que é um sistema muito estudado e explorado em outros trabalhos [86-91], e que portanto possui uma grande quantidade de informação agregada.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Materiais Utilizados para Calibrações em Bancada**

Para as calibrações em bancada utilizaram-se óxido de alumínio, com densidade de  $3,99 \text{ g/ cm}^3$ , e dióxido de titânio na forma rutilo, com densidade de  $4,25 \text{ g/ cm}^3$ , ambos com tamanho médio de partícula de 0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$  e com distribuição de tamanhos estreita. A caracterização da distribuição de tamanho de partícula (DTR) e tamanho médio foi realizado através de um analisador Capa 700 da Horiba, nos modos de sedimentação gravimétrica e centrífuga.

##### **3.1.2 Materiais Utilizados durante o Processamento em Extrusora Dupla Rosca**

Durante os estudos feitos em regime transiente, os materiais utilizados nesta etapa do trabalho foram de duas espécies:

- Materiais de fluxo principal: utilizou-se polipropileno copolímero aleatório para injeção (RP-347, Braskem, Brasil) com índice de fluidez de 10,3 g/ 10 min (2,16 kg, 230 °C, ASTM 1238);
- Traçadores: os materiais utilizados como traçadores foram:
  - ✓ poliamida 6 (Technyl, Rhodia, Brasil), com índice de fluidez de 2,36 g/ 10 min (2,16 kg, 235 °C, ASTM 1238). A concentração de grupos terminais

amina (GTA) foi igual a 37,2  $\mu\text{eq/g}$  e de grupos terminais carboxílicos (GTC) igual a 57,8  $\mu\text{eq/g}$ , ambos fornecidos pela empresa.

- ✓ copolímero polipropileno enxertado com ácido acrílico, PP-g-AA (Polybond 1001, Uniroyal Chemical), com índice de fluidez igual a 40 g/ 10 min (ASTM 1238; 2,16 kg, 230 °C). A concentração em peso de grupos funcionais reativos é igual a 4% e a concentração normal, medida por titulometria (seção 3.2.1) é igual a 502,78  $\mu\text{eq/g}$ .
- ✓ copolímero polipropileno enxertado com anidrido maleico, PP-g-MA (Polybond 3200, Uniroyal Chemical), com índice de fluidez igual a 250 g/ 10 min (ASTM 1238; 2,16 kg, 230 °C). A concentração em peso de grupos funcionais é igual a 0,8% e a concentração normal, medida por titulometria (seção 3.2.1) é igual a 39,07  $\mu\text{eq/g}$ .

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Método para Quantificação do Teor de Grupos Reativos nos Compatibilizantes**

A concentração de grupos anidrido maleico e ácido acrílico nos copolímeros foi determinada pelo método de titulação. Primeiramente, 20 g de cada copolímero foram depositados em um casulo feito com papel de filtro, que depois foi colocado dentro de um extrator Soxhlet para a extração de materiais solúveis e não incorporados. O solvente utilizado foi a propanona e a extração foi realizada por um período de 8 horas. Após esse tempo, o material foi retirado do extrator, seco em uma estufa de circulação de ar a 60 °C por 24 horas e depois em uma estufa à vácuo nesta temperatura por mais 48 horas. O



solvente utilizado para a extração foi armazenado em refrigerador a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para quantificação dos reagentes que foram dissolvidos ou lavados por ele.

A metodologia de titulação empregada para quantificar a concentração de grupos reativos incorporados no copolímero e não incorporados, i. e., retidos no solvente, foi a mesma empregada por Sclavons et al. [92]. Para a quantificação de grupos terminais anidrido maleico do copolímero PP-g-MA, 1,5 g do mesmo foi colocado em um balão de 500 ml, juntamente com 150 ml de xileno. Um condensador Allen foi acoplado à boca do balão e fez-se com que água circulasse pelo seu interior para refrigeração. O sistema foi aquecido até uma temperatura de  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período de tempo entre uma hora e meia e duas horas para solubilização do polímero. A temperatura foi, então, reduzida para  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e adicionou-se um volume igual a 1 ml de água destilada na solução, a fim de promover a hidrólise dos grupos anidros, transformando-os em ácido maleico e tornando possível a titulação destes grupos ácido com uma base. O tempo de hidrólise foi de 8 horas, mantendo-se a temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A solução titulante utilizada foi hidróxido de potássio (KOH) em metanol a 0,005 N. Antes de utilizá-la para a titulação do copolímero, fez-se a padronização da mesma com uma solução 0,005N de biftalato de potássio e três gotas de uma solução 1% de fenolftaleína em etanol para indicação da viragem ácido-base. A solução de KOH foi colocada em uma microbureta com capacidade para 5 ml e precisão de 0,01 ml e adicionou-se um volume de KOH até que a solução tivesse uma coloração levemente rosada, o que indica a viragem de pH, e mantivesse essa cor por pelo menos três minutos. A inspeção da coloração foi feita visualmente. O volume de equivalência foi anotado para cálculos posteriores. A padronização da solução de KOH foi feita em triplicata.

Após a padronização da solução de KOH, tomou-se em um béquer um volume de 10 ml da solução de xileno com copolímero e adicionou-se a solução indicadora de fenolftaleína. A titulação foi feita de forma análoga àquela usada para a padronização da solução de KOH. A inspeção da coloração foi feita visualmente. O volume de equivalência foi anotado para cálculos posteriores. Este procedimento foi replicado cinco vezes .

Para a quantificação do grupo ácido acrílico, o procedimento adotado foi praticamente o mesmo descrito acima, com algumas modificações: não houve adição de água para hidrólise e tampouco se deixou 8 horas sob agitação. A temperatura foi mantida constante a 130 °C e a normalidade da solução titulante de KOH e da solução de biftalato de potássio usada para padronização foi de 0,025 N.

### **3.2.2 Caracterização por Reometria Capilar e Cálculo da Razão de Viscosidades**

A curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para cada material foi levantada em um reômetro capilar Instron modelo 4467. A faixa de taxa de cisalhamento utilizada foi de 40 a 7000 s<sup>-1</sup> a três temperaturas: 240, 260 e 280 °C. O capilar utilizado possuía dimensões igual a 25,52 mm de comprimento e 0,76 mm de diâmetro, provendo uma relação L/ D igual a 33,5, não sendo necessário que se fizesse a correção de Bagley [93]. O material foi adicionado no barril e se esperou 5 minutos antes do início do experimento para assegurar a sua total fusão. Após a obtenção dos dados fizeram-se as correções de arraste do barril, para desconsiderar o efeito das forças de atrito entre o pistão e a parede do barril. Os dados obtidos foram ajustados para um polinômio elaborando-se um modelo matemático por mínimos quadrados e o índice de pseudoplasticidade (n) foi calculado pontualmente através de diferenciação. Dessa maneira, fez-se a correção de Rabinowitsch, e com os dados corrigidos, elaborou-se outro modelo a fim de se determinar o valor da razão de viscosidades para a faixa de taxa de cisalhamento adotada. A significância estatística dos coeficientes de regressão foi verificada através do teste t e a significância estatística da regressão foi verificada através do teste F [79], ambos no nível de 95% de confiança.

Os valores de viscosidade corrigida em função da taxa de cisalhamento corrigida foram utilizados para estimar a razão entre viscosidades dos materiais

através do ajuste dos valores para um modelos empírico. A deteminação do vetor de regressão foi feita no aplicativo Matlab 6.5 e a análise de resíduos foi verificada em uma planilha do aplicativo Excel XP.

### 3.2.3 Determinação da Densidade no Estado Fundido

Para a determinação da densidade no estado fundido o barril do reômetro capilar foi alimentado com uma quantidade de material polimérico até atingir aproximadamente 50% do volume do mesmo, e se esperou um tempo de 5 minutos para a completa fusão do material. Após este tempo, um pistão foi inserido dentro do barril e fixado à travessa superior do reômetro. No painel de controle se programou uma velocidade de descida constante e igual a 10 mm/ min. Quando o pistão atingiu a massa polimérica fundida esperou-se que uma parte do material saísse para desconsiderar o efeito de bolhas de ar. Após esta etapa, fazia-se o pistão descer 20 mm à velocidade citada e coletava-se o material extrudado pelo capilar.

A densidade do polímero fundido ( $\rho_f$ ) pôde ser calculada através da Equação (3.1):

$$\rho_f = \frac{m_f}{V_f} = \frac{4 \cdot m_f}{\pi \cdot D_B^2 \cdot h_d} \quad (3.1)$$

onde  $m_f$  é a massa de material coletada na saída do reômetro capilar,  $V_f$  é o volume ocupado pelo material fundido,  $D_B$  é o diâmetro do barril e  $h_d$  é o deslocamento do pistão.

O polipropileno e a poliamida 6 foram testados em três temperaturas: 240, 260 e 280 °C. Cada experimento foi feito em triplicata.

### 3.2.3. Sistema de Detecção

O detector utilizado foi baseado naquele utilizado por Mélo e Canevarolo [52, 53] e é constituído pelas seguintes partes: matriz, fonte luminosa e fotocélula, fonte de alimentação, sistema condicionador de sinal e sistema de apresentação e armazenamento de dados (Figura 3.1).

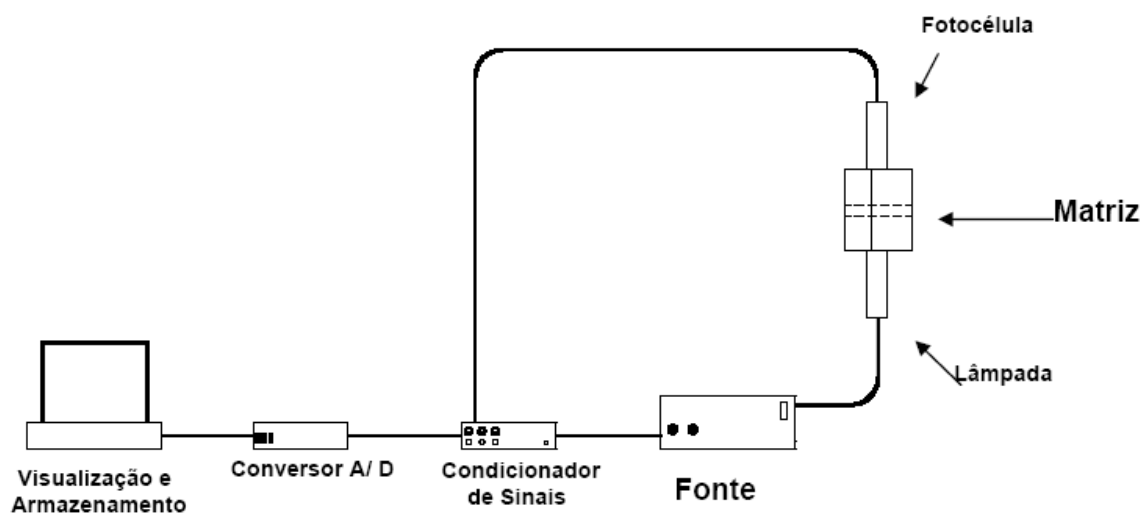


Figura 3.1. Elementos que compõem o sistema óptico de detecção in-line.

#### 3.2.3.1 Matriz de Extrusão

A matriz utilizada para este estudo é mostrada na Figura 3.2. Ela é do tipo fenda, cujas dimensões da seção retangular são 15 mm de comprimento e 1,5 mm de largura. A matriz é dividida em duas partes que são unidas por parafusos. Cada metade apresenta um furo passante. Durante as operações esses furos são preenchidos com cilindros de vidro de borossilicato de modo que a radiação luminosa atinja o polímero fundido e o feixe transmitido chegue

até a fotocélula. Um anel de Teflon® é colocado entre o vidro e a parede do furo para evitar vazamento do material fundido para o meio exterior.

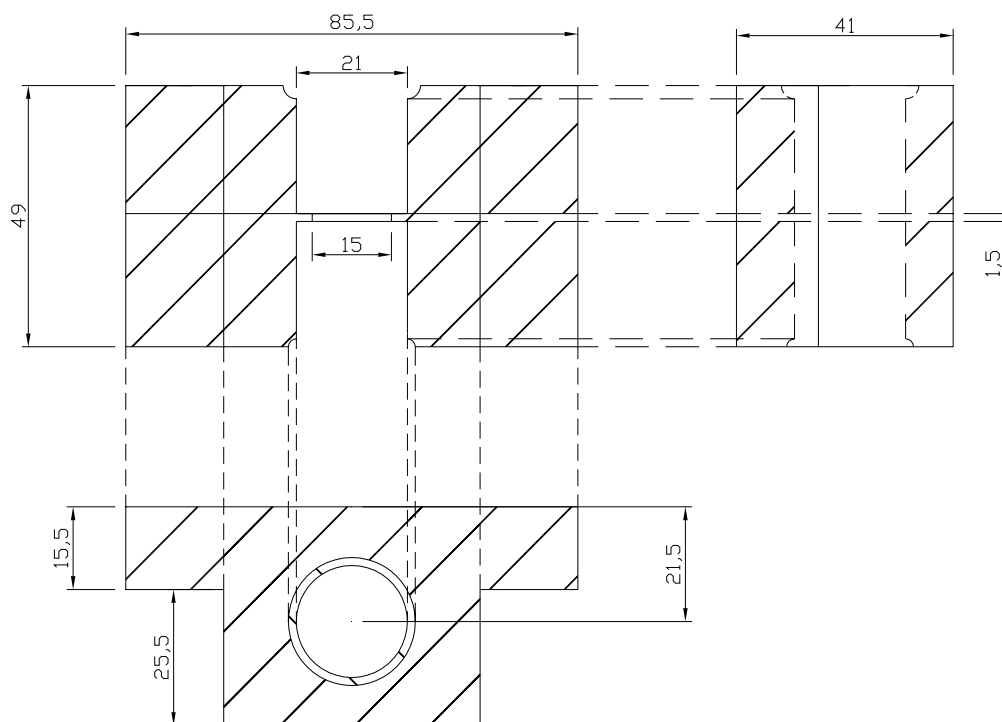


Figura 3.2. Matriz utilizada (medidas em milímetro).

### 3.2.3.2 Fonte luminosa e fotocélula

A Figura 3.3 mostra a fonte luminosa e fotocélula já acopladas à matriz. A fonte luminosa consiste em uma lâmpada de filamento incandescente, sendo que neste trabalho utilizou-se lâmpada de 5 W de potência. A fotocélula é do tipo LDR (*"light dependent resistor"*) com aproximadamente 11 mm de diâmetro. Quando iluminada pela lâmpada, a fotocélula varia a sua resistência de forma inversamente proporcional ao aumento da atenuação do meio. Ambos ficam presos em duas hastes de latão, acondicionadas em uma camisa

também de latão com um sistema de circulação de água para resfriamento. Para melhor observação, a figura apresenta o sistema de refrigeração desenhado apenas em uma peça, mas ambas as partes o possuem. Um difusor é colocado na frente da lâmpada para que ocorra a emissão de luz difusa para o polímero. Uma peça de celeron é colocada entre a matriz e as peças de latão para evitar a condução de calor para estas últimas.

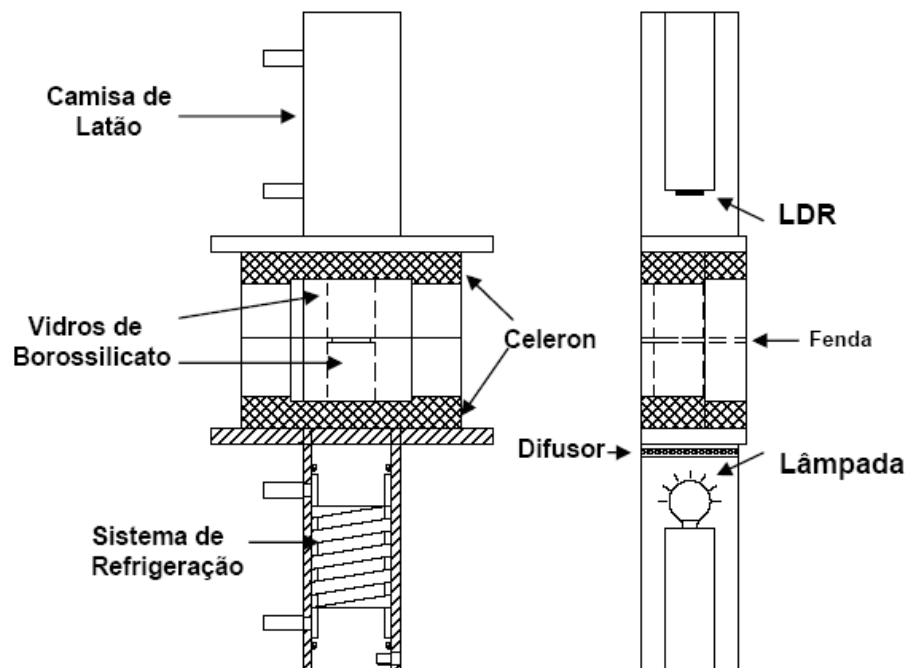


Figura 3.3. Sistema de fonte luminosa e fotocélula acopladas à matriz tipo fenda.

### 3.2.3.3 Fonte de alimentação

Uma fonte alimenta a lâmpada e o sistema condicionador de sinais. A tensão normal da rede entra na fonte (110 ou 220 V) e é transformada em 15 V por um transformador. Essa tensão transformada passa por um circuito retificador que vai atenuar os ruídos provenientes da rede, reduzir a mesma

para 12 V, alimentando a lâmpada, e reduzi-la novamente para 5 V, que é a tensão de alimentação do sistema condicionador de canais.

#### 3.2.3.4 *Sistema condicionador de sinais*

Este sistema transforma o valor de resistência lido pela fotocélula em diferença de potencial, utilizando para isso uma ponte de Whitstone. As resistências que compõem a ponte de Whitstone são provenientes da fotocélula, de um potenciômetro, de um resistor variável (*trimpot*), e de uma resistência fixa. O potenciômetro permite o ajuste da linha de base, movimentando-a para valores maiores ou menores. O resistor variável permite o ajuste da faixa de leitura (ou ganho) para se ter uma escala de valores de tensão maior ou menor, influenciando dessa forma a sensibilidade do aparato. Os valores lidos pela fotocélula depois de captados são enviados para uma placa conversora de sinais analógicos em digitais da Maxim Instruments.

#### 3.2.3.5 *Sistema de apresentação e armazenamento de dados*

Depois de transformar os sinais em dados digitais, a placa conversora transfere os mesmos para uma interface, que pode ser um multímetro ou microcomputador portátil, para visualização, controle dos parâmetros de medidas e armazenagem dos dados.

### 3.2.3.6 Normalização do Sinal Obtido

O sinal obtido pelo detector é normalizado para facilitar os cálculos e para corrigir variações de linha de base, deixando os dados obtidos em uma única escala para fim de melhores comparações. A Figura 3.4 mostra como é feita a normalização do sinal. O gráfico da medida real, i. e., sem tratamento, apresenta um valor de linha de base igual a  $V_0$  e uma voltagem de saturação,  $V_s$ , que é correspondente ao sinal quando não há qualquer luminosidade, ou seja, um ambiente totalmente escuro (esse valor é determinado desligando-se a fonte luminosa).

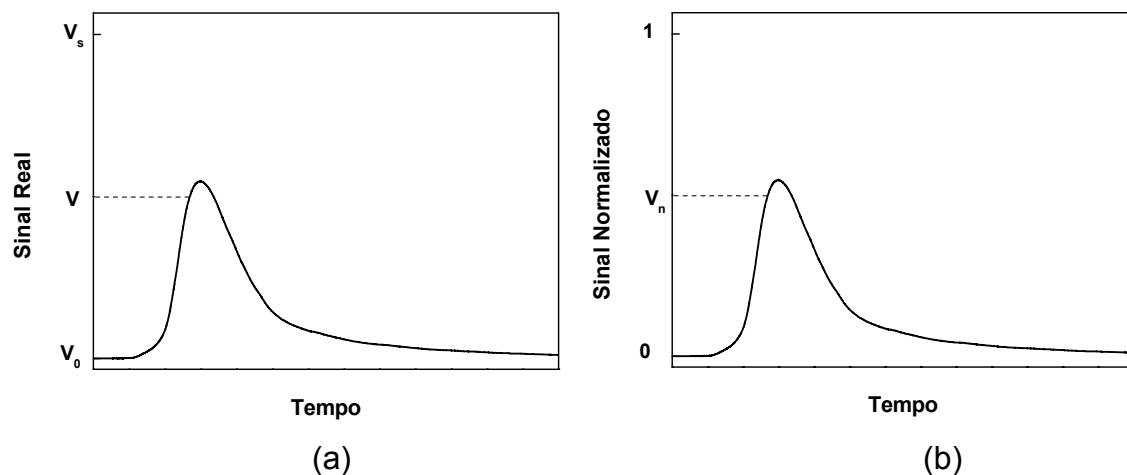


Figura 3.4. Normalização do sinal obtido.

Faz-se então  $V_0 = 0$  e  $V_s = 1$  e o sinal lido  $V$  é normalizado conforme a Equação 3.2.

$$\frac{V - V_0}{V_s - V_0} = \frac{V_n - 0}{1 - 0} \quad \Rightarrow \quad V_n = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \quad (3.2)$$

Neste trabalho se assume que a redução na intensidade de luz transmitida, relacionada com um aumento da tensão na fotocélula, está



diretamente relacionada ao fator de atenuação na transmissão (transmitância). Dessa forma tem-se que:

$$T = 1 - V_n \quad \Rightarrow \quad V_n = 1 - T \quad (3.3)$$

onde T é a transmitância. Por essa relação tem-se que  $V_n = 0$  quando  $T = 1$ . Esta situação indica que quando não há qualquer meio atenuante, a transmitância é máxima e  $V_n$  assume o valor de linha de base, i. e., 0. Na situação recíproca, quando existe um meio atenuante que reduza completamente a transmitância do meio ( $T = 0$ )  $V_n$  assume o valor de saturação, 1. Substituindo a Equação 3.3 em 3.2 e tomando-se o logaritmo decimal de ambos os lados tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{1}{1 - V_n}\right) = \log\left(\frac{V_s - V_0}{V_s - V}\right) \quad (3.4)$$

### 3.2.4 Calibrações em Bancada

Calibrações em bancada foram realizadas para verificar a influência de variáveis experimentais na resposta do detector. Estas incluem alguns parâmetros do próprio detector (como distância da fotocélula e da fonte luminosa do meio de leitura, potência da fonte luminosa, assimetria na intensidade da fonte luminosa e regulagem do resistor variável) e também características do meio (tamanho e concentração de partícula). Todas as análises em bancada foram realizadas na temperatura ambiente.

### 3.2.4.1 Verificação da Influência dos Parâmetros de Projeto no Sinal

Esta etapa da calibração foi feita ligando-se todo o sistema de detecção em uma bancada e o sinal foi medido variando-se as distâncias da fonte luminosa e da fotocélula ao centro da matriz. O modelo que correlaciona estas variáveis com o sinal do detector foi obtido pelo método de planejamento fatorial e elaboração de superfície de resposta [79]. A significância estatística dos coeficientes de regressão foi verificada através do teste t e a significância estatística da regressão foi verificada através do teste F [79], ambos no nível de 95% de confiança. Essa metodologia permitiu uma construção de um modelo empírico e obteve-se uma superfície de resposta.

### 3.2.4.2 Assimetria da Intensidade Luminosa

A assimetria da intensidade luminosa foi avaliada introduzindo-se uma chapa furada, mostrada na Figura 3.5, na fenda da matriz.

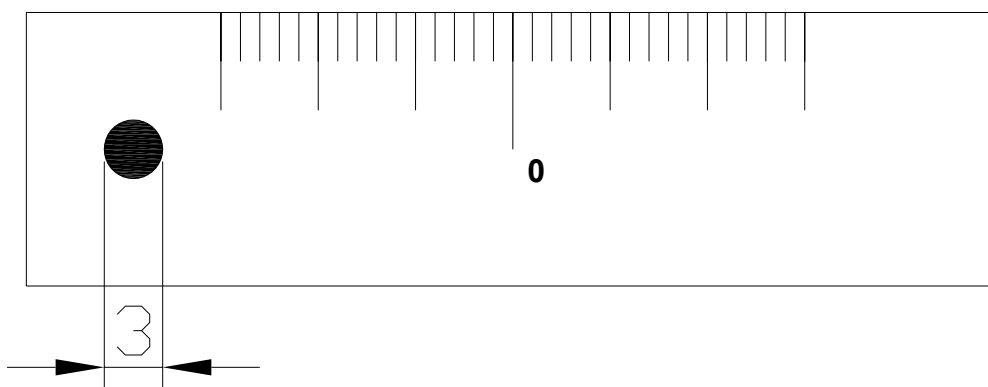


Figura 3.5. Chapa utilizada para a análise da assimetria da intensidade luminosa. A medida do diâmetro do furo está em milímetro.

Essa chapa possui um furo com 3 mm de diâmetro para permitir uma análise aproximadamente puntual ao longo do raio do bulbo da lâmpada. O centro desse furo é alinhado ao centro do furo da matriz quando a marca 0 coincide com a aresta frontal da fenda da matriz. As subdivisões estão espaçadas de 1 em 1 mm.

Uma vez que o furo da placa é alinhado com o centro do furo da matriz faz-se a leitura do sinal e desloca-se de 1 em 1 mm, para a direita e para a esquerda, sempre registrando o sinal lido. Com os resultados, construiu-se um gráfico da tensão lida em função da posição do furo. Os mesmos serão mostrados adiante, na seção 4.2.2.

#### 3.2.4.3 *Análise do Tamanho e Concentração de Partícula*

##### 3.2.4.3.1 Estreitamento da distribuição de tamanho de partícula

Para a avaliação destes parâmetros utilizaram-se dois materiais cerâmicos: óxido de alumínio (alumina) e dióxido de titânio (titânia). Os materiais originalmente possuíam distribuição de tamanho de partícula (DTP) relativamente larga, havendo a necessidade de estreitá-las. A análise do tamanho de partícula foi realizada em um analisador Capa 700 da Horiba. Os padrões foram considerados satisfatórios se apresentassem mais de 50% do total de partículas no tamanho desejado. Os resultados de DTP para os materiais são mostrados na seção 4.2.3.1.

Os tamanhos de partículas separados foram de 0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$ , tanto para alumina quanto para a titânia. Durante os experimentos tentou-se obter outros tamanhos de partícula, mas se notou que para obtê-los eles deveriam estar presentes em uma concentração relativamente grande no material original. A maioria dos materiais de que se dispunha possuíam maior concentração dos tamanhos citados, com exceção da titânia de 2,0  $\mu\text{m}$ . A mesma foi obtida

através da calcinação a 1000 °C por 5 horas da titânia de 0,5 µm, de forma que as partículas se aglomerassem e aumentassem de tamanho, sem que ocorresse o processo completo de sinterização. Isto foi feito para que se pudessem fazer comparações com a alumina de 2,0 µm.

Antes da realização da etapa de estreitamento da DTP, prepararam-se as dispersões com os materiais em questão, misturando-os com água destilada e poliacrilato de amônia, utilizado como defloculante. As dispersões foram submetidas à ação de um equipamento de ultrassom com o intuito de desaglomerar as partículas.

O estreitamento da DTP passou por duas fases: corte da porção mais fina e da porção mais grosseira do que a estabelecida. Para isso, considerou-se não o valor desejado em si, mas uma faixa de valores em torno dele, de forma que se tivesse uma tolerância no cálculo dos tempos de sedimentação. A faixa de valores estipulada foi de 1,9 a 2,3 µm para se obter tamanho de partícula de 2,0 µm, e 0,4 a 0,6 para partículas de 0,5 µm.

A obtenção das partículas com tamanho de 2,0 µm foi feita por sedimentação gravimétrica e dessa forma o cálculo do tempo de qualquer tamanho de partícula pôde ser feito pela lei de Stokes [94], conforme a Equação 3.5.

$$t = \frac{18 \cdot \mu_0 \cdot L}{(\rho - \rho_0) \cdot D^2 \cdot g} \quad (3.5)$$

onde  $\mu_0$  é a viscosidade do meio dispersor,  $\rho$  e  $\rho_0$  são as densidades da partícula e do meio dispersor, respectivamente,  $L$  é a distância de sedimentação,  $D$  é o tamanho de partícula e  $g$  é a aceleração da gravidade.

Deixou-se a suspensão dentro de um béquer e sob uma bancada de forma a promover a sedimentação das partículas desejadas. Uma mangueira foi fixada a 20 mm do fundo e na parede interna do béquer, a qual funcionará como um sifão para retirada de parte da suspensão. Iniciou-se pelo corte da fração mais grossa, onde se calculou o tempo para sedimentação da fração

mais grosseira e após este tempo, retirou-se a suspensão do béquer que estava acima do sifão, de forma que a parte restante no béquer contendo a fração mais grosseira foi descartada. A solução restante foi colocada novamente no béquer e o tempo para sedimentação de partículas finas foi calculado. Após este tempo fez-se novamente o processo de sifonagem. Desta vez, a porção retirada continha somente as partículas mais finas e foi descartado, restando no fundo do béquer a fração de tamanho de partícula desejada.

A obtenção de partículas com tamanho de 0,5  $\mu\text{m}$  não pôde ser feita por sedimentação gravimétrica devido ao longo tempo necessário para a sedimentação das frações. Além disso, um tempo de sedimentação muito longo leva a um desvio da predição feita pela lei de Stokes devido ao movimento Browniano de partículas pequenas, decorrente do impacto destas com moléculas do líquido [95, 96]. A separação das partículas desta faixa foi feita através de sedimentação centrífuga, onde as suspensões foram colocadas em um recipiente que foi levado para uma centrifugadora, para reduzir o tempo de sedimentação. Neste caso, o tempo de sedimentação é calculado pela Equação 3.6.

$$t = \frac{18 \cdot \mu_0 \cdot \ln(X_2 / X_1)}{(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot D^2} \quad (3.6)$$

onde  $X_1$  e  $X_2$  são as distâncias entre o centro de rotação e os planos de sedimentação e o plano correspondente à superfície do líquido em contato com a atmosfera, respectivamente, e  $\omega$  é a velocidade angular da centrifugadora.

O procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente para sedimentação gravimétrica. O tempo para sedimentação da fração grosseira foi calculado e após a separação na centrifugadora, a fração contida no fundo do recipiente foi descartada por possuir partículas mais grossas do que a faixa desejada. O restante foi novamente colocado no recipiente, centrifugado até um tempo necessário para sedimentação das frações finas, e o sobrenadante (fração de finos), recolhendo-se o material contido no fundo do recipiente.

### 3.2.4.3.2 Medidas utilizando o detector ótico

O sistema para calibração do detector e avaliação de parâmetros como tamanho e concentração de partículas utilizando as dispersões cerâmicas é mostrado na Figura 3.6. A matriz foi montada normalmente e a ela se prendeu na parte da frente e de trás placas de latão com uma entrada, na qual se conectava uma mangueira de 6,35 mm de diâmetro interno ( $\frac{1}{4}$ " ). Entre as paredes da matriz e as placas de latão se colocou uma peça de borracha para vedação. Em um béquer com capacidade de 2000 ml se adicionou uma quantidade de 1,0 l de água destilada (quantidade mantida em todos os experimentos) e dentro deste béquer se colocou uma bomba de água peristáltica, do tipo utilizada em aquários. Uma mangueira conectou a bomba a parte de trás da matriz. O conector localizado na parte da frente da matriz era ligado à uma mangueira que tinha a outra extremidade livre, mas com saída para dentro do béquer, fechando desta forma o circuito.

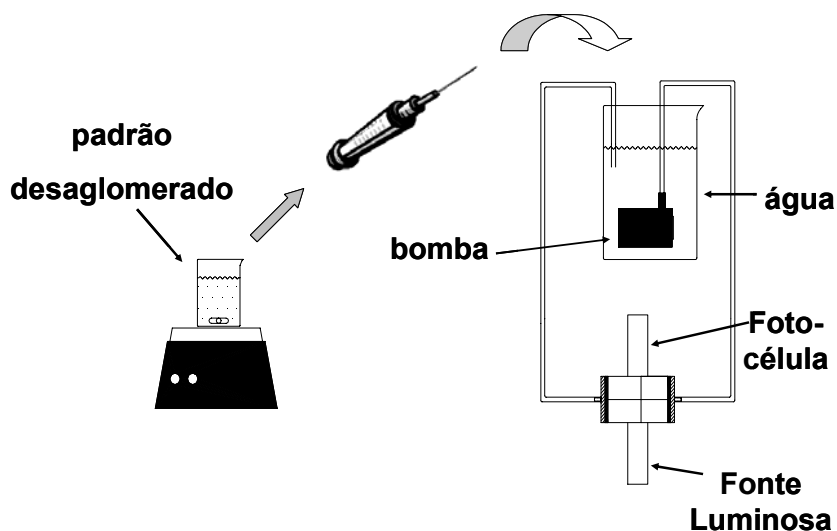


Figura 3.6. Sistema para calibração da fotocélula utilizando suspensões cerâmicas.

As amostras de materiais cerâmicos com a DTP estreita foram usadas para a preparação de suspensões concentradas, a serem adicionadas ao

béquer. O líquido foi bombeado através do circuito, atravessando a matriz, onde o detector ótico estava conectado. Este captou a intensidade do sinal lido pela fotocélula devido às variações em parâmetros como concentração de material disperso e tamanho de partícula. Volumes fixos e predefinidos das soluções concentradas foram adicionados gradativamente ao béquer com uma seringa, esperando-se um tempo de no mínimo 3 minutos para a estabilização da linha de base antes de se anotar a leitura.

### 3.2.5 Medidas Durante Extrusão

As amostras foram processadas em uma extrusora dupla rosca modular interpenetrante corrotativa ZSK-30 da Werner & Pfleiderer. Em todos os ensaios o perfil de temperatura foi mantido constante a 240 °C para todas as zonas de aquecimento. O perfil de rosca utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 3.7. A 28,5 cm do início da rosca montou-se uma região de barreira do fundido, composta por dois elementos de malaxagem e um de passo reverso, com o intuito de garantir a total fusão do material a partir daquele ponto. O perfil também apresentou um conjunto de dois elementos de malaxagem KB 45/ 5/ 28 adicionados cerca de 31,5 centímetros à frente da barreira de fundido.

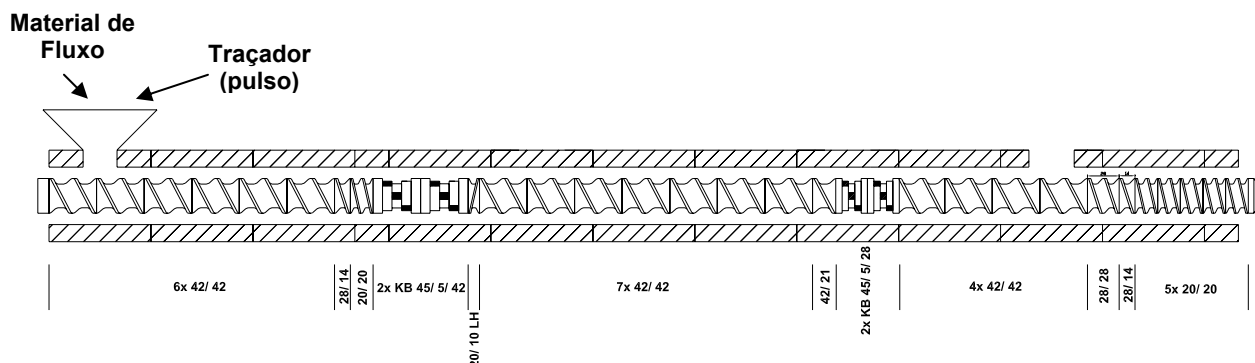


Figura 3.7. Perfil de rosca utilizado no trabalho.

### 3.2.5.1 *Influência da massa de traçador na curva de DTR*

Com o intuito de se verificar a influência da variação na massa de pulso adicionado, realizaram-se dois experimentos. Um deles, adicionando uma seqüência de pulsos com massa variável; outro, uma seqüência de pulsos com peso constante.

No primeiro experimento, utilizaram-se três conjuntos de traçadores e cada um desses conjuntos distinguia do outro pela massa de PA6, a qual foi variada em 0,2; 0,4 e 0,6 g para cada um dos conjuntos. Para cada conjunto, fixou-se a massa de PA6 e variou-se o peso de PP de fluxo de 0 até 25 gramas.

O segundo experimento foi elaborado de forma que o peso total dos pulsos constituídos por PA6 e PP fossem constantes e iguais a 20,0 g. As quantidades utilizadas de poliamida 6 foram as mesmas que o experimento anterior e a quantidade de PP utilizado foi aquela suficiente para completar 20,0 g de pulso.

O tempo inicial e de pico foram obtidos a partir da própria curva de DTR. A curva de DTR, por ser discretizada, permitiu o cálculo do tempo médio por integração através do método do trapézio [8, 97].

### 3.2.5.2 *Medidas de Variação de Concentração e Tamanho de Partícula no Estado Transiente*

Na extrusora, com fluxo de polipropileno a 2 kg/ h, quantidades de poliamida 6 e PP-g-AA foram adicionadas juntos no funil de alimentação principal (Figura 3.7) na forma de um pulso, de forma que se obtivesse ao final de cada ensaio uma curva de DTR. As quantidades de poliamida 6 adicionada foram iguais a 0,4; 0,6 e 0,8 g.

O compatibilizante foi adicionado de forma a seguir uma razão de concentração normal entre seu respectivo grupo funcional (ácido acrílico) e o



grupo amina da poliamida 6. As relação de concentração normal entre grupos reativos do compatibilizante e poliamida 6 foram 0, 1 e 2. Cada uma das condições citadas foram feitas em triplicata. O peso total de pulso foi fixado em 5 g.

#### 3.2.5.3 *Análise da Influência do Tipo de Copolímero no Sinal do Detector*

A verificação da influência do tipo de copolímero durante medidas no estado transiente foi realizado de forma semelhante ao procedimento descrito na seção anterior. No entanto, houve algumas diferenças com a utilização de mais um compatibilizante, neste caso o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), e o aumento no peso total de pulso para 20 g.

As razões entre a concentração normal dos grupos reativos do copolímero e da poliamida foram também alteradas. Para o PP-g-AA utilizou-se razões iguais a 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 e 256. Para o PP-g-MA as razões foram iguais a 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 e 32.

O pulso foi composto pela poliamida 6 e pelo compatibilizante. A esses dois componentes também foi adicionado polipropileno de fluxo como peso complementar, a fim de completar o peso total de pulso para 20 g e evitar possíveis variações na curva de DTR de uma medida para outra, devidas à diferença de massa total do pulso.

#### 3.2.5.4 *Medidas de Variação de Concentração e Tamanho de Partícula no Estado Estacionário*

Para a análise *in-line* da concentração da fase dispersa durante a extrusão no estado estacionário produziu-se, primeiramente, duas blendas de polipropileno com poliamida 6: uma com 5 e outra com 10% em massa de PA6.

Estas blendas serviram como um concentrado para se extrudar blendas com concentrações inferiores a 5% em peso, pois o sistema de alimentação gravimétrico não possui precisão suficiente para administrar uma taxa de alimentação inferior a 400 g/ h e isso representou uma limitação nos experimentos que se sucederam. Ambas as blendas concentradas foram produzidas no perfil de rosca apresentado na Figura 3.7, a uma velocidade de rotação de rosca de 200 rpm e taxa de alimentação total de 15 kg/ h, condição esta que provê um tempo de residência muito curto comparado com as condições utilizadas nos experimentos realizados em 75 rpm e 2 kg/ h.

Estas blendas foram colocadas em um alimentador gravimétrico e polipropileno puro foi adicionado em outro alimentador de forma a se ter um controle mais preciso da taxa de alimentação, que foi determinada como sendo total e igual a 2 kg/ h. A blenda concentrada com 5% de PA6 em massa foi utilizada para produzir misturas com 1, 2 e 3% de PA6, enquanto que a blenda concentrada com 10% foi usada para extrusões de mistura a 4 e 5% de PA6.

O sistema de detecção foi acoplado à matriz da extrusora e para cada composição extrudada a captação do sinal e as coletas dos dados foram iniciadas quando a taxa de alimentação em todos os alimentadores envolvidos atingiu o equilíbrio e o sinal de linha de base do detector se tornou constante. Após o estado estacionário ser atingido, a coleta de dados foi feita durante 15 min a uma taxa de 4 pontos por segundo, totalizando aproximadamente 3600 pontos no período mencionado. Convém ressaltar que se captou o sinal referente ao polipropileno puro com o intuito de utilizá-lo nas normalizações posteriores.

### 3.2.6 Caracterizações *Off-Line*

#### 3.2.6.1 *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)*

Cortou-se uma parte de cada amostra coletada na extrusora e prensou-se a 240 °C entre dois filmes de poli (éter-imida). Esperou-se aproximadamente 1 minuto até que a amostra fundisse e prensou-se na forma de um filme fino. Os filmes foram presos em um porta-amostra tipo cartão com uma janela de aproximadamente 3 cm<sup>2</sup> e analisadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000. As condições ajustadas no equipamento foram: faixa de leitura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras com 1 cm<sup>-1</sup> de resolução e 0,5 cm<sup>-1</sup> de intervalo. A cada três leituras foi feita uma varredura sem amostra para permitir descontar as influências da atmosfera ambiente.

#### 3.2.6.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Uma parte de cada amostra coletada durante a extrusão foi separada para que se fizesse a verificação da morfologia de fases através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram cortadas no formato de um bastonete, com dimensões aproximadas de 12 mm de comprimento e 4 de largura e criofraturadas. Para isto, as mesmas foram imersas em nitrogênio líquido por 15 minutos e depois deste tempo foram seguras em cada uma das pontas por um alicate e flexionadas até a fratura. As pontas dos alicates foram também imersos no nitrogênio líquido para tê-los na mesma temperatura que a amostra.

As amostras a serem analisadas foram colocadas em um porta-amostra que consiste em um disco de polipropileno com aproximadamente 100 mm de diâmetro e 12,7 mm de espessura (½ polegada). No mesmo, foram feitos furos de aproximadamente 10 mm de diâmetro para acondicionamento das

amostras. Uma vez que as amostras eram postas no furo, os furos eram cobertos por um filme furado de polipropileno que era preso ao disco por parafusos de aço inoxidável.

Esse conjunto foi colocado em um béquer com ácido fórmico sob agitação e deixou-se por aproximadamente 12 horas para extrair a fase de poliamida 6. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do porta-amostra, lavadas com água destilada e coladas em um porta-amostra de alumínio com aproximadamente 20 mm de diâmetro. A superfície das amostras e uma das superfícies laterais foram recobertas com tinta de prata. Depois de seca esta tinta, a superfície criofraturada das amostras foram recobertas com uma camada de ouro, depositado por evaporação por diferença de potencial (“*sputtering*”) por 15 minutos.

Uma vez recobertas com ouro, a análise da morfologia das amostras pôde ser efetuada. Um porta-amostra por vez foi colocado na câmara de análise de um MEV Phillips XL-30, com filamento FEG, utilizando para isso as seguintes condições: diâmetro do feixe (*spot size*), 3,0 mm; tensão no filamento, 10,0 kV; e aumento, 3000 vezes. As imagens da micrografia das amostras foram gravadas para análises de diâmetro médio.

### 3.2.6.3 *Análise de imagens*

As imagens obtidas por MEV foram inicialmente tratadas para se reforçar o contraste existente entre a fase matriz, de polipropileno, e a fase composta por cavidades correspondente à porção de poliamida 6 extraída. O tratamento foi feito utilizando-se o programa Photoshop CS2. A fase correspondente ao polipropileno foi colorida de branco e os orifícios, correspondentes à fase de PA6 extraída, de preto.

Depois do tratamento, as imagens foram utilizadas para alimentar outro programa, desta vez de análise de imagens. Utilizou-se para esse fim o aplicativo Image Pró-Plus 4.5. Realizou-se a calibração dimensional, para

reconhecimento da barra de dimensões da micrografia e depois a contagem das partículas.

### 3.2.7 Análise Exploratória de Dados

A análise exploratória foi realizada através da análise de componentes principais (PCA) com o intuito de se verificar se os diferentes compatibilizantes utilizados apresentavam distinção quanto à forma como extinguiram a radiação luminosa. Utilizou-se para este fim o programa Pirouette 2.02. O Anexo A apresenta os fundamentos envolvidos na análise de componentes principais.

Antes das análises de PCA das curvas de DTR, foi feito um pré-tratamento, realizado pelo próprio programa, a fim de se normalizar os dados das amostras e também eliminar ruídos das curvas. Este pré-tratamento consistiu em centrar os valores de cada curva na média. Para isso, calculou-se o valor médio da variável de cada curva (sinal de pico normalizado para as curvas de DTR). O valor médio foi então subtraído de cada valor da variável, de forma que o valor médio se igualou a zero (Figura 3.8).

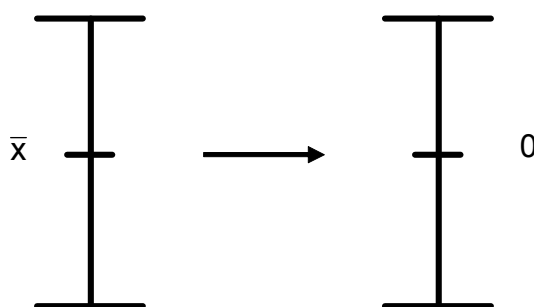


Figura 3.8. Centralização dos dados na média. Na figura,  $\bar{x}$  corresponde à média.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 *Caracterizações Preliminares*

Os testes preliminares têm o intuito de caracterizar algumas propriedades dos materiais de estudo, as quais serão utilizadas em quantificações de parâmetros que podem ser obtidos a partir das medidas realizadas em bancada e durante o processo de extrusão. Estas medidas incluem principalmente a determinação da concentração de grupos reativos nos copolímeros e da densidade dos polímeros fundidos a várias temperaturas, mas também serão determinados os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e razão de viscosidades entre poliamida 6 e polipropileno.

#### 4.1.1 **Quantificação da Concentração de Grupos Reativos por Titulometria**

A quantificação dos grupos reativos dos copolímeros PP-g-AA e PP-g-MA foram divididas em duas partes. Uma parte corresponde ao cálculo da concentração de grupos reativos não incorporados ao copolímero e que ficam em solução no solvente utilizado para extração. A outra parte foi a quantificação dos grupos que foram incorporados no copolímero. A Tabela 4.1 apresenta os valores da normalidade (N) média, o desvio padrão e do erro percentual ( $\varepsilon$ , expresso em %), o qual é a razão entre desvio padrão e média e provê uma informação sobre os desvios entre as medidas. Para cada amostra foram feitas seis medidas.

Tabela 4.1. Valores relativo à quantificação de grupos reativos nos copolímeros.

Copolímero		Não Incorporado	
			Incorporado
PP-g-AA	Normalidade Média (N)	$8,041 \cdot 10^{-4}$	$5,031 \cdot 10^{-3}$
	Desvio padrão (N)	$3,398 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$
	$\varepsilon$ (%)	4,22	2,56
PP-g-MA	Normalidade Média (N)	$2,917 \cdot 10^{-3}$	$7,814 \cdot 10^{-4}$
	Desvio padrão (N)	$1,037 \cdot 10^{-5}$	$7,707 \cdot 10^{-6}$
	$\varepsilon$ (%)	0,35	0,98

Os valores de  $\varepsilon$  mostram que as variações entre as medidas foram pequenas, e que, portanto a média representa significativamente o conjunto de medidas feitas para cada amostra. A massa de ácido acrílico e anidrido maleico incorporados nas cadeias de PP foi calculada pela Equação 4.1:

$$m = N \cdot E \cdot V \quad (4.1)$$

onde E é o equivalente grama e V o volume de solução. O equivalente grama é igual à razão entre a massa molar do grupo funcional e o número de espécies ionizáveis ( $H^+$  para ácidos). Para o PP-g-AA, o valor de E é igual a 72 e para o PP-g-MA, igual a 58. O número de equivalente-gramas ( $n_{eq-g}$ ) dos grupos reativos é calculado pela Equação 4.2:

$$n_{eq-g} = \frac{m}{E} \quad (4.2)$$



Tabela 4.2. Valores de  $n_{eq-g}$  para grupos reativos dos copolímeros.

Copolímero	Massa de grupo reativo incorporado por grama de copolímero (g/ g)	$n_{eq-g}$ por grama de copolímero ( $\mu eq/ g$ )
PP-g-AA	0,0362	502,78
PP-g-MA	0,004532	39,07

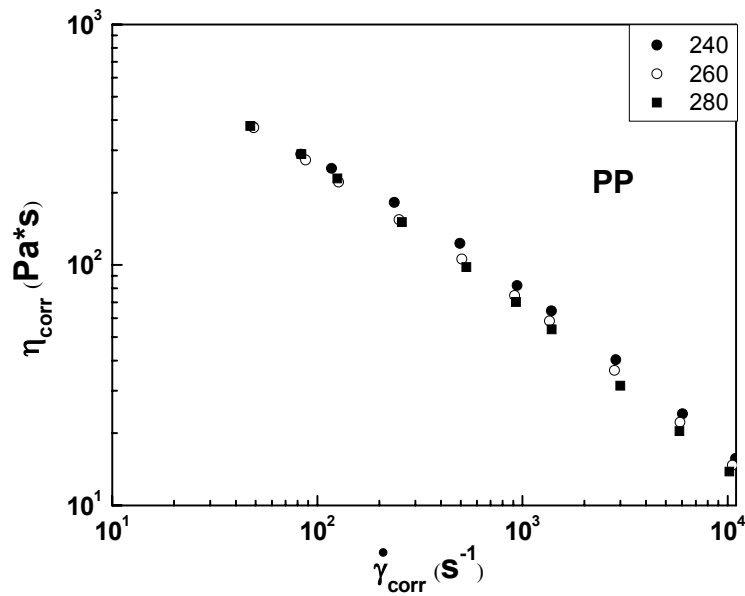
Estes valores serão utilizados em experimentos posteriores e sempre comparando com o valor da concentração de grupos amina terminais da poliamida 6, que é igual a 37,2  $\mu eq/ g$ .

#### 4.1.2 Reometria Capilar e Razão de Viscosidades

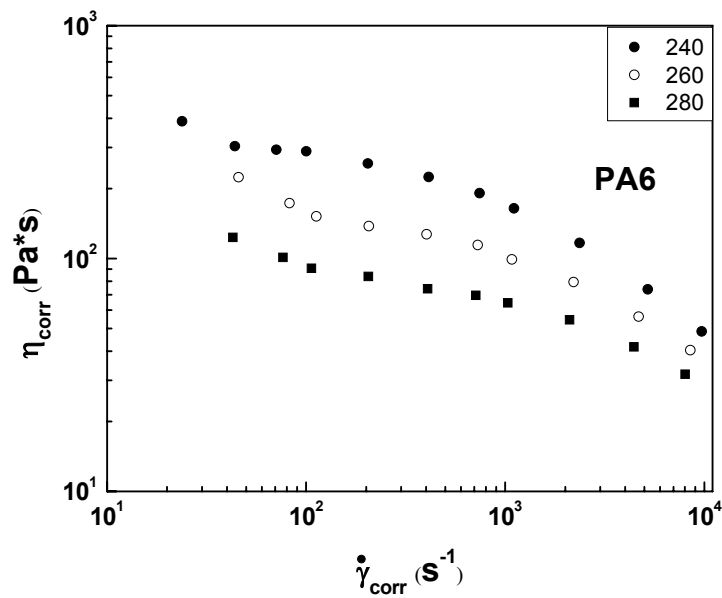
Os dados originais providos pelo reômetro capilar precisam ser corrigidos. Neste estudo fez-se a correção de arraste do barril, que desconsidera a força de atrito do pistão com a parede interna do barril, e a correção de Rabinowitsch, que corrige a taxa de cisalhamento através de um fator de compensação pelo desvio de comportamento não-Newtoniano por parte do fluido. A Figura 4.1 apresenta as curvas de viscosidade corrigida ( $\eta_{corr}$ ) em função da taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_{corr}$ ) para o polipropileno e a poliamida 6 em 240, 260 e 280 °C. Os valores de taxa de cisalhamento e viscosidade corrigidas estão contidos em uma tabela no Apêndice A.

Neste trabalho também se procurou ajustar os dados obtidos e já corrigidos para um modelo de regressão, a fim de se predizer os valores de razão de viscosidade para qualquer taxa de cisalhamento, na faixa de valores utilizada. No entanto, esta regressão foi elaborada através da metodologia por mínimos quadrados, que ajusta os valores experimentais para polinômios de  $n$  graus, e não pelos modelos reológicos conhecidos da literatura, como os

modelos de Maxwell, Carreau-Yasuda, Cross, entre outros. A justificativa para isso é pelo fato de se ter obtido dados somente em taxas de cisalhamento mais altas, ou seja, não se determinou o platô Newtoniano, e pela simplicidade matemática.



(a)



(b)

Figura 4.1. Viscosidade corrigida em função de taxa de cisalhamento corrigida e temperatura para: a) polipropileno e b) poliamida 6.

As Tabela 4.3 e Tabela 4.4 apresentam os valores dos parâmetros obtidos através da regressão por mínimos quadrados para o ajuste dos dados de viscosidade em função de taxa de cisalhamento. Nas tabelas,  $b_0$  representa o termo independente da equação e  $b_1$  representa o coeficiente da variável. Os termos  $b_1^2$  e  $b_1^3$  representam os coeficientes da variável elevada ao segundo e ao terceiro grau, respectivamente. A Figura 4.2 apresenta a comparação entre os dados experimentais e o modelo de regressão para ambos os polímeros testados a 260 °C.

Tabela 4.3. Parâmetros dos modelos de regressão para valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o polipropileno.

		Valor	Desvio Padrão	
240 °C	Coeficientes	$b_0$	3,1194	0,1329
		$b_1$	-0,1881	0,0916
		$b_1^2$	-0,0720	0,0210
	Equação	$3,12 (\pm 0,13) - 0,19 (\pm 0,09) * x - 0,07 (\pm 0,02) * x^2$		
	$r^2$	0,999		
260 °C	Coeficientes	$b_0$	3,2552	0,1170
		$b_1$	-0,3139	0,0814
		$b_1^2$	-0,0510	$< 10^{-5}$
	Equação	$3,25 (\pm 0,12) - 0,31 (\pm 0,08) * x - 0,05 (\pm 10^{-5}) * x^2$		
$r^2$	0,999			
280 °C	Coeficientes	$b_0$	3,3049	0,1329
		$b_1$	-0,3676	0,0940
		$b_1^2$	-0,0436	0,0210
	Equação	$3,30 (\pm 0,13) - 0,37 (\pm 0,09) * x - 0,04 (\pm 0,02) * x^2$		
	$r^2$	0,999		

Tabela 4.4. Parâmetros dos modelos de regressão para valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a poliamida 6.

		Valor	Desvio Padrão
240 °C	Coeficientes	b <sub>0</sub>	2,1196
		b <sub>1</sub>	0,4624
		b <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0,1428
	Equação	2,12 (± 0,10) + 0,46 (± 0,07) * x – 0,14 (± 10 <sup>-5</sup> )*x <sup>2</sup>	
	r <sup>2</sup>	0,999	
260 °C	Coeficientes	b <sub>0</sub>	4,6736
		b <sub>1</sub>	-2,5266
		b <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,8754
		b <sub>1</sub> <sup>3</sup>	-0,1096
	Equação	4,67 (± 0,7) – 2,53 (± 0,77) * x + 0,87 (± 0,28) * x <sup>2</sup> – 0,11 (± 0,04) * x <sup>3</sup>	
r <sup>2</sup>	0,999		
280 °C	Coeficientes	b <sub>0</sub>	1,8166
		b <sub>1</sub>	0,2452
		b <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0,0830
	Equação	1,82 (± 0,17) + 0,24 (± 0,12) * x – 0,08 (± 0,02) * x <sup>2</sup>	
	r <sup>2</sup>	0,99	

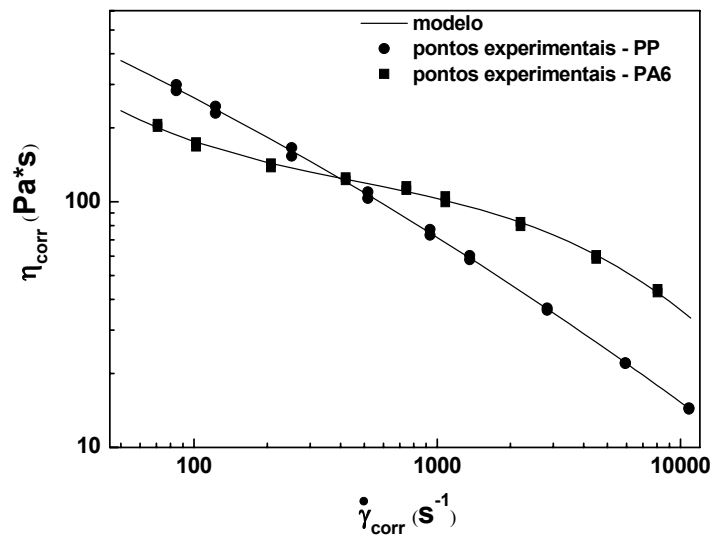


Figura 4.2. Comparação entre dados experimentais e calculados pelo modelo de regressão para polímeros processados em 260 °C.

A Figura 4.3 e a Tabela 4.5 apresentam, respectivamente, o resultado e os valores do cálculo da razão de viscosidades da fase dispersa e da matriz em função da taxa de cisalhamento e da temperatura para a faixa de 70 a 7000 s<sup>-1</sup>. A razão de viscosidades ( $p$ ) é dada pela Equação 4.3

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (4.3)$$

onde  $\eta_d$  e  $\eta_m$  correspondem à viscosidade da fase dispersa e da matriz, respectivamente, para uma mesma taxa de cisalhamento e temperatura.

Como a viscosidade do polipropileno variou muito pouco com a temperatura e a da PA6 teve o comportamento oposto, o aumento na temperatura produz uma diminuição no valor de  $p$  para um mesmo valor de taxa de cisalhamento. Apesar disso, Também se observa que os valores de razão de viscosidade se situaram entre 0,32 e 2,85, aproximadamente. Essa é uma faixa de valores que segundo a literatura [25] favorece a cominuição das partículas de fase dispersa, independentemente da taxa de cisalhamento.

Tabela 4.5. Valores de razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e temperatura.

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	240	260	280
70	0,911	0,633	0,322
100	1,042	0,663	0,38
200	1,325	0,788	0,517
400	1,635	1,005	0,691
700	1,896	1,253	0,863
1000	2,063	1,441	0,99
1200	2,147	1,545	1,055
1400	2,218	1,635	1,121
1700	2,305	1,751	1,203
2000	2,377	1,848	1,274
4000	2,659	2,217	1,614
7000	2,849	2,379	1,929

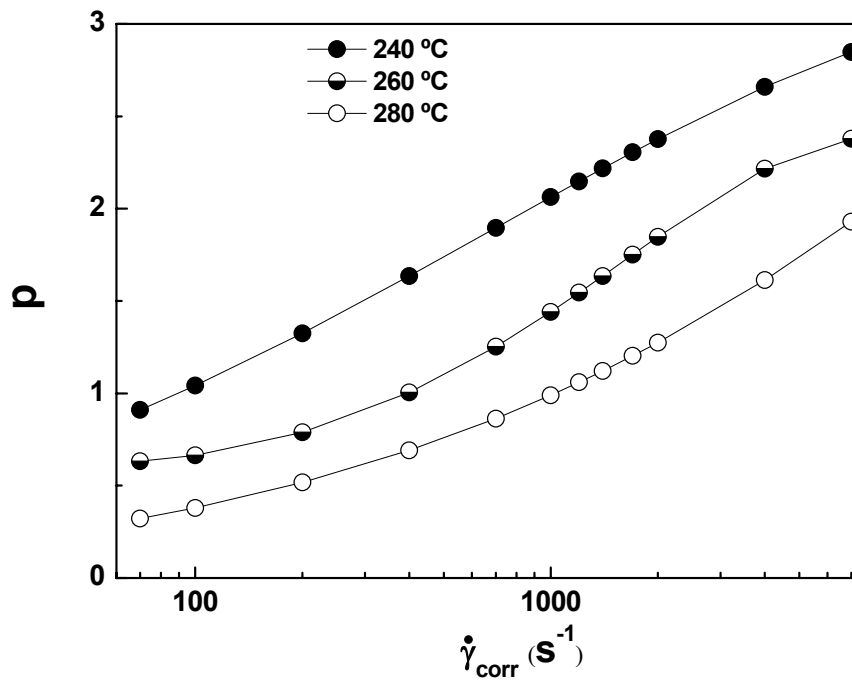


Figura 4.3. Razão de viscosidades entre fase dispersa e matriz.

### 4.1.3 Determinação da Densidade dos Materiais Poliméricos no Estado Fundido

A quantidade de material coletada para cada uma das situações é mostrada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Massa de material coletada na saída do capilar.

Temperatura (°C)	Massa coletada (g)					
	PA6			PP		
240	1,4525	1,4303	1,4218	1,0426	1,0490	1,0310
260	1,3721	1,3661	1,3934	1,0165	1,0282	1,0288
280	1,3315	1,3269	1,3311	1,0132	1,0055	1,0101

Para todas as condições de análise o volume é constante e igual a:

$$V_f = \frac{\pi \cdot D_B^2 \cdot h_d}{4} = 1,4251 \text{ cm}^3 \quad (4.4)$$

Assumindo-se que o volume de material deslocado pelo pistão é igual ao volume ocupado pelo material antes do deslocamento, a densidade dos polímeros fundidos é obtida pela divisão da massa retirada pelo capilar pelo volume. A Tabela 4.7 e a Figura 4.4 apresentam os resultados obtidos para as três temperaturas analisadas. Na figura, são graficados os valores médios com os respectivos desvios padrões.

Tabela 4.7. Valores de densidade obtidos para os polímeros fundidos.

Material	Temperatura (°C)	$\rho_f$ (g/ cm <sup>3</sup> )			$\rho_f$ média (g/ cm <sup>3</sup> )	DP (g/ cm <sup>3</sup> )
PA6	240	1,019	1,004	0,998	1,007	0,0111
	260	0,963	0,959	0,978	0,966	0,01
	280	0,934	0,931	0,934	0,933	0,0018
PP	240	0,732	0,736	0,723	0,730	0,0064
	260	0,713	0,721	0,722	0,719	0,0048
	280	0,711	0,705	0,709	0,708	0,0028

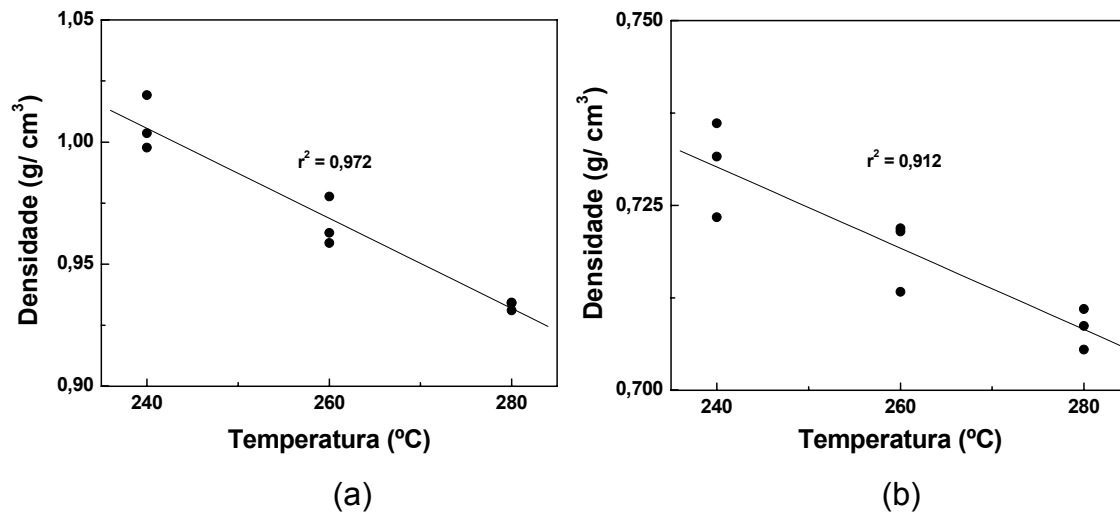


Figura 4.4. Valores de densidade para polímeros fundidos em várias temperaturas: a) poliamida 6; b) polipropileno.

Os pontos apresentam um bom ajuste para uma função linear. Em quantificações posteriores, serão utilizados apenas os valores médios.

#### 4.2 Calibração do Detector em Bancada

Esta sub-seção apresentará resultados obtidos pelo processo de calibração em bancada do detector ótico para verificação da sensibilidade do



detector com relação à variações de concentração e tamanho de partícula da fase dispersa.

#### 4.2.1 Verificação dos Parâmetros de Projeto no Sinal

O experimento desta etapa de calibração foi feito ligando-se todo o sistema de detecção em uma bancada e medindo-se a resistência da fotocélula em função das distâncias da fonte luminosa e da fotocélula ao centro da matriz. A análise da influência dessas variáveis foi avaliada pelo método de planejamento fatorial e essa metodologia permitiu a construção de um modelo empírico com sua respectiva superfície de resposta.

Os valores obtidos para cada condição são apresentados no Apêndice B. Para um total de 77 observações elaborou-se um modelo linear. A Tabela 4.8 apresenta os valores obtidos dos coeficientes das variáveis para a regressão linear, bem como os respectivos desvios padrões. O termo  $b_0$  é o coeficiente do termo independente e os termos  $b_1$  e  $b_2$  são os coeficientes relacionados à distância da lâmpada e da fotocélula ao centro da fenda da matriz, respectivamente. A Figura 4.5 apresenta a superfície de resposta construída a partir do modelo obtido e os respectivos pontos experimentais.

Tabela 4.8. Coeficientes das variáveis obtidos por regressão.

Coeficiente	Valor	Desvio Padrão	$r^2$ da regressão
$b_0$	-3,70	0,32	0,9932
$b_1$	0,0282	0,0001	
$b_2$	0,0263	0,0001	

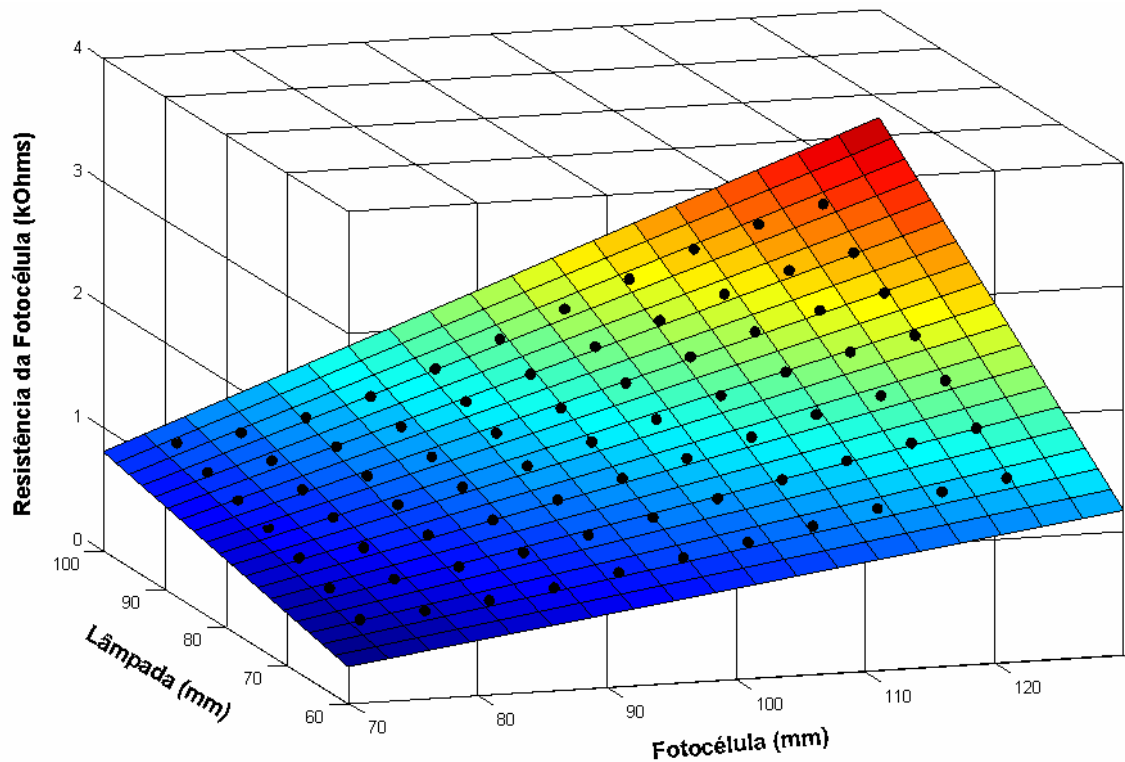


Figura 4.5. Superfície de resposta da resistência da fotocélula em função da distância de lâmpada e fotocélula do centro da fenda da matriz.

Os resultados mostram que as contribuições da distância da lâmpada e da fotocélula no valor da resistência da fotocélula são positivas, i. e., aumentando-se estas distâncias aumenta-se a resistência porque se diminui a luminosidade incidente na fotocélula. Também se observa que o valor em módulo de  $b_1$  é maior que  $b_2$ , o que significa que a variação da distância da lâmpada possui uma influência mais relevante no sinal da fotocélula.

#### 4.2.2 Assimetria da Intensidade Luminosa

Apesar da luz emitida pelo filamento de tungstênio chegar ao polímero fundido na matriz de forma difusa, devido à introdução de um vidro difusor na frente da lâmpada, verificou-se, durante alguns experimentos preliminares, que havia uma intensidade maior na região central do eixo de emissão e que a mesma decaía ao longo do raio até ficar muito pequena próximo à borda.

Desta forma, para se avaliar o grau de assimetria e desenvolver uma forma de corrigi-la utilizou-se a chapa furada, mostrada na Figura 3.5, na fenda da matriz, conforme descrito na metodologia. A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos, bem como os respectivos valores.

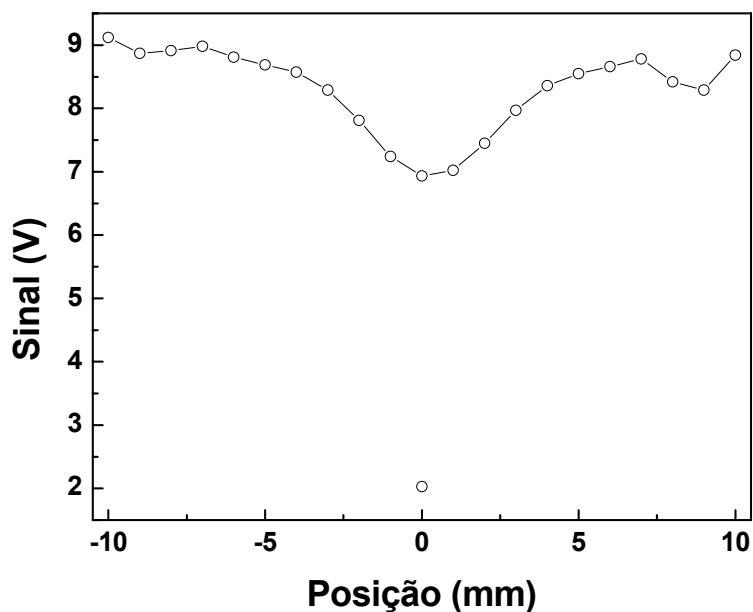


Figura 4.6. Teste de assimetria da intensidade luminosa.

A faixa de valores de voltagem do sinal medido é alta porque a luminosidade passa por um orifício de apenas 3 mm e com isso a intensidade registrada é baixa. Observa-se a partir da figura que a luminosidade no centro da região de emissão da luz é maior e a mesma diminui ao se aproximar das bordas. Neste trabalho se procurou homogeneizar esta intensidade luminosa através de filtro de compensação, que consistem em filmes de poli (tereftalato de etileno) com aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de espessura, nos quais se imprimiram discos concêntricos e coloridos em tons de cinza, de forma que o centro do disco fosse mais escuro, para reduzir a intensidade da radiação luminosa da região central do bulbo, tornando mais transparente quando se aproximasse da borda do disco.

O perfil de intensidade luminosa em função da posição do orifício foi ajustado para uma curva gaussiana. O filtro compensador foi elaborado de

forma que a intensidade na coloração seguisse o mesmo padrão da intensidade luminosa e esta variação na tonalidade de cinza segundo uma curva gaussiana foi feita através do aplicativo Coral Draw 10. A Figura 4.7 apresenta um exemplo de filtro compensador e a respectiva curva de variação na tonalidade com o raio.

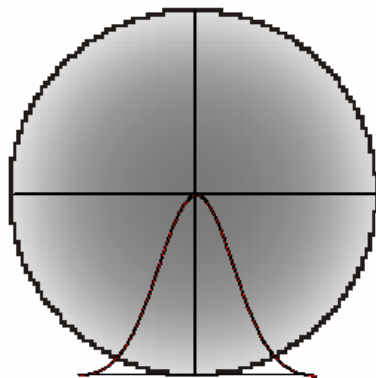


Figura 4.7. Perfil de variação de coloração para um filtro compensador.

Os filtros foram confeccionados de forma que nas bordas a cor fosse branca (i. e. 0% de preto) e no centro a concentração de cor preta fosse de 50, 75, 90 e 100%. Uma vez confeccionados, os filtros compensadores foram, um a um, colocados na frente da lâmpada e o ensaio para verificação na intensidade luminosa foi repetido. A Figura 4.8 apresenta os resultados obtidos com cada um dos filtros compensadores que foram confeccionados. Para comparação, a curva obtida sem filtro compensador também é mostrada no mesmo gráfico. Os pontos que se encontram fora das curvas representam os respectivos valores de linha de base para cada um dos filtros utilizados quando não se está usando a chapa furada para verificação da assimetria.

Pode-se observar a partir da figura que se escurecendo o tom de cinza a diferença entre o sinal referente ao centro da lâmpada e referente às bordas diminui, e com isso se infere que a assimetria também diminui. No entanto, quanto mais escuro o filtro, mais luz é bloqueada pelo mesmo, fazendo com que também ocorra um aumento no sinal de linha de base. Este evento faz

com que a escala total de medida ( $\Delta V = V_s - V_0$ ) diminua e com isso não se observe pequenas variações que possam ocorrer ao longo das medidas. Neste trabalho se optou por utilizar o filtro com 75% de cor preta no centro.

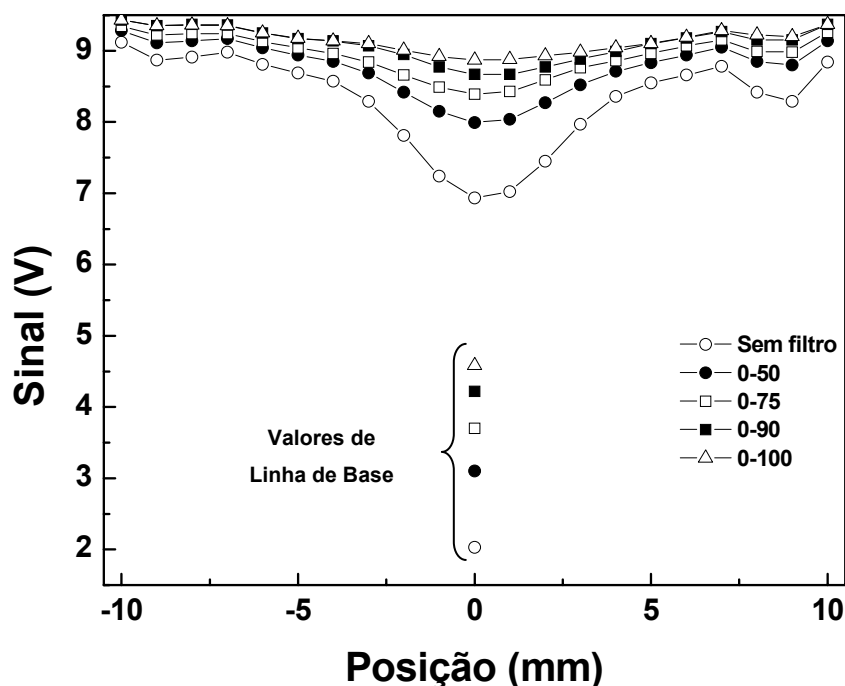


Figura 4.8. Variação na intensidade luminosa utilizando filtros compensadores com tonalidade da região central de 50, 75, 90 e 100% de cor preta.

#### 4.2.3 Análise do Tamanho e Concentração de Partícula em Suspensões Aquosas

##### 4.2.3.1 Análise da Distribuição do Tamanho de Partícula dos Padrões

Para a análise do efeito do tamanho e concentração de partícula no sinal do detector trabalhou-se com materiais cerâmicos que possuíssem distribuição de tamanho de partícula (DTP) o mais estreita possível, de forma a se verificar

a real influência de um único tamanho de partícula no sinal. Todavia, a maior parte dos materiais cerâmicos encontrados comercialmente possuíam a sua DTP larga por ser mais conveniente para várias aplicações. Dessa forma, os materiais disponíveis tiveram a sua DTP estreitada através de um processo de separação por sedimentação fracionada seguida de sifonagem, conforme metodologia descrita na seção de métodos. A Figura 4.9 apresenta um dos resultados obtidos para alumina, onde inicialmente se tem a DTP original do material, i. e., não estreitada, e depois a DTP na qual se procurou atingir uma máxima concentração de partículas com  $2,0 \mu\text{m}$  de diâmetro médio. A Figura 4.10 por sua vez apresenta as curvas de DTP já estreitadas para todos os materiais utilizados na calibração do sistema de medida.

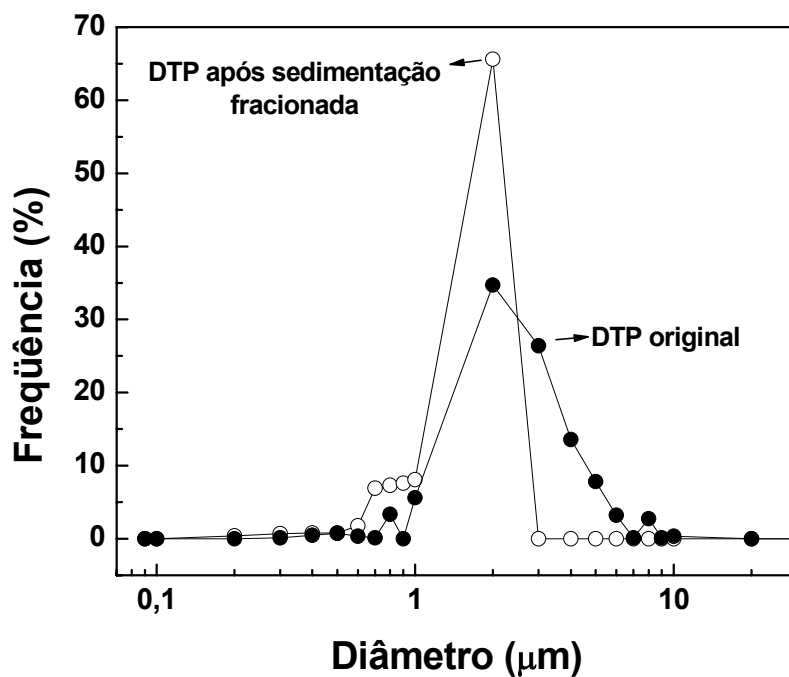


Figura 4.9. Curvas de distribuição de tamanho de partícula (DTP) original e após sedimentação fracionada.

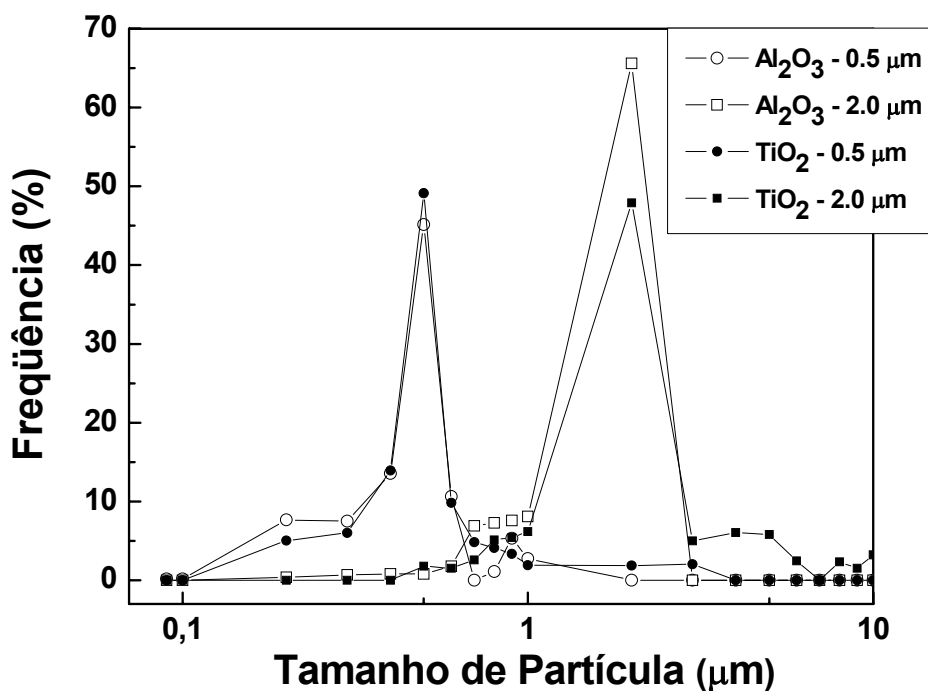


Figura 4.10. Curvas de distribuição de tamanho de partículas após fracionamento para materiais utilizados na calibração do detector.

Após a separação por sedimentação fracionada, as suspensões foram secas em um liofilizador para evitar que as partículas se aglomerassem. Esses materiais passaram a ser chamados neste texto de padrões de calibração, assumindo-se a hipótese de que eles são compostos por 100% de partículas com 2,0 e 0,5 μm.

#### 4.2.3.2 Tratamento do Sinal

Conforme descritos na seção 3.2.3.6 o sinal do detector na forma de milivoltagem foi normalizado a fim de deixar o sinal obtido de todos os experimentos em uma única escala. Desta maneira, tem-se o sinal em função de  $V_N$ , que é a voltagem do sinal normalizada. Uma vez que a relação entre o

fator de atenuação e  $V_N$  pode ser dada por  $T = 1 - V_N$ , a Equação 2.27 pode ser escrita segundo a Equação 4.5:

$$T = 1 - V_N = \exp\left(-\frac{6 \phi_D C_s t}{\pi D^3}\right) \quad (4.5)$$

Tomando-se o logaritmo decimal de ambos os lados tem-se a Equação 4.6:

$$\log(1 - V_N) = -\frac{6 \phi_D C_{\text{ext}} t}{2,3026 \cdot \pi D^3} \Rightarrow \log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \frac{2,6057 \cdot \phi_D C_{\text{ext}} t}{\pi D^3} \quad (4.6)$$

sendo o fator 2,3026 oriundo da mudança de base logarítmica, de neperiana para decimal. Conforme descrito anteriormente, o termo  $\phi_D$  indica a fração volumétrica das partículas de diâmetro médio  $D$ . Não obstante, como as intensidades do sinal são obtidas em função da concentração comum, a Equação 4.7 mostra a relação existente entre esta e a fração volumétrica, para dispersões diluídas.

$$\phi_D = \frac{w_D}{\rho_D} \quad (4.7)$$

onde  $w$  e  $\rho$  são respectivamente a concentração comum e a densidade de uma partícula de diâmetro  $D$ . Portanto, substituindo 4.7 em 4.6 tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \frac{6 \cdot w \cdot C_{\text{ext}} \cdot t}{2,3026 \cdot \pi \cdot \rho \cdot D^3} = \frac{2,6057 \cdot w \cdot C_{\text{ext}} \cdot t}{\pi \cdot \rho \cdot D^3} \quad (4.8)$$



A Equação 4.8 apresenta a relação entre o sinal do detector e parâmetros da dispersão ( $w$ ,  $\rho$ ,  $D$  e  $C_{ext}$ ). Para manter a similaridade entre as unidades e representá-las segundo o sistema internacional, a concentração ( $w$ ) foi apresentada em  $\text{kg/ m}^3$ , a densidade ( $\rho$ ) em  $\text{kg/ m}^3$  e o diâmetro e o caminho ótico foram apresentados em m; como consequência, a seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ) é dado em  $\text{m}^2$ .

#### 4.2.3.3 Influência da Concentração e do Tamanho de Partícula no Sinal do Detector

Inicialmente, se fez uma experiência para verificar a influência da concentração da fase dispersa. A Figura 4.11 mostra os resultados obtidos para cada um dos padrões de calibração utilizados.

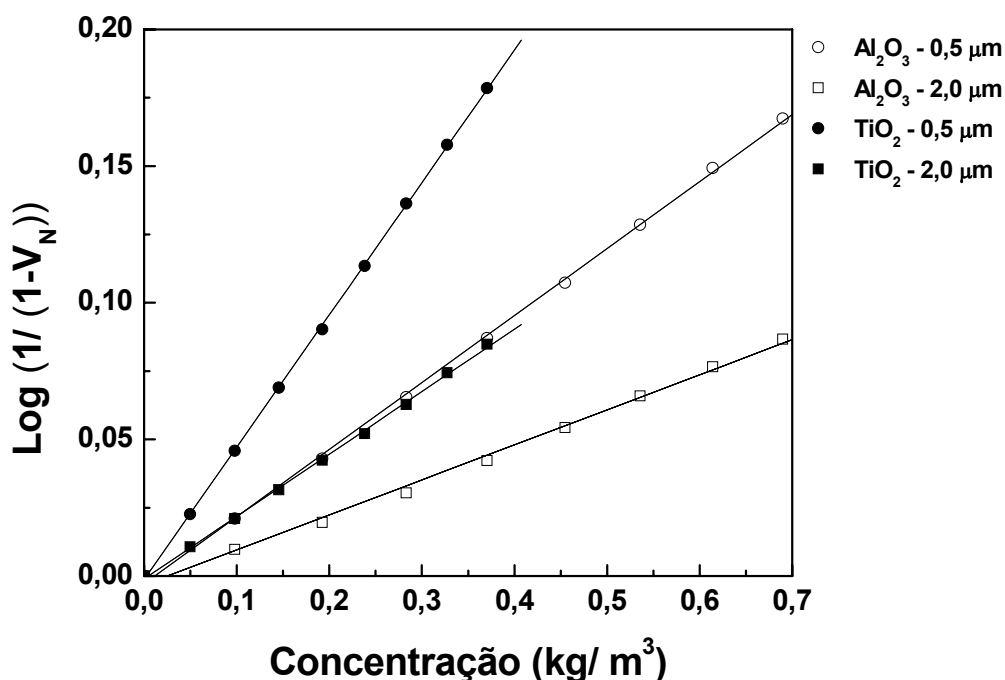


Figura 4.11. Sinal normalizado do detector em função da concentração, tipo e tamanho de partícula.

Os resultados mostram a variação do sinal em função da concentração para cada um dos padrões de calibração. O aumento na concentração de fase dispersa aumenta a intensidade do sinal do detector, uma vez que o número de partículas espalhadoras no meio aumenta. Para uma mesma concentração, a redução no tamanho de partícula também aumenta a intensidade do sinal, já que partículas menores possuem maior área superficial e, portanto, maior probabilidade de interagir com a luz.

A seguir, verificou-se a influência do diâmetro médio de partícula de fase dispersa. Ambos os padrões de alumina (0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$ ) foram utilizados para se fazer uma solução concentrada de 16,667 g/l de cada um. Parte de cada uma das soluções concentradas foram adicionadas no sistema de circulação de água, segundo as proporções complementares de 0, 25, 50, 75 e 100%, fazendo com que a concentração final depois da adição fosse igual a 0,333 g/l. Desta forma, buscou-se produzir um tamanho de partícula ponderal médio de acordo com cada proporção adicionada (Tabela 4.9). A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos para a mistura de ambos os padrões de alumina.

Tabela 4.9. Tamanho de partícula ponderal médio em função das concentrações de padrões de alumina adicionados.

<b>Concentração de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> de 0,5 <math>\mu\text{m}</math> (%)</b>	<b>Concentração de <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> de 2,0 <math>\mu\text{m}</math> (%)</b>	<b>Tamanho de partícula ponderal médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
100	0	0,5
75	25	0,875
50	50	1,25
25	75	1,625
0	100	2,0

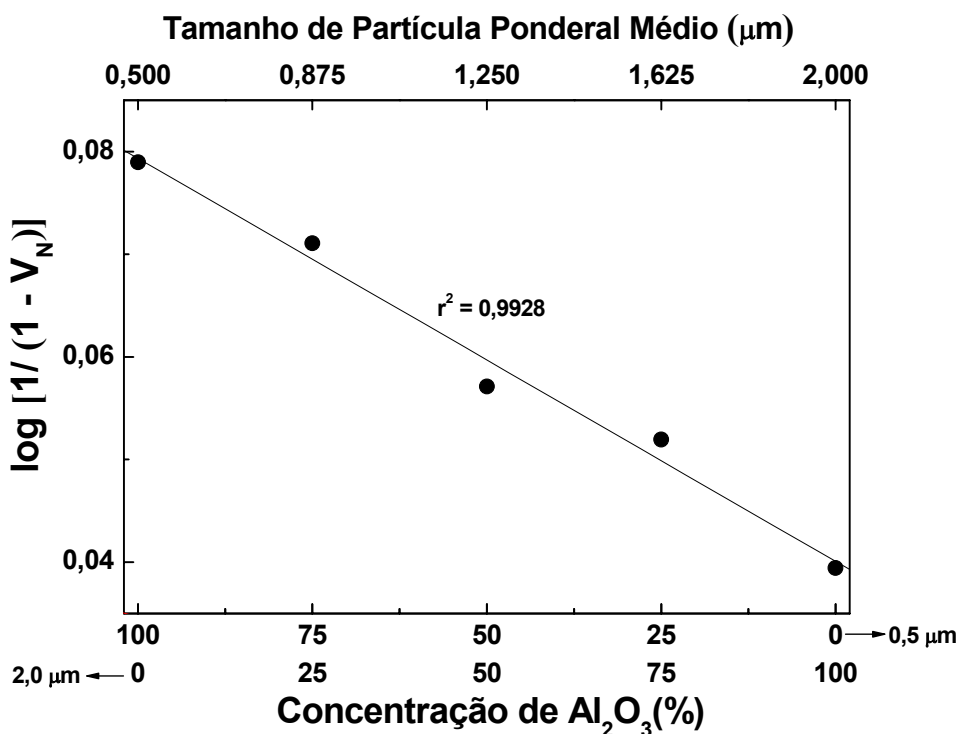


Figura 4.12. Influência do tamanho de partícula no sinal normalizado do detector.

Os resultados mostram uma relação linear entre  $\log [1/(1 - V_N)]$  e o tamanho médio ponderal de partícula. Os resultados também evidenciam uma consequência da Equação 4.8: quanto maior o diâmetro médio da partícula menor é o espalhamento da luz e, portanto, menor a intensidade do sinal normalizado.

Um terceiro experimento foi realizado para verificar a influência de materiais de natureza química diferente no sinal normalizado do detector. Para tanto, utilizaram-se os padrões de alumina e titânia de 0,5 μm de diâmetro, para fazer uma solução concentrada de 16,667 g/l de cada um. Novamente, uma parte de cada uma das suspensões concentradas foram adicionadas no sistema de circulação de água, segundo as proporções complementares de 0, 25, 50, 75 e 100%, perfazendo uma concentração final no béquer de 0,333 g/l. A Figura 4.13 apresenta os resultados obtidos para a mistura dos padrões de alumina e titânia.

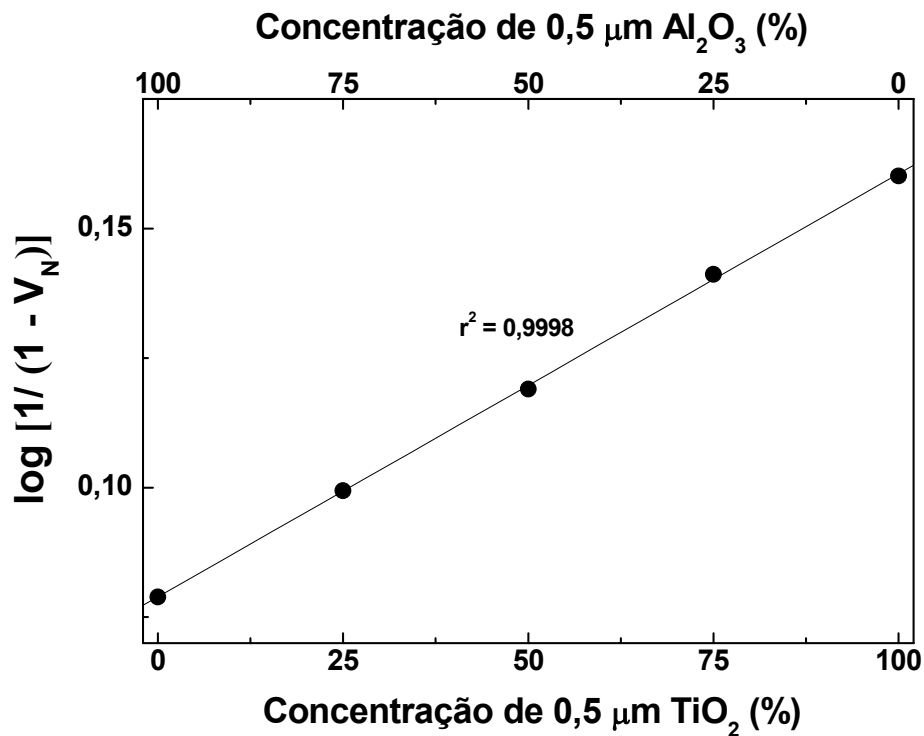


Figura 4.13. Influência da concentração de materiais de diferente natureza química no sinal normalizado do detector.

Observa-se uma relação de linearidade entre o sinal e as concentrações de alumina e titânia, o que indica uma regra de aditividade entre o comportamento dos dois materiais.

#### 4.2.3.4 Cálculo da seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ )

Os resultados obtidos até o momento estão de acordo com a Equação 4.8, onde a intensidade do sinal é proporcional ao aumento da concentração e ao inverso do diâmetro. Esta equação também permite calcular o valor da seção transversal de espalhamento, parâmetro este relacionado com a probabilidade de interação da radiação eletromagnética com a matéria. A

seção transversal de extinção pode ser calculada a partir dos gráficos de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  em função da concentração (Figura 4.11) e em função do tamanho de partícula (Figura 4.12). O gráfico de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  em função de  $w$  (Figura 4.11) produz retas cuja inclinação ( $b$ ) é função do valor de  $C_{ext}$ , de acordo com a Equação 4.9.

$$b = \frac{2,6057 \cdot t \cdot C_{ext}}{\pi \cdot \rho \cdot D^3} \quad (4.9)$$

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros calculados para uma regressão linear feita para cada um dos materiais. O valor de  $C_{ext}$  foi calculado de acordo com a Equação 4.9. Nesta mesma equação o valor de  $t$ , correspondente à espessura da fenda da matriz e, portanto, ao caminho ótico, é constante e igual a 0,0015 m. Os valores da densidade para alumina e titânia são, respectivamente, 3990 e 4250 kg/ m<sup>3</sup>.

Tabela 4.10. Parâmetros calculados a partir da regressão.

Padrão	Equação de Ajuste		
	$( \log \left( \frac{1}{1 - V_N} \right) = y = a + b \cdot w )$	$r^2$	$C_{ext}$ calculada (m <sup>2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5 μm	$y = 0,00642 - 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot w$	0,9997	$9,83 \cdot 10^{-14}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,0 μm	$y = 0,00759 - 2,95 \cdot 10^{-7} \cdot w$	0,998	$3,29 \cdot 10^{-12}$
TiO <sub>2</sub> 0,5 μm	$y = 0,00299 - 1,11 \cdot 10^{-6} \cdot w$	0,9999	$2,07 \cdot 10^{-13}$
TiO <sub>2</sub> 2,0 μm	$y = 0,00239 - 5,25 \cdot 10^{-7} \cdot w$	0,9995	$6,24 \cdot 10^{-12}$

Os valores calculados mostram que, independentemente do tamanho da partícula, o dióxido de titânio apresenta  $C_{\text{ext}}$  maior do que o óxido de alumínio e isso explica porque o sinal normalizado do detector referente à titânia é mais intenso quando comparado com a alumina, para um mesmo tamanho de partícula. Outra consideração a ser feita é que a seção transversal de extinção é uma variável dependente dos índices de refração do meio e da partícula, do tamanho e da razão de aspecto da partícula e do comprimento de onda da radiação eletromagnética que interage com o meio espalhador. Para os cálculos feitos assumiu-se que as partículas são esféricas e, portanto, sua razão de aspecto é igual a 1.

O valor de  $C_{\text{ext}}$  também pode ser calculado pelo gráfico de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  em função de  $w$  (Figura 4.12). De acordo com o tratamento apresentado por Jalava [98], para um conjunto de partículas de mesmo diâmetro e na ausência de espalhamento múltiplo, i. e., solução diluída, o fator de atenuação é dado por:

$$T = \exp \left[ -N(q, a) \cdot C_{\text{ext}} \left( q, \frac{a \cdot n_m}{\lambda}, \frac{n_p}{n_m} \right) \cdot t \right] \quad (4.10)$$

onde  $q$  é a razão entre o comprimento e a largura da partícula (razão de aspecto),  $a$  é a largura da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $n_m$  é o índice de refração do meio e  $n_p$  é o índice de refração da partícula. Para uma mistura de partículas de tamanhos variados tem-se:

$$T = \exp \left[ -t \cdot N_{(\text{tot})} \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty f(q, a) \cdot C_{\text{ext}} \left( q, \frac{a \cdot n_m}{\lambda}, \frac{n_p}{n_m} \right) \cdot dq \cdot da \right] \quad (4.11)$$

ou de uma forma discretizada:

$$T = \exp \left[ -t \cdot N_{(\text{tot})} \cdot \sum_{j=1}^{N_q} \sum_{k=1}^{N_a} f(q, a) \cdot C_{\text{ext}} \left( q, \frac{a \cdot n_m}{\lambda}, \frac{n_{p,i}}{n_m} \right) \right], \quad i = 1, 2, \dots, n_\lambda, \quad (4.12)$$

onde  $f(q, a)$  é a razão entre  $N(q, a)$ , que é o número de partículas com razão de aspecto  $q$  e largura  $a$ , e o número total de partículas no meio,  $N_{\text{tot}}$ , e representa a fração numérica de partículas.  $N_q$  e  $N_a$  são, respectivamente, o número de partículas de razão de aspecto  $q$  e o número de partículas com largura  $a$ , e  $n_\lambda$  o número de comprimentos de onda que incidem na amostra.

Neste caso se assumiu partícula esférica e com isso a razão de aspecto se iguala a 1. Além disso, assume-se que incide um único comprimento de onda, o qual é igual ao valor médio de todos que incidem no sistema. Levando estas hipóteses em consideração e aplicando as informações contidas nas Equação 4.5 a 4.8, a Equação 4.12 se torna:

$$\log \left( \frac{1}{1 - V_N} \right) = \frac{6 \cdot t}{\pi \cdot \rho} \cdot \sum \frac{w_i \cdot C_{\text{ext}(i)}}{D_i^3} \quad (4.13)$$

ou para o caso específico da mistura de padrões de alumina com 0,5 e 2,0  $\mu\text{m}$  tem-se:

$$\log \left( \frac{1}{1 - V_N} \right) = \frac{6 \cdot t}{\pi \cdot \rho} \cdot \left( \frac{w_{0,5} \cdot C_{\text{ext}(0,5)}}{D_{0,5}^3} + \frac{w_{2,0} \cdot C_{\text{ext}(2,0)}}{D_{2,0}^3} \right) \quad (4.14)$$

A observação da Equação 4.14 mostra que os únicos termos desconhecidos são as seções transversais de extinção de ambas as partículas. Substituindo os valores conhecidos nesta equação, os valores de  $C_{\text{ext}}$  podem ser calculados através de um sistema de equações. A Tabela 4.11 apresenta os valores calculados através do gráfico da intensidade do sinal em função da variação do tamanho e compara os valores com aqueles obtidos através do gráfico em função da concentração.

Tabela 4.11. Valores de  $C_{ext}$  calculados através dos gráficos de intensidade do sinal em função da concentração e do tamanho de partícula.

<b>Padrão de calibração</b>	<b><math>C_{ext}</math> calculado pelo gráfico da concentração</b>	<b><math>C_{ext}</math> calculado pelo gráfico do tamanho de partícula</b>	<b>Desvio (%)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5 μm	9,83.10 <sup>-14</sup>	9,54.10 <sup>-14</sup>	3,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,0 μm	3,29.10 <sup>-12</sup>	3,08.10 <sup>-12</sup>	6,62

Os dados apresentados mostram que a diferença entre os valores calculados por ambas as técnicas é muito pequeno e por isso estes métodos podem ser considerados análogos. As diferenças nos valores foram atribuídas a arredondamentos numéricos e erros experimentais.

Neste trabalho assumiu-se que as misturas entre ambos os padrões proporcionava uma dispersão com um tamanho médio ponderado pelas proporções entre ambos. Desta forma, uma vez que se conhece o sinal do detector para cada um destes tamanhos médios, é possível calcular o valor de  $C_{ext}$  para um deles. A Tabela 4.12 e a Figura 4.14 apresentam os valores e a relação existente entre a seção transversal de extinção e o tamanho de partícula.

Tabela 4.12. Seção transversal de extinção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função do diâmetro médio ponderal de partícula.

<b>Diâmetro Médio de Partícula (μm)</b>	<b><math>C_{ext}</math> (m<sup>2</sup>)</b>
0,5	9,54.10 <sup>-14</sup>
0,875	4,48.10 <sup>-13</sup>
1,25	1,12.10 <sup>-12</sup>
1,625	2,06.10 <sup>-12</sup>
2,0	3,08.10 <sup>-12</sup>



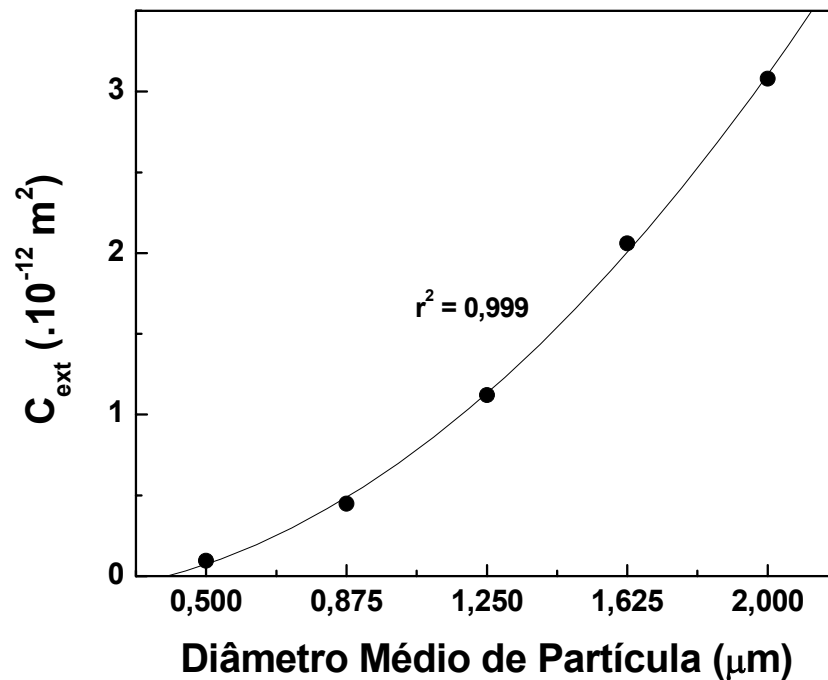


Figura 4.14. Relação entre  $C_{\text{ext}}$  e o diâmetro médio de partícula para alumina.

A Figura 4.14 apresenta a relação entre  $C_{\text{ext}}$  e o diâmetro médio de partícula para índices de refração e comprimentos de onda de radiação incidente constantes. A curva de ajuste corresponde a uma regressão para um polinômio do segundo grau, com coeficiente de correlação igual a 0,999.

A relação de aditividade se mostrou satisfatória para o caso de uma mistura de partículas de tamanhos diferentes e com mesma densidade e índice de refração. A Figura 4.13, que apresenta os resultados obtidos para uma mistura de materiais com mesmo tamanho de partícula e diferentes densidade e índice de refração, mostra que existe uma relação de aditividade. Desta forma, uma vez que se calculou os valores de  $C_{\text{ext}}$  para a alumina e titânia com  $0,5 \mu\text{m}$  pode-se calcular o valor de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  utilizando a relação mostrada na Equação 4.11. Desta forma, esta equação se torna, para uma adaptação ao presente caso:

$$\log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \frac{6 \cdot t}{\pi \cdot D^3} \cdot \sum \frac{w_i \cdot C_{\text{ext}(i)}}{\rho_i} \quad (4.15)$$

ou para o caso específico da mistura de padrões de alumina e titânia com 0,5  $\mu\text{m}$ , tem-se:

$$\log\left(\frac{1}{1-V_N}\right) = \frac{6 \cdot t}{\pi \cdot D^3} \cdot \left( \frac{w_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{ext}}(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{w_{\text{TiO}_2} \cdot C_{\text{ext}}(\text{TiO}_2)}{\rho_{\text{TiO}_2}} \right) \quad (4.16)$$

As Equação 4.15 e 4.16 são semelhantes às Equação 4.13 e 4.14, respectivamente, apenas alternando as posições de D e  $\rho$ . A Figura 4.15 apresenta a correlação existente entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles calculados pela Equação 4.16.

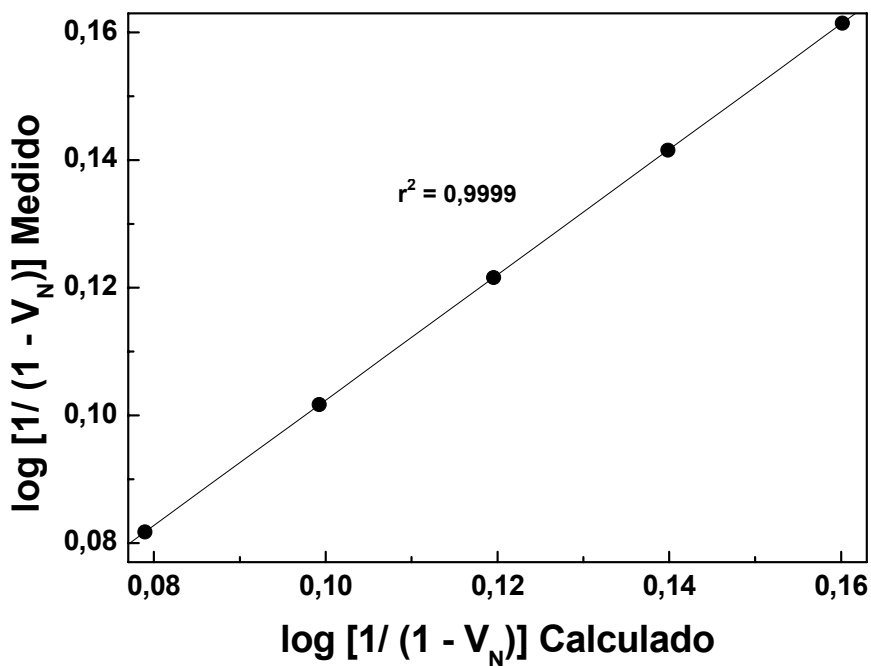


Figura 4.15. Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e calculados pela Equação 4.16 para uma mistura de padrões de alumina e titânia de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Os resultados mostrados até o momento usando-se suspensões aquosas com padrões de calibração mostram uma boa correlação entre os dados experimentais e o equacionamento válido para o estudo de um sistema

diluído. Os resultados também evidenciam a precisão do detector ótico para a determinação de parâmetros característicos da fase dispersa, como o tamanho, a concentração e a seção transversal de extinção. Isso se estende para dispersões na qual existe uma mistura de partículas, quer seja de tamanhos ou densidades diferentes.

As suspensões utilizadas para calibrar o detector são caracterizadas pelo fato de apresentar partículas cerâmicas indeformáveis. Entretanto, para se aplicar o equacionamento proposto para um sistema com partículas deformáveis, como é o caso das blendas poliméricas, assume-se que existe um comportamento médio relativo ao diâmetro equivalente para uma partícula esférica.

### **4.3 Inferências In-line durante a Extrusão**

Esta sub-seção apresenta os resultados referentes às medições feitas durante o processo de extrusão para a verificação da relação existente entre o sinal do detector e os parâmetros morfológicos de uma mistura de polipropileno e poliamida 6.

#### **4.3.1 Influência do Peso de Traçador**

Medidas foram realizadas com o intuito de se verificar a influência do peso do traçador na obtenção de curvas de distribuição de tempos de residência (DTR). A literatura relata que durante o processo de extrusão um aumento na taxa de alimentação desloca a curva de DTR para tempos menores e simultaneamente provoca seu estreitamento [52]. Buscou-se, então, verificar quão sensível é o deslocamento da curva de DTR devido à variação no peso de pulso adicionado, realizando dois experimentos.

A Figura 4.16 apresenta curvas de DTR para pulsos de massa total e variável igual a 1, 8 e 20 gramas. Nesta figura a altura dos picos é a mesma porque a massa de PA6 utilizada foi a mesma (0,6 g) e os resultados mostram um deslocamento esperado para tempos de residência mais curtos com o aumento do peso de pulso. A Figura 4.17 apresenta os valores do tempo inicial ( $t_i$ ), de pico ( $t_p$ ), e médio ( $t_n$ ) em função do peso de pulso adicionado para a condição de peso de pulso variável. Nestas condições foram utilizadas quantidades de PA6 igual a 0,2; 0,4 e 0,6 g. Observa-se que existe uma redução no tempo inicial, médio e de pico, chegando a variações de até 80 s entre as amostras.

Para compensar este efeito buscou-se a adição de pulsos com pesos constantes e igual a 20 g, com quantidades de PA6 igual a 0,2; 0,4 e 0,6 g e o restante completado com PP de fluxo. Os resultados são mostrados na Figura 4.18.

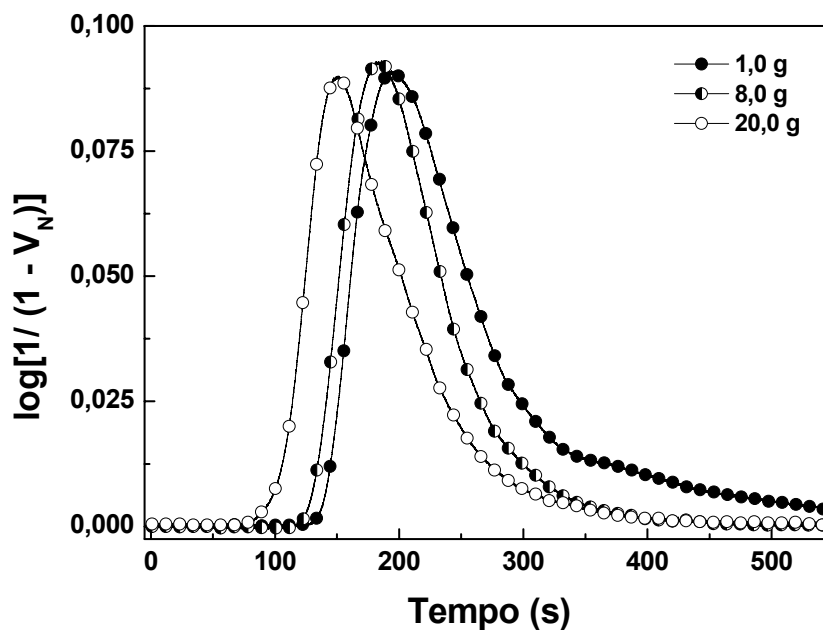


Figura 4.16. Curvas de DTR com peso de pulso variável.

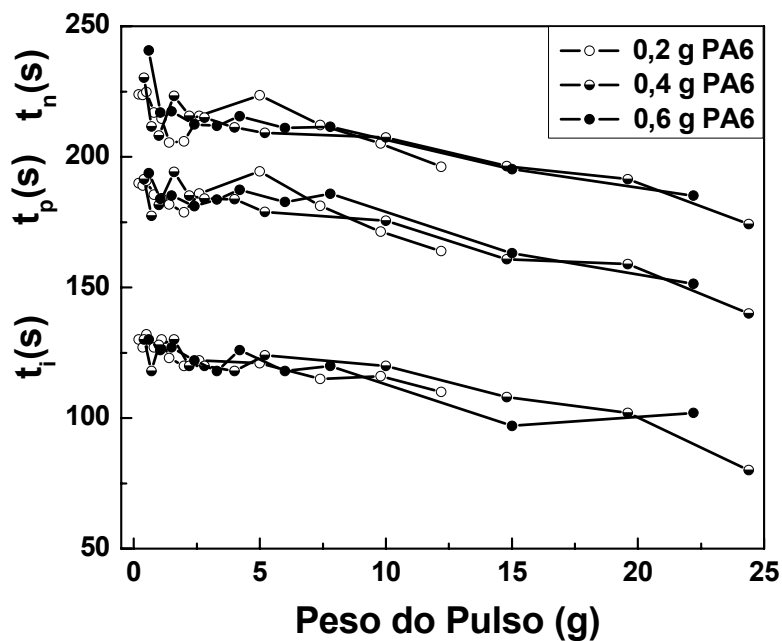


Figura 4.17. Tempo inicial, de pico e médio em função do peso total variável de pulso.

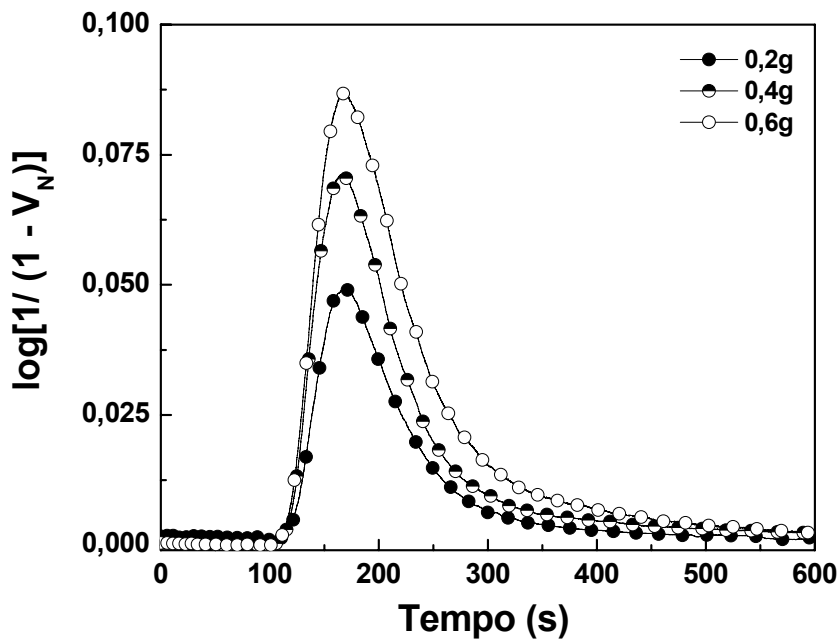


Figura 4.18. Curvas de DTR com peso de pulso constante.

Apesar de reduzir consideravelmente o deslocamento da curva de DTR ao se usar um pulso com peso total constante, foi verificado outro problema. Quanto maior o peso total do pulso, maior a probabilidade de se ter uma curva

de DTR multimodal (i. e., com mais de um pico). Isso se justifica pelo fato de se ter uma grande quantidade de grânulos de polímeros e a probabilidade da dispersão dos grânulos do marcador ser larga é maior. Por conta disso, neste trabalho optou-se por utilizar em todos os experimentos peso total de pulso constante não superior a 5,0 gramas.

#### **4.3.2 Análise da Influência de Tamanho e Concentração de Partícula no Modo Transiente**

As análises em modo transiente são realizadas através da técnica da adição de um pulso, que é constituído por uma pequena quantidade de traçador, no polímero de fluxo. O modo transiente é caracterizado pela variação da concentração da segunda fase dispersa (pulso) com relação ao tempo. Deste modo, tem-se uma distribuição de concentração do traçador, que no presente trabalho, por se utilizar uma extrusora dupla rosca para o processamento, segue uma curva de distribuição de tempos de residência dentro da extrusora [9].

A quantidade de material existente no pulso deve ser suficiente para promover uma variação considerável na linha de base do detector, reduzindo com isso erros de medida e cálculo. Para isso, é necessário também que a fase dispersa extinga parte da radiação incidente no meio e, portanto, deve existir uma diferença de índice de refração entre a fase matriz e a dispersa. A literatura relata os valores de índice de refração do PP e PA6 que são, respectivamente, 1,50 e 1,53 [99], para o estado sólido. Visualmente também foi possível verificar, durante a extrusão, que esta diferença é suficiente para espalhar a luz, pois a matriz de PP transparente se torna translúcida quando o pulso de PA6 passa pelo detector.

Nos experimentos realizados em fluxo transiente utilizou-se pulsos com peso total e constante de 5 g para evitar dispersões muito acentuadas nas curvas de DTR. No caso específico do presente trabalho, nestas condições,

comparativamente com os experimentos realizados em bancada, a matriz é o polipropileno fundido e a fase dispersa é constituída por poliamida 6. A variação na concentração da fase dispersa de PA6 foi obtida aumentando-se o peso no pulso, completando-se com grânulos de PP de fluxo para atingir o peso total de 5 g.

Para se verificar a influência da variação de tamanho de partícula foi adicionado juntamente com a PA6 uma quantidade de copolímero, no presente caso, o polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA). É conhecido da literatura que a adição de um copolímero que possua propriedade compatibilizante a um sistema incompatível modifica as propriedades de interface e afeta a razão de viscosidade devido à variação na massa molar das cadeias poliméricas [86]. Uma das conseqüências disso é um refinamento da microestrutura, ou seja, uma diminuição no tamanho de partícula dispersa [86, 90]. O PP-g-AA foi escolhido por possuir maior concentração normal de grupos reativos do que o PP-g-MA (cerca de 13 vezes). Desta forma, é possível adicionar altas concentrações de grupos reativos com baixo peso de copolímero, necessário quando o peso total de pulso deva ser mantido baixo em 5 g para evitar curvas de DTR multimodais.

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos de sinal normalizado do detector em função da quantidade de PA6 adicionada, mantida fixa a razão  $[AA]/ [NH_2]$  em 0. Os dados foram obtidos em triplicata. Observa-se que o aumento na concentração de PA6 aumenta a intensidade do sinal normalizado do detector. De acordo com o que foi estabelecido pela Equação 4.8, o aumento na concentração de fase dispersa aumenta a quantidade de radiação que é absorvida e/ ou espalhada, diminuindo a intensidade de radiação transmitida e aumentando a intensidade no sinal do detector.

A Figura 4.20 apresenta os resultados obtidos de sinal normalizado do detector em função da razão  $[AA]/ [NH_2]$ , para uma quantidade de PA6 fixa e igual a 0,8 g. Nesse caso, os dados também foram obtidos em triplicata. A Equação 4.8 também sugere que a atenuação do meio é maior quanto menor é o tamanho da fase dispersa. Em um primeiro momento, se verifica que quanto maior a razão  $[AA]/ [NH_2]$ , i. e., a concentração de PP-g-AA, para uma

quantidade fixa de PA6 adicionada, mais intenso o sinal do detector, o que leva a uma inferência, porém não conclusiva, de que o tamanho de partícula diminui com o aumento na concentração de copolímero no pulso.

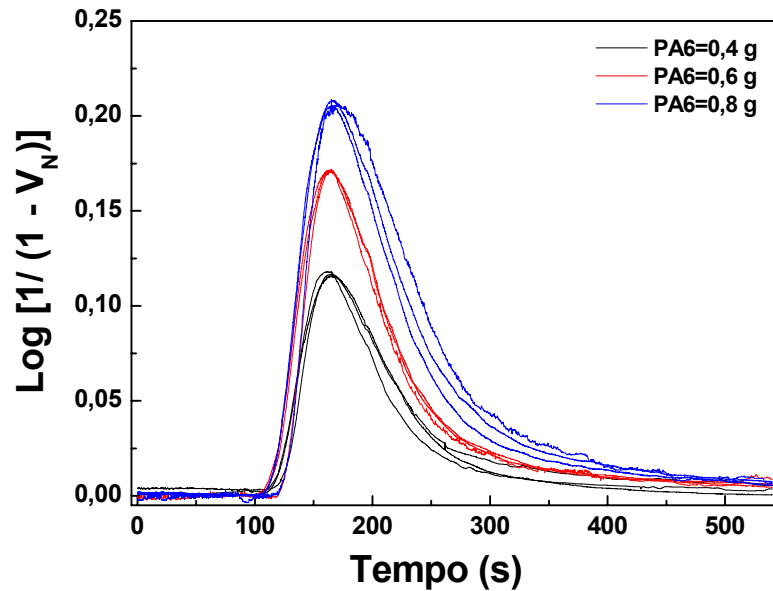


Figura 4.19. Curvas de DTR obtidas em função da quantidade de poliamida 6 adicionada, para relação  $[AA]/[NH_2]$  constante e igual a 0.

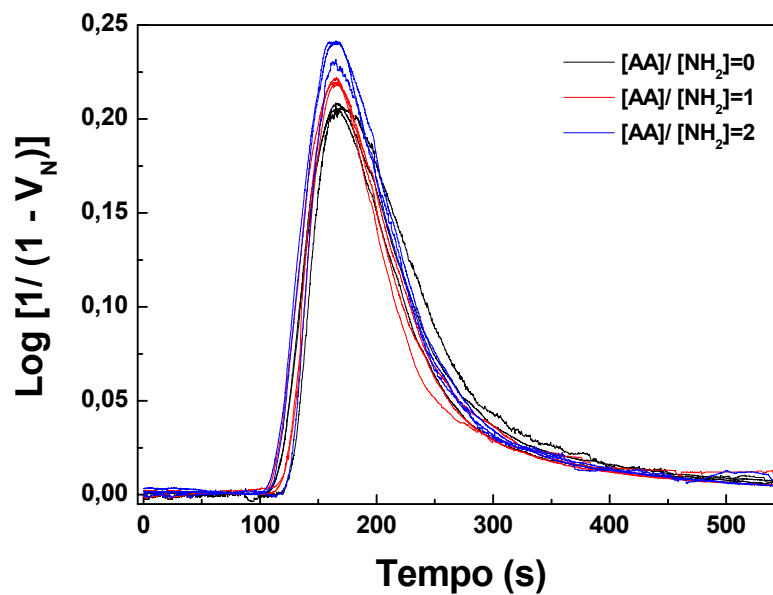


Figura 4.20. Curvas de DTR obtidas em função da relação  $[AA]/[NH_2]$ , para quantidade de poliamida 6 constante e igual a 0,8 g.



A Figura 4.21 apresenta os resultados de voltagem máxima normalizada ( $V_N^{\text{máx}}$ ) em função da quantidade de poliamida 6 e de copolímero adicionados, de todos os experimentos obtidos. Como os experimentos foram feitos em triplicata, se apresentam no gráfico todos os pontos obtidos.

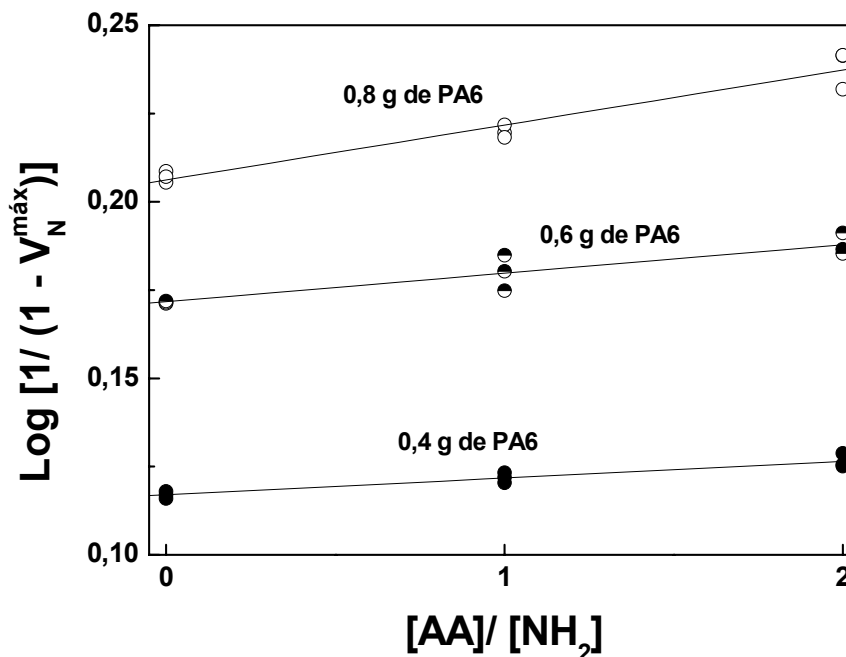


Figura 4.21. Valores de voltagem máxima normalizada em função da quantidade de PA6 e de copolímero adicionados.

Os resultados obtidos mostram uma tendência geral de aumento na intensidade do sinal do detector com o aumento na concentração de PA6 e da relação  $[AA]/ [NH_2]$  para toda a faixa de valores utilizados. Os resultados também mostraram que, apesar do detector se mostrar sensível às variações tanto na concentração de poliamida 6 quanto na de PP-g-AA, para a faixa de valores estudada, a taxa de variação do sinal é maior para a variação na concentração de PA6 do que para a de copolímero. Isso não significa necessariamente que o detector é mais sensível à concentração do que ao tamanho de fase dispersa, pois a variação no tamanho de partícula pode ter sido pequeno. Neste ponto, é necessário a obtenção do diâmetro médio de partícula através de outro método que seja absoluto.

#### *4.3.2.1 Quantificação do Diâmetro Médio de Partícula por Microscopia Eletrônica de Varredura*

Na seção anterior verificou-se uma relação direta entre a concentração de poliamida 6 e o sinal do detector: para todos os valores de concentração utilizados eles se mostraram diretamente proporcional. No entanto, a correlação entre o sinal do detector e tamanho de partícula não se mostrou tão evidente quanto o caso anterior. Buscou-se variar o tamanho da fase dispersa através da variação na concentração de copolímero adicionada no pulso. Sendo assim, procedeu-se a verificação do tamanho de partícula em função da quantidade de PP-g-AA adicionada para depois fazer uma correlação com o sinal normalizado do detector.

As amostras foram coletadas e preparadas conforme descrito na seção 3.2.6.2. Todas as imagens foram obtidas com 3000 vezes de aumento. A Figura 4.22-a apresenta um exemplo de micrografia obtida referente a análise de uma amostra de peso de PA6 igual a 0,8 g e razão [AA]/ [NH<sub>2</sub>] igual a 0. A morfologia é composta por uma matriz contínua (polipropileno) e por pequenos orifícios, referentes ao local onde existia a fase de PA6 que foi extraída com ácido fórmico. No Apêndice C se encontram outras micrografias obtidas neste trabalho.

Para se aumentar a eficiência na quantificação do diâmetro médio pelo programa de análise de imagens (Image Pró-Plus 4.5) é necessário que haja um contraste grande entre as duas fases, i. e., matriz e dispersa. Ao se analisar diretamente a micrografia tal como obtida, o programa foi incapaz de separar com precisão ambas as fases devido ao baixo contraste existente. Dessa forma, as imagens foram tratadas para aumentar o contraste entre ambas.

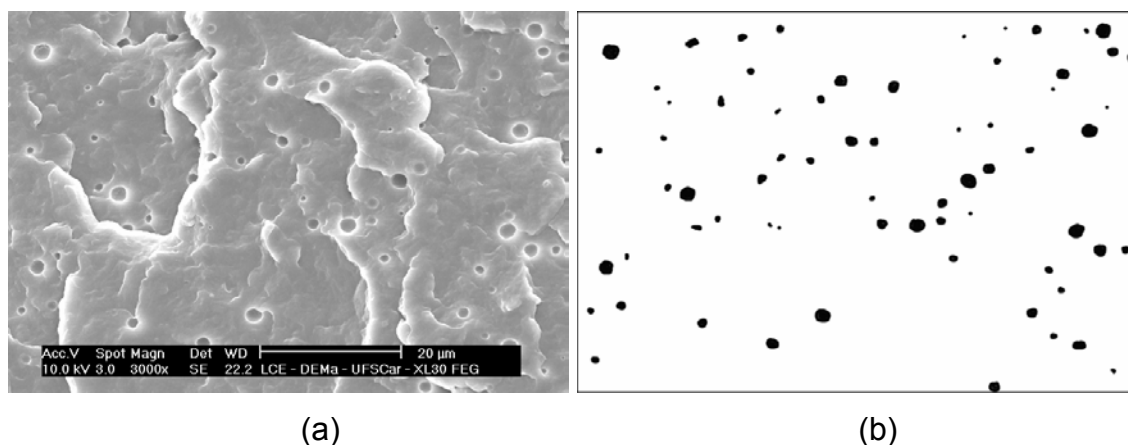
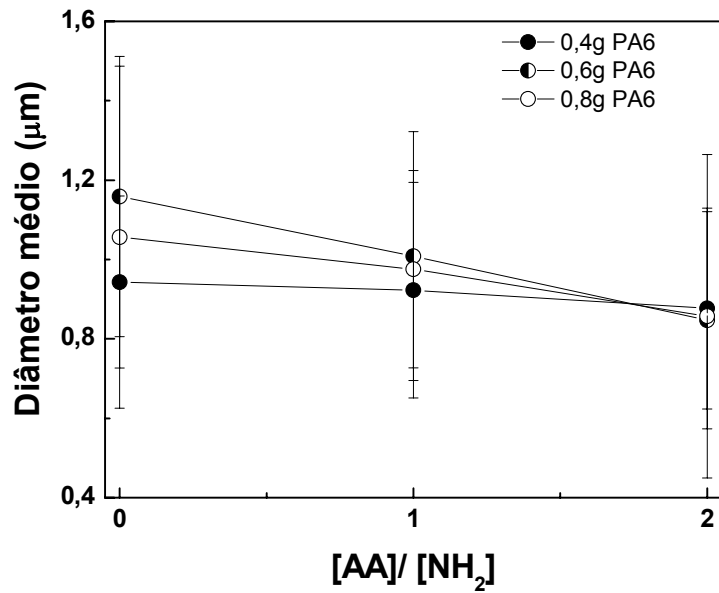


Figura 4.22. Micrografia de blenda PP/ PA6 obtida por MEV. Pulso de PA6 igual a 0,8 g, sem adição de compatibilizante: a) original; b) após tratamento de imagem.

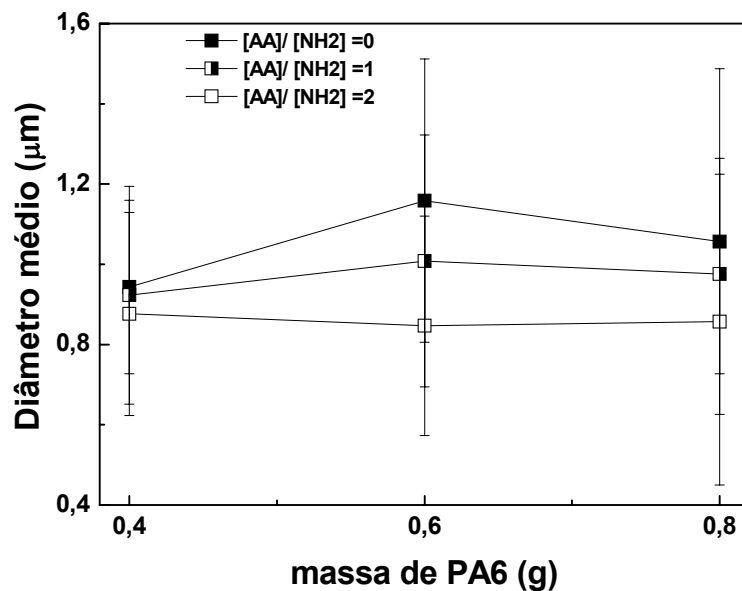
A Figura 4.22-b apresenta a mesma imagem da Figura 4.22-a, porém tratada. O tratamento foi realizado no aplicativo Photoshop CS2 e consistiu em se colorir os orifícios de preto, e apagar o restante do desenho, deixando a matriz na cor branca. Durante o tratamento das imagens foram desconsideradas as partículas seccionadas pela borda da figura para se evitar erros nos cálculos. Após o tratamento das imagens as mesmas foram utilizadas para alimentar o aplicativo de análise de imagens. A calibração dimensional foi realizada através da própria barra de escala presente na micrografia. Cada micrografia apresentou entre 40 e 60 partículas. Por esse motivo, foram tiradas de 8 a 10 imagens por amostra, perfazendo um total entre 250 a 450 partículas por amostra.

Mostrados na Figura 4.23-a estão os resultados obtidos de diâmetro médio de partícula em função da concentração de PP-g-AA adicionada. Observa-se que o desvio padrão é alto, atribuído a uma distribuição larga. Considerando-se a tendência dos valores médios, pode ser verificada uma pequena redução no tamanho médio com o aumento na concentração de compatibilizante. A Figura 4.23-b apresenta os resultados para o tamanho de partícula em função da quantidade de PA6 adicionada. Observa-se que não há uma correlação clara entre estas variáveis, ou seja, o acréscimo na quantidade

de PA6, dentro da faixa usada neste trabalho, não influencia no tamanho de partícula.



(a)



(b)

Figura 4.23. Diâmetro ponderal médio de partícula em função: a) da concentração relativa de grupos reativos  $[\text{AA}]/[\text{NH}_2]$ ; b) do peso de PA6 no pulso.

Assumindo-se então que não existe variação no tamanho de partícula em função do peso de PA6 no pulso, os dados referentes ao diâmetro médio das três quantidades de PA6 empregadas (0,4; 0,6 e 0,8 g) para uma mesma concentração de PP-g-AA foram agrupados, calculando-se o valor médio. Assim, tem-se somente a variação do diâmetro médio de partícula em função da concentração relativa de grupos reativos, mostrados na Figura 4.24.

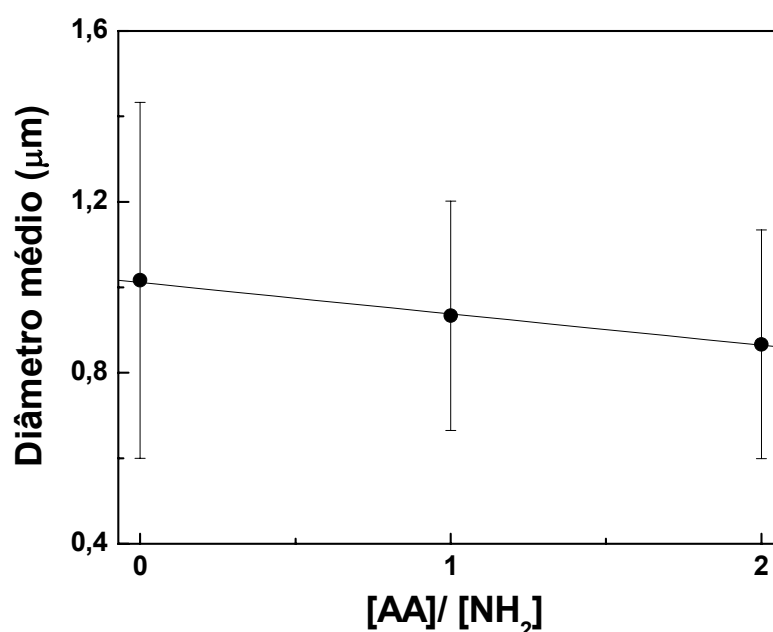


Figura 4.24. Diâmetro médio de partícula em função da concentração relativa de grupos reativos ([AA]/[NH<sub>2</sub>]).

Infelizmente, a variação do tamanho de partícula obtido para esta blenda é pequena, limitando a análise. Melhor seria buscar condições de processamento que proporcionasse uma dispersão de partícula deficitária, como por exemplo, um perfil de rosca menos cisalhante ou condições operacionais que resultem em uma razão de viscosidade alta, a fim de se obter maiores variações no tamanho de partícula. No entanto, a relação entre o sinal do detector e o tamanho médio de partícula fica mais evidente nos experimentos realizados em regime de estado estacionário (seção 4.3.3).

A Figura 4.25 apresenta a relação entre o diâmetro médio obtido e o sinal normalizado do detector para variação na concentração de PA6 e no diâmetro ponderal médio

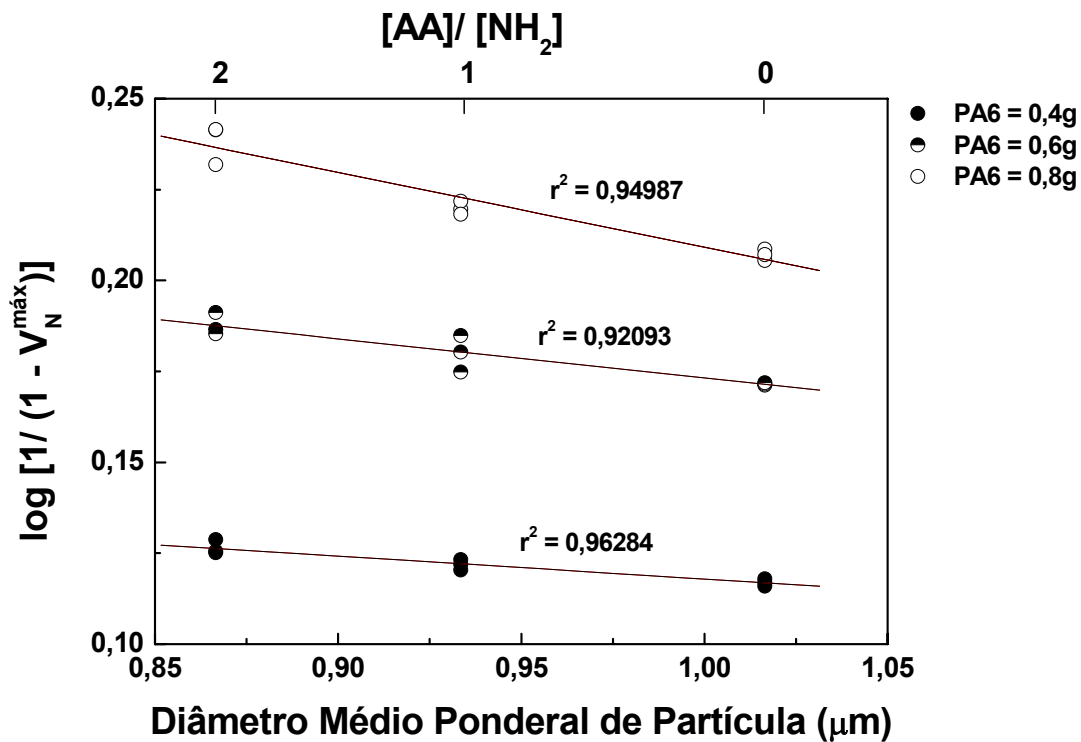


Figura 4.25. Relação entre diâmetro ponderal médio da partícula de PA6 obtida por MEV e sinal normalizado do detector.

Considerando-se somente os valores de diâmetro ponderal médio, os dados do sinal do detector normalizado em função desta variável e da massa de PA6 adicionada foram ajustados para um modelo empírico por meio de regressão. A Tabela 4.13 apresenta os valores obtidos para os coeficientes da regressão, os respectivos desvios padrões e o coeficiente de correlação. Os termos  $b_1$  e  $b_2$  se referem à massa de PA6 adicionada e ao diâmetro médio de partícula, respectivamente.

Tabela 4.13. Valores dos coeficientes para a regressão do sinal normalizado do detector em função do diâmetro médio de partícula e da massa de PA6.

Coeficiente	Valor	DP	r <sup>2</sup> da regressão
b <sub>1</sub>	0,8419	0,064	0,9961
b <sub>2</sub>	-0,1877	0,041	
b <sub>12</sub>	-0,3651	0,056	

A relação que descreve o comportamento do detector para a faixa de valores estudada é mostrada na Equação 4.17:

$$\log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = 0,842 * m_{PA6} - 0,188 * \bar{D} - 0,365 * m_{PA6} * \bar{D} \quad (4.17)$$

onde  $m_{PA6}$  é a massa de PA6 adicionada e  $\bar{D}$  é o diâmetro médio de partícula.

Os resultados mostram que o coeficiente relativo à massa de PA6 é maior em módulo do que aquele correspondente ao diâmetro médio, confirmado que a variável massa de PA6 contribui com as maiores variações no sinal normalizado. Os sinais dos coeficientes das variáveis confirmam que o aumento na intensidade do sinal do detector é diretamente proporcional à concentração e inversamente proporcional ao tamanho médio de partícula. Também se observa que o coeficiente referente à interação entre as variáveis ( $b_{12}$ ) possui magnitude da mesma ordem de grandeza do que os coeficientes lineares, mostrando que os resultados do sinal normalizado é influenciado mutuamente por ambas as variáveis e que ele não é a simples soma dos efeitos independentes da massa de PA6 e do diâmetro médio de partícula. A Figura 4.26 apresenta a superfície de resposta para o modelo elaborado descrito acima.

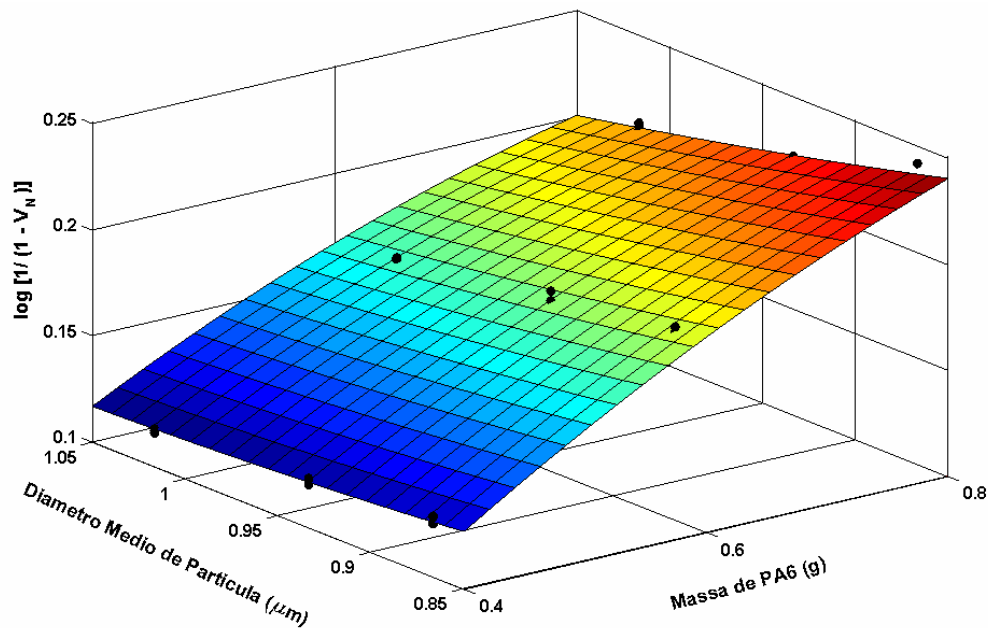


Figura 4.26. Superfície de resposta para o modelo elaborado para o sinal normalizado em função da massa de PA6 e do diâmetro médio de partícula

#### 4.3.2.2 *Análise da Distribuição do Tamanho de Partícula ao Longo da Curva de DTR*

Algumas amostras de material foram coletadas em determinados tempos da curva de DTR para verificação da evolução do tamanho de partícula ao longo desta distribuição. As amostras foram coletadas nos tempos de 140, 200 e 240 s, além da amostra coletada no pico, relativa ao tempode 160 s, para as condições de peso de poliamida igual a 0,8 g e concentração relativa de compatibilizante igual a 0, 1 e 2. A Tabela 4.14 e a Figura 4.27 apresentam os resultados de diâmetro médio de partícula distribuídos ao longo dos tempos de uma curva de DTR. A região de estudo é aquela compreendida pelo pico da curva de DTR.



Tabela 4.14. Diâmetro ponderal médio de partícula em função do tempo.

Tempo (s)	Diâmetro Ponderal Médio de Partícula ( $\mu\text{m}$ )		
	[AA]/ [NH <sub>2</sub> ] = 0	[AA]/ [NH <sub>2</sub> ] = 1	[AA]/ [NH <sub>2</sub> ] = 2
140	0,94 $\pm$ 0,34	0,93 $\pm$ 0,33	0,97 $\pm$ 0,31
160	1,02 $\pm$ 0,42	0,93 $\pm$ 0,27	0,87 $\pm$ 0,27
200	1,24 $\pm$ 0,53	0,62 $\pm$ 0,21	0,70 $\pm$ 0,20
240	0,68 $\pm$ 0,17	0,64 $\pm$ 0,26	0,63 $\pm$ 0,15

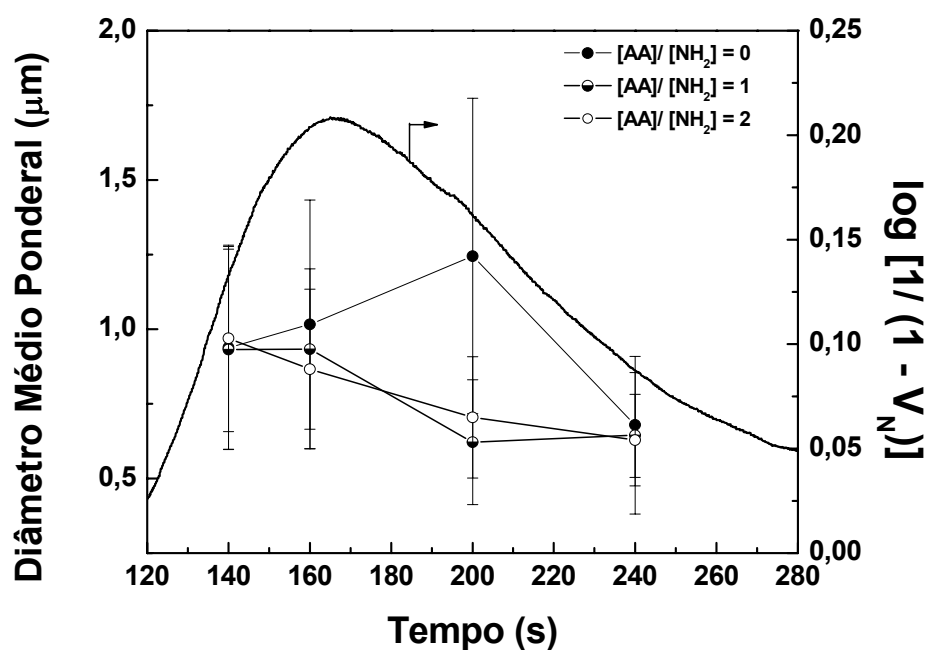


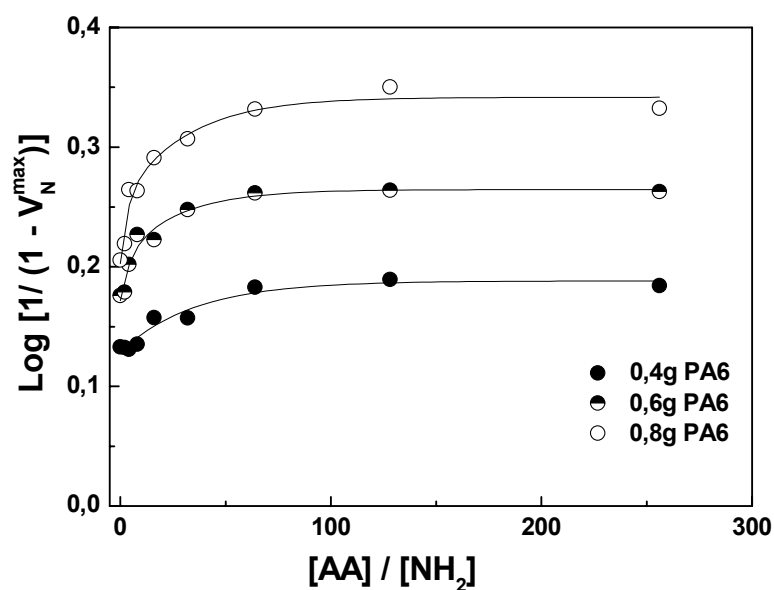
Figura 4.27. Distribuição do diâmetro médio de partícula em uma curva de DTR.

Verifica-se que existem duas tendências de distribuição ao longo do tempo. Quando a mistura não apresenta copolímero reativo para a sua compatibilização, o tamanho de partícula tende a aumentar com o tempo, pois a concentração do traçador aumenta nesta faixa de valores de tempo e com isso a frequência de colisões de partícula que promovem a coalescência, apresentando uma queda no tempo de 240 s pelo fato deste valor ser correspondente ao término do pico e, portanto, relativo a uma região onde a

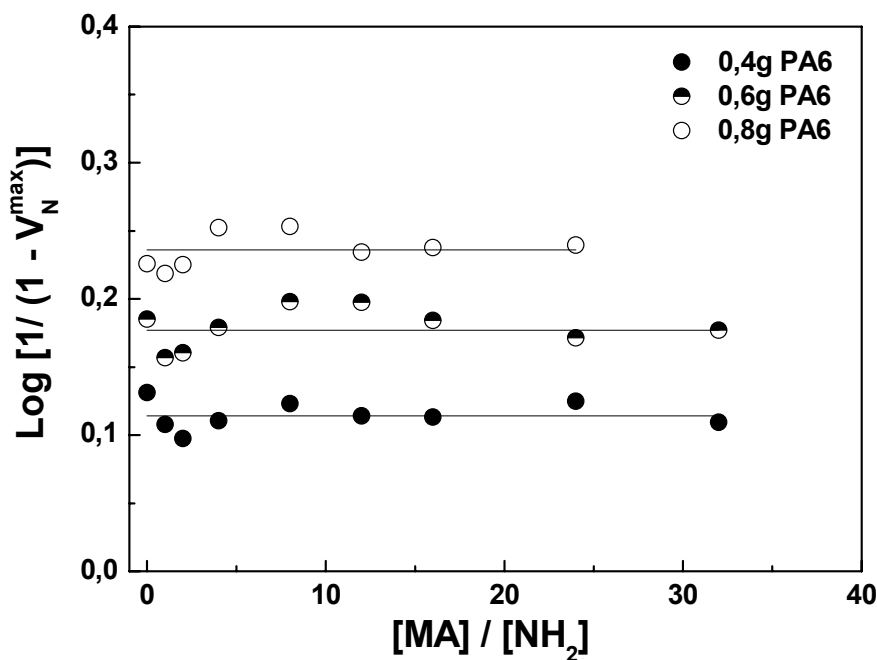
concentração do traçador é pequena. Quando foram utilizados compatibilizantes, o diâmetro médio de partícula apresentou uma redução com o passar do tempo para as concentrações  $[AA]/[NH_2]$  igual a 1 e 2, mostrando novamente a tendência de refinamento do tamanho de partícula com o acréscimo de um copolímero compatibilizante.

### 4.3.3 Análise da Influência do Tipo de Copolímero no Sinal do Detector

Um experimento foi realizado para se verificar a existência de diferenças entre tipos distintos de copolímeros utilizados para compatibilizar a mistura PP/PA6. Utilizando-se a metodologia de análise no modo transiente, adicionou-se pulsos de poliamida 6 em conjunto com dois tipos de compatibilizantes: polipropileno enxertado com ácido acrílico e enxertado com anidrido maleico (PP-g-AA e PP-g-MA, respectivamente). O peso total de pulso utilizado neste experimento foi fixado em 20 g. A Figura 4.28 apresenta os resultados referentes ao sinal medido no pico normalizado em função da concentração de PA6, tipo de compatibilizante e concentração relativa de grupos reativos.



(a)



(b)

Figura 4.28. Sinal do detector em função da concentração de compatibilizante adicionada: a) PP-g-AA; b) PP-g-MA.

Chama-se a atenção para o fato do fundo de escala referente à concentração dos compatibilizantes ser diferente entre as figuras. Como o PP-g-AA possui maior concentração de grupos reativos no copolímero, foi possível utilizar maiores concentrações do mesmo sem extrapolar as 20 g fixadas para peso de pulso.

Os resultados referentes ao PP-g-AA mostram um aumento na intensidade do sinal do detector com o aumento na concentração de PA6, para uma mesma concentração de compatibilizante. Para um valor constante de concentração de PA6, existe uma tendência de aumento assintótico do sinal com a concentração de compatibilizante PP-g-AA. Nesse caso se infere que o tamanho de partícula diminui com o aumento na concentração de copolímero até atingir um valor mínimo que se mantém constante.

Por outro lado, os resultados referentes ao copolímero PP-g-MA mostraram que o sinal apresenta variação quando se faz a análise em termos da concentração de PA6 adicionada. Entretanto, quando se analisa a influência

da concentração de compatibilizante adicionado se observa que os valores do sinal normalizado não apresentam uma tendência clara com aquela variável. Isto por ser resultado de uma estabilização do tamanho de partícula por parte do copolímero PP-g-MA. Esse comportamento também significa que basta uma pequena quantidade de copolímero para fazer com que toda a reação entre este e a PA6 se processe, proporcionando um tamanho de partícula que não se altera com o aumento na concentração do compatibilizante.

A Tabela 4.15 apresenta comparações entre as micrografias obtidas com PP-g-AA e PP-g-MA. Para os experimentos que utilizaram o PP-g-AA como compatibilizante fica evidente a diferença na morfologia quando a relação  $[AA]/[NH_2]$  é igual a zero e quando ela é igual a 8 e 16. À medida que se aumenta a concentração de compatibilizante ocorre uma redução no tamanho de partícula, o que está de acordo com a tendência seguida pelo sinal do detector em função da relação  $[AA]/[NH_2]$ . Todavia, o mesmo não ocorre para os pulso compostos por PP-g-MA. Se observa que para este compatibilizante um aumento na sua concentração não apresenta uma alteração significativa no tamanho de partícula de PA6, o que corrobora os resultados apresentados na Figura 4.28-b, na qual não se verifica uma tendência clara da relação entre o sinal normalizado do detector e a variação da concentração do compatibilizante.

As curvas de DTR originais de cada amostra foram utilizadas para se verificar se existia algum tipo de seletividade por parte do detector com relação aos copolímeros utilizados. Procedeu-se uma análise por componentes principais (PCA) para se verificar diferenças entre os copolímeros e analogias entre os dados referentes a um mesmo copolímero. O resultado mostrado na Figura 4.29 é o gráfico de escores, obtido para 5 componentes principais, com 99,28% de variância acumulada. Nesta figura, os dados são plotados em termos das duas primeiras componentes principais, que são as que agregam maior variância. A Figura 4.30 apresenta o gráfico de pesos para as mesmas componentes principais utilizadas para se verificar a influência de cada variável na modelagem.

Tabela 4.15. Comparações entre micrografias obtidas para pulso composto com PP-g-AA e PP-g-MA. Peso de PA6 igual a 0,8 g. A barra de escala em todas as micrografias é igual a 10  $\mu\text{m}$ .

[AA]/ [NH <sub>2</sub> ] ou [MA]/ [NH <sub>2</sub> ]	PP-g-AA	PP-g-MA
0		
8		
16		

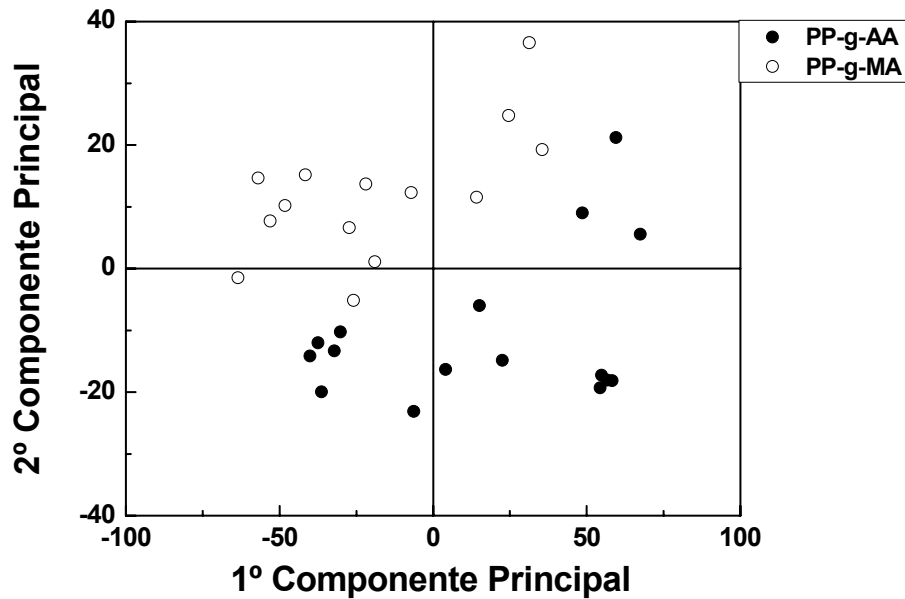


Figura 4.29. Análise de componentes principais para curvas de DTR dos copolímeros PP-g-AA e PP-g-MA.

Observa-se a partir do gráfico de escores que as amostras não se separam em grupos muito distantes um do outro; no entanto, se observa uma certa seletividade, pois as amostras de diferentes copolímeros se colocam em posições diferentes no plano de apresentação da figura. O gráfico de pesos indica que as variáveis que mais influenciam a análise de componentes principais, i. e., aquelas mais intensas em módulo, são aquelas da região do pico (entre 100 e 200 s) e na região de decaimento da concentração do traçador (entre 300 e 350 s).

Infere-se que estas variações podem ocorrer devido à variações na birrefringência dos copolímeros. O PP-g-AA e PP-g-MA são ambos enxertados em uma cadeia de polipropileno, mas os grupos reativos possuem composições diferentes e isto pode influenciar no índice de refração dos compostos [99]. Não obstante, esta seletividade não foi mais explorada no presente trabalho.

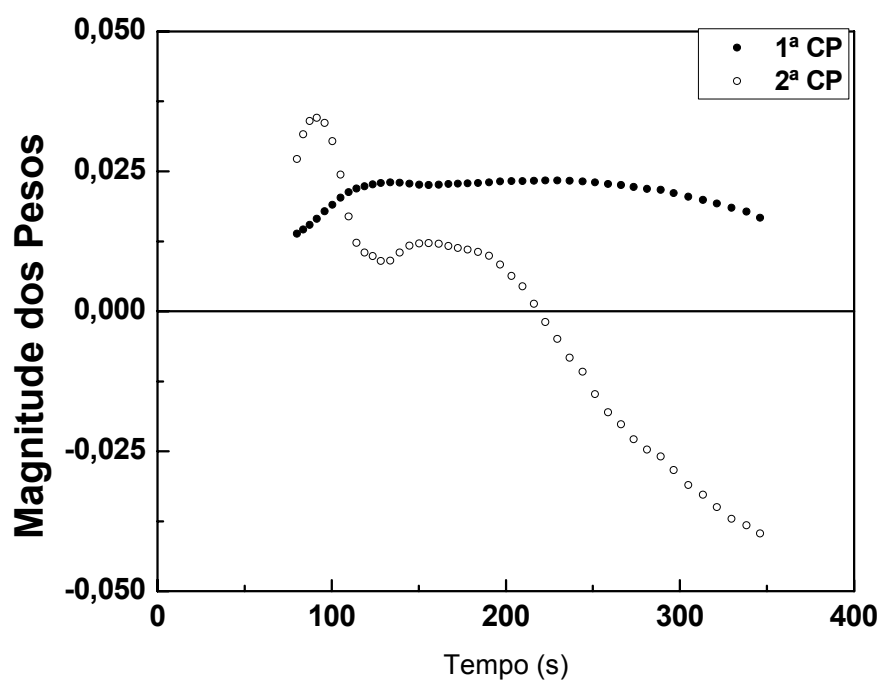


Figura 4.30. Gráfico de pesos para as duas componentes principais empregadas.

#### **4.4 Análise In-line do Tamanho e Concentração de Partícula Durante Extrusão no Estado Estacionário**

Diferentemente das medidas realizadas no estado transiente, a análise no estado estacionário é caracterizada pela constância da concentração da fase dispersa com o tempo. No caso da extrusão de uma blenda polimérica, a fase matriz é extrudada concomitantemente com a fase minoritária e a concentração de ambas não varia com o tempo.

Conforme mencionado na metodologia (seção 3.2.5.4) antes das análises foi necessário preparar duas composições de blendas mais concentradas, para depois diluí-las durante as medidas, devido ao fato de os alimentadores gravimétricos não alimentar grânulos na extrusora a uma taxa abaixo de 400 g/ h. Considerando-se que a taxa de alimentação total é de 2 kg/ h, esse valor corresponde a 20% do total, ou seja, seria possível estudar

blendas com concentração de fase dispersa superior a esse valor, comprometendo as análises para concentrações inferiores a este.

A Figura 4.31 apresenta o perfil das curvas obtidas pelo detector no estado estacionário. Observa-se que, apesar de ruídos existentes, as curvas apresentam uma tendência de constância nos valores registrados. Os dados de cada composição foram normalizados de acordo com a Equação (4.18):

$$\log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \log\left(\frac{V_S - V_{SS0}}{V_S - V}\right) \quad (4.18)$$

onde  $V_{SS0}$  corresponde ao sinal obtido para a concentração de PA6 igual a 0%. Para cada composição registrou-se aproximadamente 3600 pontos. Sendo assim, a Figura 4.32 apresenta os valores médios de cada composição e os respectivos desvios padrões.

Nos experimentos se observou uma relação de linearidade entre o sinal normalizado do detector e a concentração de fase dispersa para valores até 3% em peso. Esses resultados levam a inferir que o detector é capaz de captar variações na concentração da fase dispersa, pois a intensidade de radiação extinta é diretamente proporcional à esta concentração. Entretanto, a relação de linearidade entre o sinal do detector e a concentração deixa de existir, no presente caso, para valores acima de 3%, fato esse atribuído a efeitos de múltiplo espalhamento de radiação, o que faz com que nesta condição se aproxime do sinal de saturação da fotocélula.



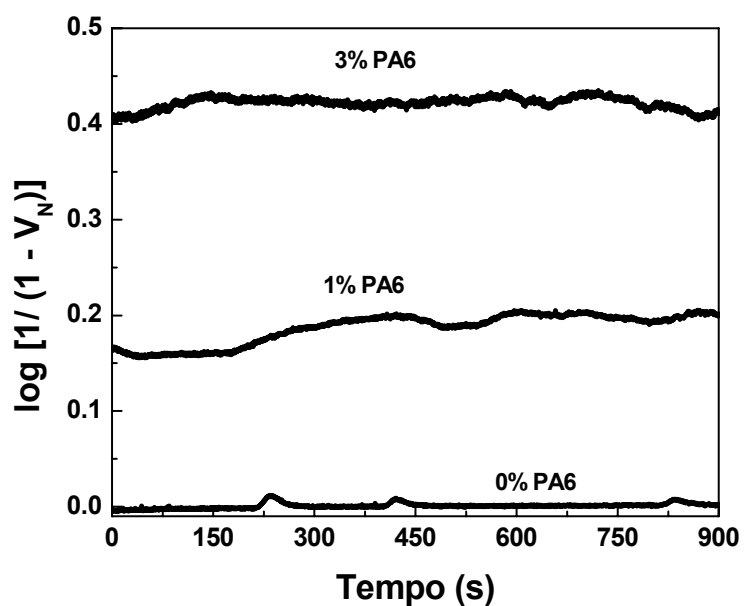


Figura 4.31. Medidas de sinal normalizado do detector em função da concentração de poliamida 6 no estado estacionário.

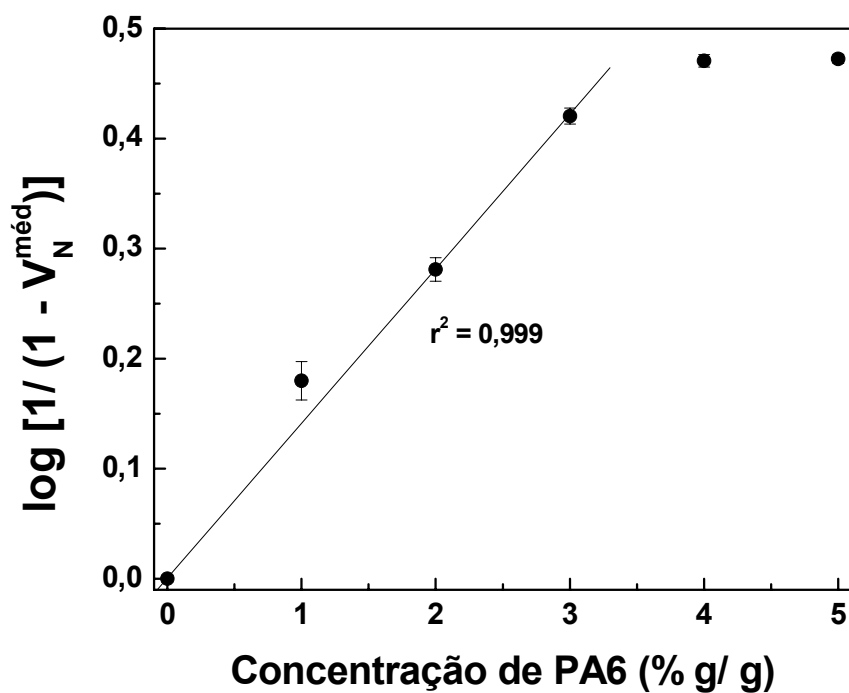


Figura 4.32. Sinal normalizado médio para cada concentração de PA6 (em %) na blenda. A reta de regressão compreende os valores entre 0 e 3% em peso.

Durante as extrusões das misturas foram coletadas porções de cada composição para caracterizações espectro e microscópicas. A Tabela 4.16 e a Figura 4.33 apresentam os resultados obtidos de análise de tamanho de partícula para as composições de 1, 2 e 5% de PA6 em peso.

Tabela 4.16. Valores de diâmetro médio para concentrações de PA6.

Concentração de PA6 (% g/ g)	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
1	1,54	0,61
2	1,67	0,61
5	1,95	0,64

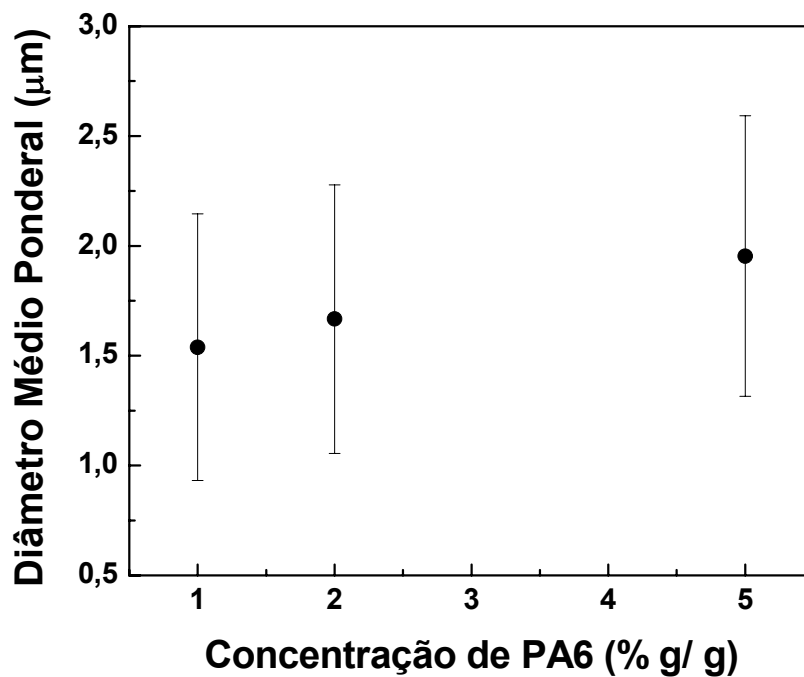


Figura 4.33. Variação no tamanho médio de partícula em função da concentração de PA6 na blenda.

Os resultados sugerem que existe um aumento no tamanho de partícula com o aumento na concentração de PA6 devido ao fato de a frequência de colisões entre partículas ser maior, facilitando a coalescência das mesmas [26].

Para corroborar os resultados obtidos pelo detector, uma parte das amostras coletadas de cada mistura foi conformada na forma de um filme fino, com aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de espessura, para análise de espectroscopia no infravermelho. A concentração de poliamida 6 foi relacionada com a razão entre a absorbância do pico relativo à deformação axial da ligação carbonílica do grupo amida, situado em  $1640\text{ cm}^{-1}$  [100], e a absorbância do pico relativo à deformação angular da ligação do carbono terciário da cadeia de PP, situado em  $1170\text{ cm}^{-1}$ , que é empregado como referência [101]. A Figura 4.34 apresenta um espectro da composição com 3% de PA6 como exemplo. Para melhor visualização, a figura apresenta os picos de absorção somente de 2000 até  $500\text{ cm}^{-1}$ , mas em todas as análises fez-se a varredura de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

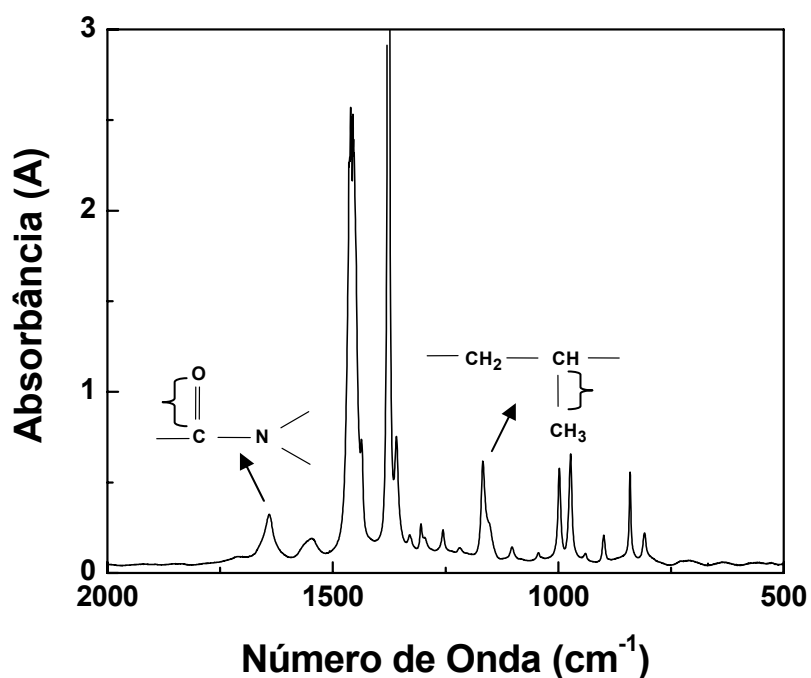


Figura 4.34. Espectro de infravermelho para uma mistura com 3% de PA6.

Neste trabalho, a razão entre as absorvâncias dos picos 1640 e 1170  $\text{cm}^{-1}$  será chamada índice de grupo amida (IGA). Para cada composição fez-se 3 filmes e cada filme foi analisado em dez regiões diferentes, perfazendo um total de 30 espectros por amostra. A Figura 4.35 apresenta os valores de índice de grupo amida em função da concentração de poliamida 6 na blenda.

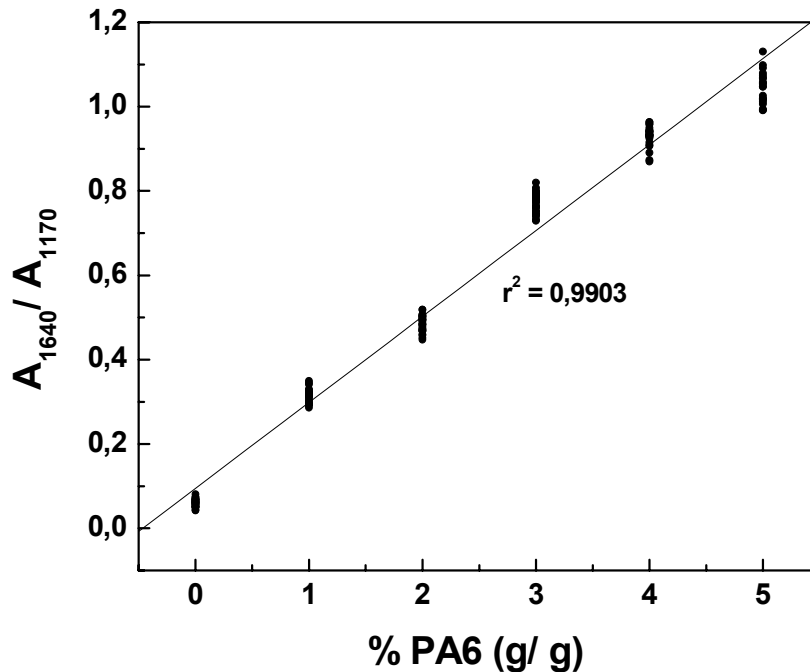


Figura 4.35. Índice de grupo amida em função da concentração de poliamida 6 na blenda.

Os valores referentes a 0% de PA6 não possuem valores de IGA igual a 0 pelo fato de estas amostras, assim como as demais, serem analisadas após o processo de extrusão, o qual acarreta um efeito referente à degradação termo-oxidativa dos materiais processados. A figura também mostra que os valores de IGA seguem uma relação de linearidade com a concentração de PA6 nas misturas.

Uma vez que foram observadas as relações entre a concentração de PA6 com o sinal do detector e os valores de IGA na blenda, pode-se estabelecer uma relação entre estas últimas, conforme se apresenta na Figura 4.36.

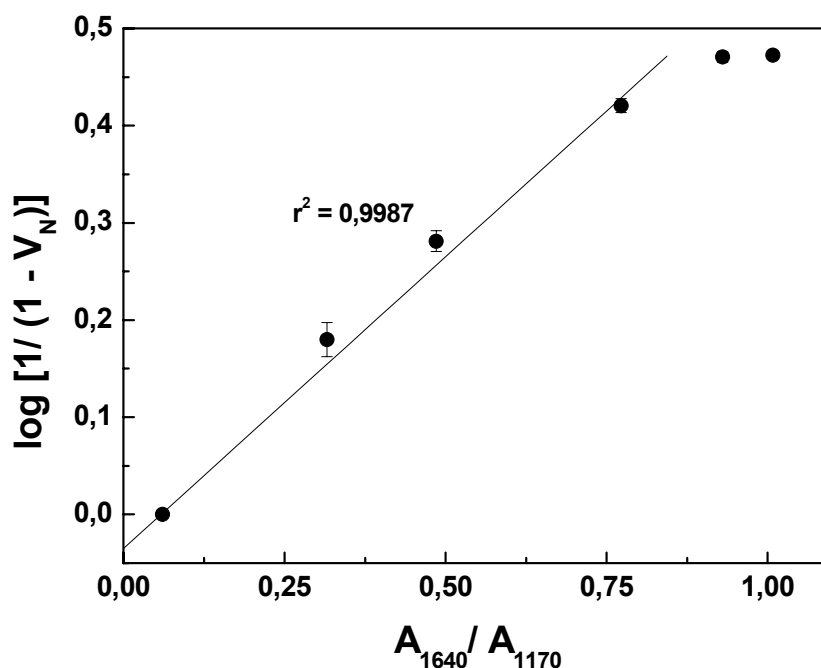


Figura 4.36. Relação entre IGA e sinal normalizado do detector. A reta de regressão compreende os valores entre 0 e 3% em peso.

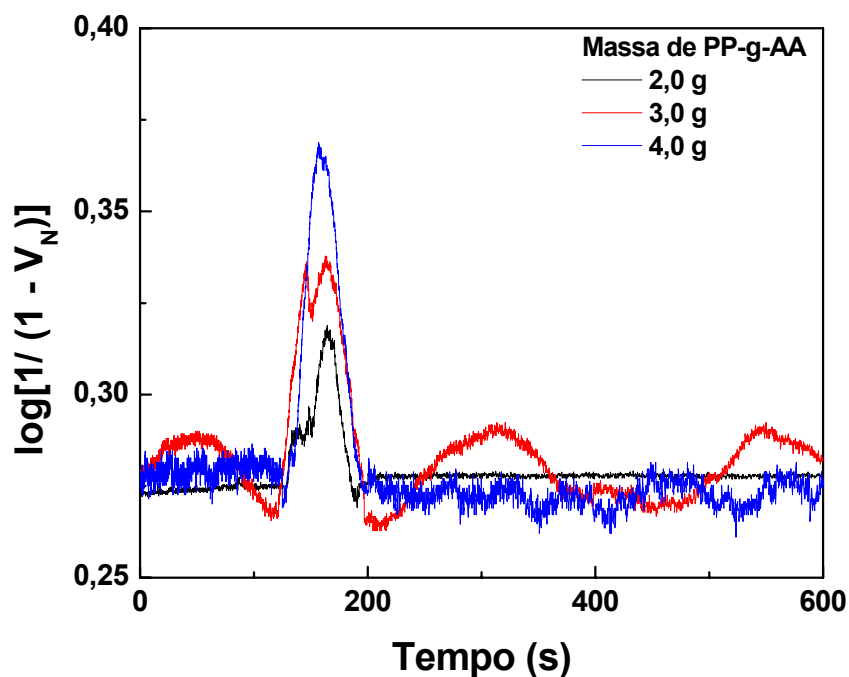
Na figura acima, os pontos correspondem à biunivocidade entre as médias dos valores coletados pelo detector e as médias dos valores de IGA para cada composição. A reta de regressão é relativa somente ao intervalo entre 0 e 3%, pois acima disso não se tem linearidade na relação entre as variáveis.

Os resultados apresentados até aqui sugerem que o detector é sensível à variação na concentração de fase dispersa, e esse fato foi comprovado através de análises de FTIR. Desta forma, buscou-se verificar se existe uma resposta do mesmo à uma variação no tamanho de partícula de blendas poliméricas com a variação no tamanho da fase dispersa.

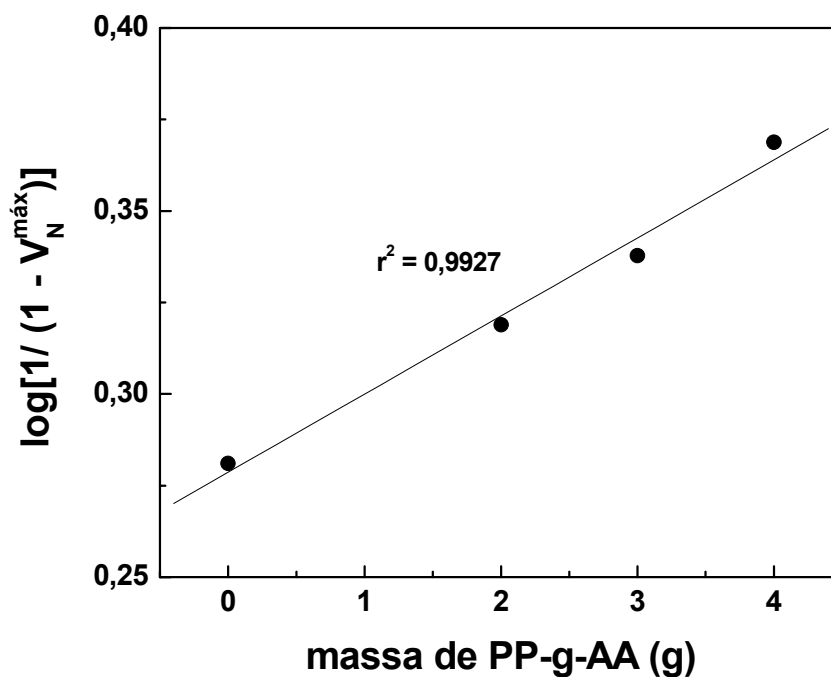
Para esse fim, extrudou-se uma blenda com 2% em peso de PA6. Quando o fluxo atingiu o estado estacionário, adicionou-se um pulso de 4 g, composto por copolímero PP-g-AA e PP de fluxo, como peso complementar. A massa de PP-g-AA utilizada variou de 2, 3 e 4g. O experimento realizado para esse fim foi muito semelhante ao utilizado nas análises do estado transiente porque não se conseguiria alimentar uma vazão baixa de copolímero. Desta

forma, tentou-se misturar previamente o copolímero com PP de fluxo; no entanto, a diluição da concentração de PA6 pelo PP existente na mistura com o copolímero levavam a flutuações muito grandes no sinal registrado pelo detector.

A Figura 4.37 apresenta os resultados obtidos da variação no sinal de linha de base do detector para a adição no fluxo de PP/ PA6 de quantidades variadas de copolímero PP-g-AA. Observa-se que o aumento na massa de PP-g-AA que é adicionado ao fluxo leva a uma variação na linha de base referente à blenda PP/ PA6, conforme se apresenta na Figura 4.37-a. Na Figura 4.37-b se acompanha a intensidade desta variação, em função da massa de copolímero adicionada, em termos do valor de pico de cada medida. Nesta figura também se insere o valor do sinal referente a blenda sem a adição de PP-g-AA. Pode-se verificar um aumento na intensidade do sinal quanto se aumenta a quantidade de copolímero adicionada.



(a)



(b)

Figura 4.37. Influência da quantidade de copolímero PP-g-AA adicionada em uma blenda PP (98% w/w)/ PA6 (2% w/w) no sinal do detector: a) variação do sinal de linha de base; b) valores referentes ao pico. Peso total de pulso igual a 4 g.

Como a concentração de PA6 na blenda é constante, infere-se que isso se deve a uma contribuição da variação no tamanho de partícula. Isso foi confirmado através da análise de imagens obtidas por MEV de amostras retiradas na porção do pico, conforme se observa na Figura 4.38. Observa-se que o aumento na massa de compatibilizante adicionado provoca um refinamento maior da fase de PA6, i. e., reduz o tamanho de partícula. Na Figura 4.39 se observa o diâmetro ponderal médio calculado pelo programa analisador de imagens, em função da massa de PP-g-AA adicionada, corroborando os resultados discutidos acima.

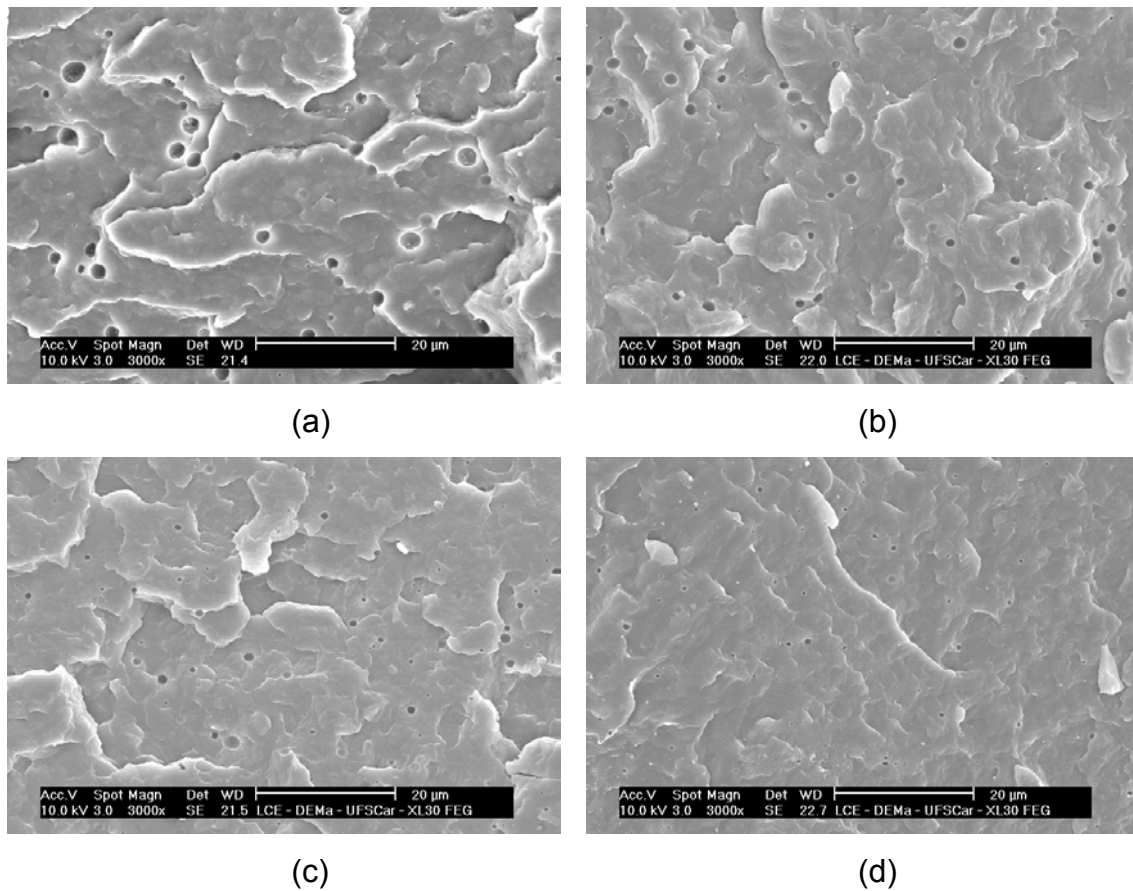


Figura 4.38. Micrografia de blenda PP/ PP-g-AA/ PA6 processadas no estado estacionário, com concentração de PA6 constante e igual a 2% e massa de PP-g-AA variando em: a) 0 g; b) 2 g; c) 3 g; d) 4 g.

Os resultados apresentam uma evidência de que o aumento da concentração de copolímero PP-g-AA leva a uma redução no tamanho médio de partícula por conta do aumento da adesão interfacial dos componentes, ocasionando um aumento na intensidade do sinal captado pelo detector, como mostra a Figura 4.40.



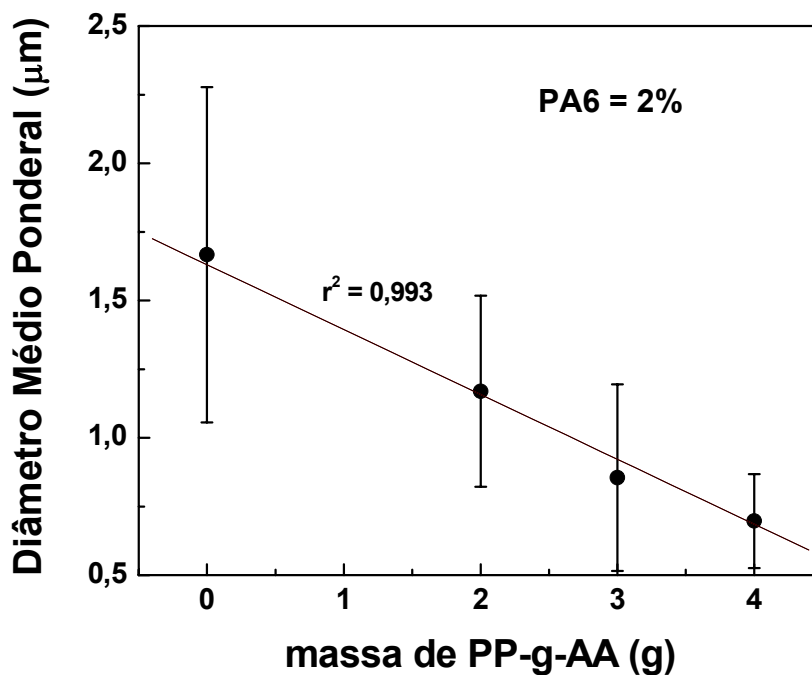


Figura 4.39. Diâmetro médio de partícula em função da quantidade de copolímero adicionada em uma blenda PP/ PA6.

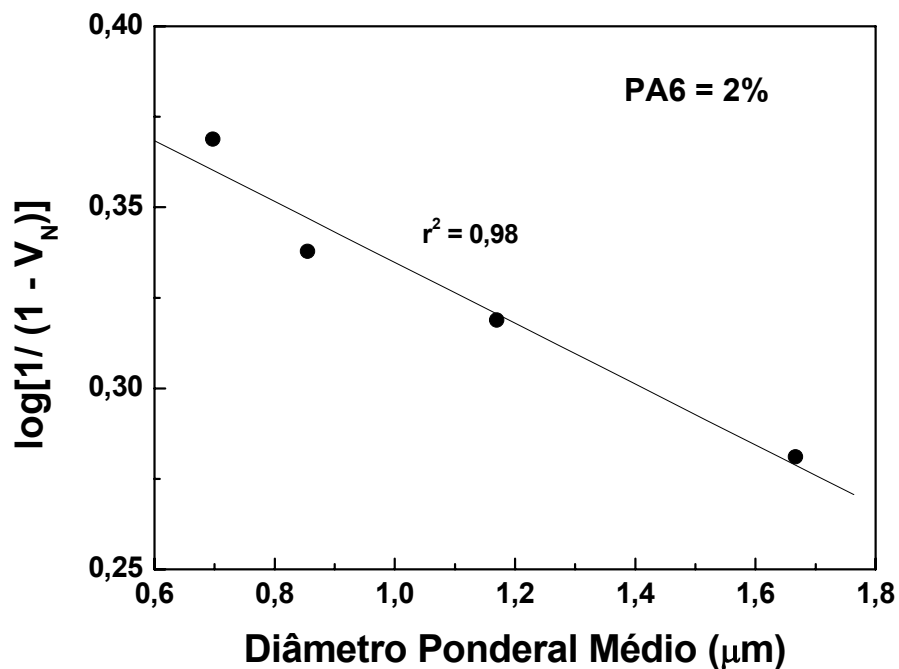


Figura 4.40. Sinal normalizado do detector em função do diâmetro ponderal médio de partícula para uma blenda com 2% de PA6.

#### 4.4.1 Cálculo da Seção Transversal de Extinção para a Fase de PA6

Através dos gráficos construídos da relação entre o sinal do detector e a concentração de PA6 é possível calcular o valor da seção transversal de extinção para a fase de PA6 dispersa em PP. Na Equação 4.6 o termo  $\phi$  indica a fração volumétrica das partículas de diâmetro médio  $D$ . A Equação (4.19) mostra a relação existente entre a fração volumétrica da fase de poliamida 6 e o peso de poliamida 6 e polipropileno na blenda:

$$\phi = \frac{m_{PA6} \cdot \rho_{PP}}{m_{PP} \cdot \rho_{PA6} + m_{PA6} \cdot \rho_{PP}} \quad (4.19)$$

onde  $m_{PA6}$  e  $m_{PP}$  são, respectivamente, as massas de poliamida 6 e polipropileno na blenda, e  $\rho_{PA6}$  e  $\rho_{PP}$  são, respectivamente, as suas densidades na temperatura de processamento (240 °C). Para manter a similaridade entre as unidades e representá-las segundo o sistema internacional, a densidade ( $\rho$ ) será apresentada em kg/ m<sup>3</sup>, a massa em kg e o diâmetro e o caminho ótico serão apresentados em m; como consequência, a seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ) é dada em m<sup>2</sup>. A Tabela 4.17 apresenta a correspondência entre os valores da concentração de PA6 em porcentagem e a respectiva fração volumétrica. A Figura 4.41 apresenta o gráfico de intensidade do sinal do detector em função da fração volumétrica de PA6. O gráfico compreende os valores obtidos para as concentrações de 0 a 3% em peso.

Tabela 4.17. Correspondência entre a concentração de PA6 dada em % e a fração volumétrica.

Concentração de PA6 em %	Fração Volumétrica (*10 <sup>-3</sup> )
0	0
1	7,25
2	14,54
3	21,87
4	29,24
5	36,65

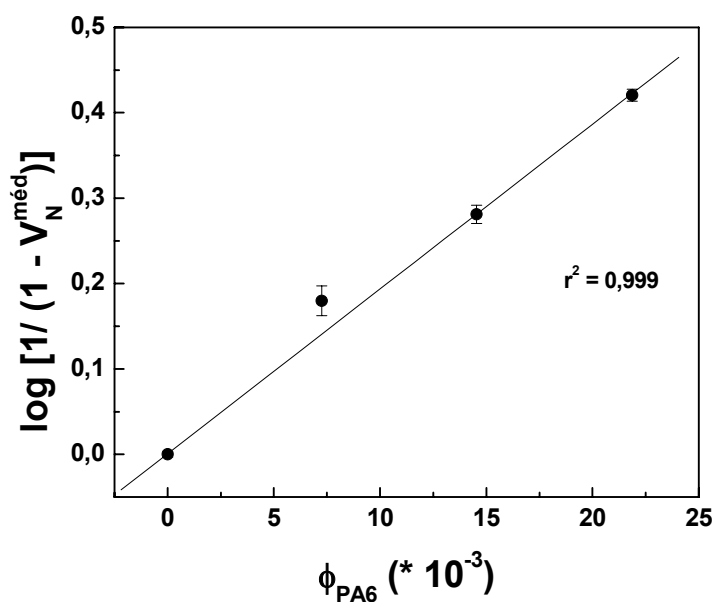


Figura 4.41. Intensidade do sinal normalizado do detector em função da fração volumétrica de PA6.

A inclinação  $b$  é calculada pela Equação 4.20:

$$b = \frac{2,6057 \cdot C_{ext} \cdot t}{\pi \cdot D^3} \quad (4.20)$$

Substituindo o valor de  $t$  para 0,0015 m e  $D$  igual a 1,667  $\mu\text{m}$  (correspondente ao tamanho de fase para a concentração de 2%), se verifica que o valor de  $C_{\text{ext}}$  é igual a  $7,12 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ .

A partir da Figura 4.39 é possível calcular o valor de  $C_{\text{ext}}$  para os tamanhos de partícula obtidos. Neste caso, todos os outros valores permanecem constante e o valor de  $\phi$  se iguala a 0,001454, correspondente à fração volumétrica para a concentração de 2% em peso de PA6, situação na qual se fez os teste com a variação de peso de compatibilizante. A Tabela 4.18 e a Figura 4.42 apresentam os resultados obtidos para  $C_{\text{ext}}$  em função do diâmetro médio de partícula.

Tabela 4.18. Valores de  $C_{\text{ext}}$  em função do tamanho de partícula.

<b>Massa de PP-g-AA adicionado (g)</b>	<b>Tamanho de Partícula Resultante (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>C_{\text{ext}}</math> (<math>\cdot 10^{-14} \text{ m}^2</math>)</b>
0	1,667	7,195
2	1,169	2,82
3	0,855	1,168
4	0,697	0,6904

A relação entre  $C_{\text{ext}}$  e o tamanho de partícula se mostrou ajustável para uma função parabólica, a exemplo do que aconteceu com os experimentos realizados na bancada com as partículas cerâmicas. O valor de  $C_{\text{ext}}$  calculado nesta condição foi igual a  $7,19 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ . Comparando-se com o valor calculado previamente pelo ajuste da curva de concentração ( $7,12 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ ), se observa uma diferença de 0,98% entre os valores, em decorrência de arredondamentos de valores e variações na forma de cálculo. No entanto, se considera essa diferença tolerável.

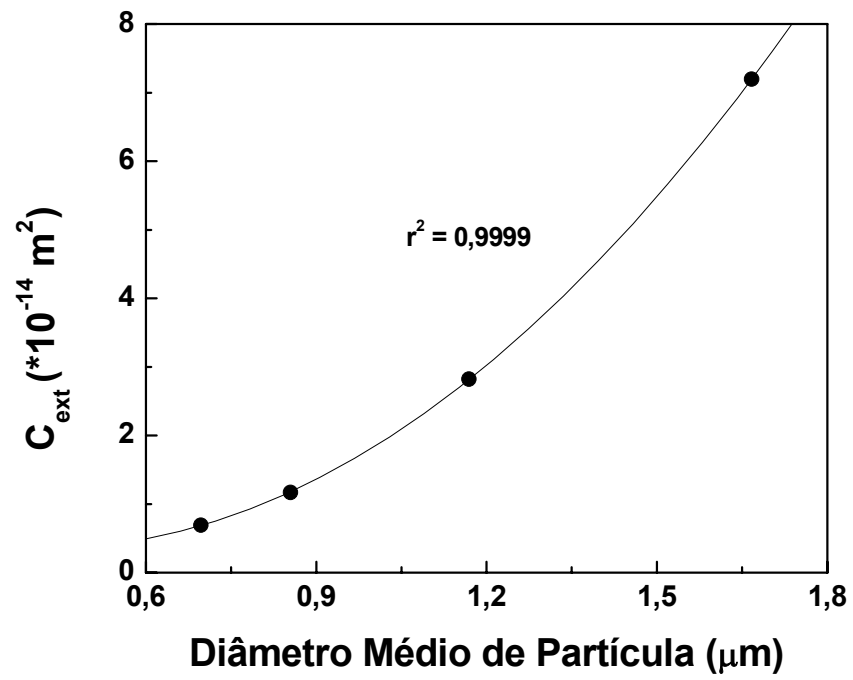


Figura 4.42.  $C_{\text{ext}}$  em função do diâmetro médio de partícula.



## 5 DISCUSSÃO GERAL

As distâncias da fotocélula e lâmpada ao centro da matriz influenciam o sinal do detector e esta constatação foi obtida pela elaboração de um modelo que descreve a dependência do sinal do detector para com estas variáveis. Após esta análise, em todos os experimentos realizados, tanto na calibração em bancada quanto na extrusão, fixou-se a posição da fonte luminosa e da fotocélula, além de se fixar a resistência do *trimpot*, de forma a se ter sempre o mesmo sinal e permitir comparações.

As calibrações em bancada mostraram que o detector é sensível ao tamanho médio ponderal de partícula, ou seja, é dependente não somente do tamanho, mas também da concentração de cada tamanho de partícula presente no meio. Esse comportamento está de acordo com a proposta apresentada por Jalava et al.[98], onde o fator de atenuação de uma radiação eletromagnética está relacionada com a somatória das contribuições das frações numéricas das partículas espalhadoras. A fração numérica ( $N_i$ ) de uma partícula de diâmetro  $D_i$  está relacionada com sua respectiva fração volumétrica ( $\phi_i$ ), através da Equação 2.26 [72]:

$$N_i = \frac{6 \cdot \phi_i}{\pi \cdot D_i} \quad (2.26)$$

A consequência deste comportamento é a relação de aditividade existente entre frações de partículas de tamanhos distintos. Esta relação permite inferir que a aditividade também é existente entre partículas com estrutura química diferente, e, portanto, densidades diferentes, uma vez que  $\phi$  é função da densidade de cada componente. O detector ótico estudado também registrou variações neste aspecto, através do experimento de dispersão dos padrões de alumina e titânia concomitantemente.

Uma vez que a resposta do detector em função das misturas de diferentes tamanhos de partícula e diferentes densidades apresentou uma boa correlação para uma função linear pode-se inferir que o processo de

estreitamento da curva de DTP foi eficaz e que a hipótese de se assumir uma distribuição monodispersa é conveniente.

A construção dos gráficos do sinal normalizado do detector em função da concentração e tamanho de partícula e o bom ajuste para funções lineares entre estas variáveis permitiu a determinação de outro parâmetro: a seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ). Esta variável é a somatória dos efeitos referente à absorção e ao espalhamento e está relacionada com a probabilidade de interação da luz com a partícula, sendo função das dimensões da partícula, do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente e da razão entre o índice de refração do meio e da partícula.

O valor de  $C_{ext}$  é dependente também do comprimento de onda da radiação incidente, e neste trabalho se utilizou radiação policromática, i. e., vários comprimentos de onda. O equacionamento apresentado [98] mostra que o fator de atenuação obtido é igual à somatória das contribuições de cada comprimento de onda, conforme a Equação 5.1:

$$T = \sum T(\lambda_i) \quad (5.1)$$

onde  $T(\lambda_i)$  é a contribuição do  $i$ -ésimo comprimento de onda. Logo, no presente trabalho, o valor de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  é o resultado da soma das contribuições de atenuação de cada comprimento de onda da radiação luminosa.

O valor de  $C_{ext}$  foi obtido, primeiramente pelo gráfico da concentração, e depois, pelo gráfico do sinal normalizado em função do tamanho médio ponderal. Observou-se uma grande concordância entre estes métodos de cálculo, com um erro pequeno.

Os resultados de  $C_{ext}$  obtidos para alumina e titânia de 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro foram utilizados para inferir o sinal do detector nas misturas feitas com estes dois materiais em proporções complementares de 0 a 100%. Os valores de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  calculados pela Equação 4.16 foram comparados com medidas experimentais realizadas em bancada. Os resultados mostram



uma grande concordância entre si, comprovando que o equacionamento proposto descreve o comportamento verificado experimentalmente. Os resultados também comprovam o comportamento de aditividade entre mistura de espécies com densidades diferentes.

O equacionamento apresentado na literatura teve uma boa adaptação para as calibrações em bancada realizadas neste trabalho, e uma vez verificada e comprovada a forma como a atenuação da radiação luminosa é afetada por concentração e tamanho de partícula, utilizou-se o mesmo equacionamento para quantificações oriundas dos experimentos realizados na extrusora. Os gráficos de sinal normalizado do detector em função da concentração e tamanho médio da fase de PA6 possibilitaram o cálculo da  $C_{ext}$  para este polímero.

As duas formas de se calcular  $C_{ext}$  apresentadas neste trabalho, em função da concentração e em função do tamanho de partícula, apresentaram grande conformidade, com um pequeno erro envolvido. Com isso, foi possível determinar o valor de  $C_{ext}$  para os diferentes tamanhos de partícula de PA6. O cálculo deste parâmetro para misturas poliméricas é importante por estar relacionado com o índice de refração e possibilitar sua determinação. No entanto, este aspecto não foi explorado neste trabalho.

As medidas realizadas durante o processo de extrusão no estado transiente mostraram que o detector é capaz de distinguir as mudanças da linha de base quando ocorre variação de concentração e tamanho de partícula. Os experimentos mostraram uma variação maior no sinal com relação à concentração do que com o tamanho de partícula. Observou-se, através de imagens obtidas por MEV, uma pequena variação no tamanho de partícula com a concentração de agente compatibilizante utilizado.

Os resultados de razão de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura mostram valores situados em uma faixa entre 0,32 e 2,85. Especificamente, para a temperatura de processamento utilizada, 240 °C, estes valores variaram de 0,91 a 2,85. A literatura reporta que quanto mais próximo de 1 o valor de  $p$ , menor o valor de  $Ca_{crit}$  [25], favorecendo a cominuição de partícula e que durante fluxo elongacional a probabilidade de

fragmentação da partícula é maior. Na extrusora dupla rosca corrotativa interpenetrante o fluxo elongacional está presente na região de interpenetrância ao longo da rosca, e nos discos de elementos malaxadores, além da região da matriz. Portanto, independentemente das configurações operacionais utilizadas neste trabalho, haverá um favorecimento da fragmentação de partícula. Isso explica o fato de se ter uma pequena variação no tamanho de partícula quando da utilização de copolímeros compatibilizantes, para ambas as análises no estado transiente e estacionário.

Processando a blenda PP/ PA6 em uma extrusora mono rosca, Roeder et al. [90] obtiveram tamanho médio de partícula de 8  $\mu\text{m}$  sem compatibilizante, com concentração de PA6 de 30% em peso. Adicionando-se 10% de PP-g-MA, este valor caiu para 0,6  $\mu\text{m}$ . Sem sistema de compatibilização, Potente et al. [42, 43] obtiveram tamanho de fase dispersa de PA6 na faixa de 1 a 3  $\mu\text{m}$  durante o processamento em extrusora dupla rosca. Psarki, Pracella e Galeski [102] verificaram que após a extrusão a blenda PP/ PA6, com 20% de fase dispersa, o tamanho de partícula ficou em torno de 7  $\mu\text{m}$ . Quando se substituiu o PP por PP-g-AA na mesma concentração (80%) o tamanho de partícula da fase de PA6 diminuiu para aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Wilkinson et al. [103] processaram uma blenda PP/ PA6 na proporção 70/ 30% em extrusora dupla rosca e obtiveram tamanho médio de partícula em torno de 10  $\mu\text{m}$ .

Comparativamente, neste trabalho se obteve após o processamento no estado estacionário tamanho de partícula que variou de 1,54 a 1,95  $\mu\text{m}$ , referentes às concentrações de 1 e 5% de PA6, respectivamente. Os dados da literatura foram obtidos com concentrações de fase dispersa mais elevadas do que àquelas utilizada neste estudo. Isto explica os maiores valores de tamanho de partícula dos artigos revisados quando comparados com o presente trabalho, pois se aumentando a concentração de fase dispersa, se aumenta a frequência de colisões entre partículas, facilitando a coalescência.

Quando se adicionou o copolímero PP-g-AA ao fluxo da blenda PP/ nylon 6, a exemplo do que se observou nos artigos estudados, o tamanho de partícula diminuiu para até 0,7  $\mu\text{m}$ , mesma magnitude observada na literatura, confirmando que ocorreu mudança na adesão interfacial dos componentes.

Elaborou-se um modelo de regressão para verificar a influência das variáveis massa de PA6 e diâmetro médio de partícula no modo transiente, com  $r^2$  igual a 0,9961. Este modelo inclui coeficientes lineares e de interação e mostraram que a variável massa de PA6 possui um peso maior no valor de  $\log [1/ (1 - V_N)]$  do que o diâmetro médio. Além disso, se verificou que existe uma interação muito considerável entre as variáveis, denotada pela magnitude do coeficiente referente a este termo.

Os resultados verificados levaram ao entendimento de que o sinal do detector possui contribuição das variáveis composição e tamanho de partícula, conforme mostra a Equação 5.2.

$$\begin{bmatrix} \text{Sinal} \\ \text{Obtido} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Contribuição} \\ \text{da} \\ \text{Concentração} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Contribuição} \\ \text{do} \\ \text{Tamanho de Partícula} \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Assumindo-se que é possível desmembrar o sinal do detector nestas duas contribuições, poder-se-ia inferir que existe uma distribuição de concentrações, que consiste na curva de DTR, e também uma distribuição de tamanhos de partícula. Esta última constatação é mostrada e sugerida na Figura 4.27, que apresenta a evolução do tamanho de partícula ao longo de uma curva de DTR.

No entanto, o sinal do detector não é apenas influenciado pelas contribuições das variáveis independentemente, mas sim pela interação que existe entre elas, conforme se observou na Figura 4.26 e Equação 4.17. A representação mais precisa das componentes do sinal obtido é apresentada na Equação 5.3.

$$\begin{bmatrix} \text{Sinal} \\ \text{Obtido} \end{bmatrix} = [\text{Concentração}] + \begin{bmatrix} \text{Tamanho de} \\ \text{Partícula} \end{bmatrix} + [\text{Interação}] \quad (5.3)$$

Apesar de neste trabalho não se ter buscado a determinação destas contribuições, pôde-se verificar que a interação entre as variáveis é importante nas quantificações realizadas. Isto se verifica através da Equação 2.26, onde é possível observar que o número de partículas espalhadoras em um meio é função da fração volumétrica ( $\phi$ ) de partículas com diâmetro  $D$ .

As análises no estado estacionário mostraram linearidade do sinal normalizado com a concentração de PA6 até aproximadamente 4% em peso. Acima disso, esta relação sofre os efeitos de espalhamento múltiplo da radiação incidente pela fase dispersa e leva o sinal do detector muito próximo da saturação; o resultado disso é o deslocamento da tendência de correlação linear para valores acima de 3% em peso.

Quando se adicionou quantidades variadas de copolímero PP-g-AA em uma blenda com 2% de PA6, verificou-se que a intensidade da variação na linha de base era proporcional à massa de copolímero adicionada. Apesar de não ser um experimento puramente no estado estacionário, pelo fato do copolímero ter sido adicionado como um pulso, foi possível se verificar que existe uma variação no sinal de linha de base do detector devido à mudanças no tamanho de partícula oriundas da adição proporcional de copolímero.

As análises no estado transiente e no estado estacionário apresentaram características semelhantes quanto à influência dos parâmetros morfológicos no sinal do detector. Portanto, a utilização da análise no estado transiente pode ser ampliada para representação de um determinado comportamento de uma mistura polimérica. Esta técnica se mostrou interessante pelo fato de utilizar uma quantidade pequena de material e pela rápida aquisição de dados. Entretanto, se faz necessário correlacionar o sinal do detector com a respectiva distribuição de concentração de traçador na curva de DTR através de uma curva de calibração obtida no estado estacionário.

Foi verificado a influência da adição de tipos diferentes de compatibilizantes com concentração variada e os resultados mostraram que o PP-g-AA necessita ser adicionado em uma quantidade maior para que o sinal do detector estabilize, enquanto o PP-g-MA estabiliza o sinal com concentrações mais baixas. Através de análise de componentes principais

(PCA) se observou que existe uma seletividade considerável entre estes compatibilizantes. O fato foi atribuído a variações na birrefringência devido a diferenças na composição dos copolímeros, uma vez que a literatura relata que esta propriedade é influenciada pela composição química. A seletividade de agentes de compatibilização não foi mais explorada neste trabalho, mas se entende que ela pode ser ampliada para estudar variações na reatividade e eficiência de reação.

As medidas com o detector ótico, empregando a extinção de luz visível, se assemelharam à de alguns aparatos que utilizaram técnicas espectroscópicas para a caracterização, no que se refere à correlação entre propriedade medida e calculada. Foi possível estabelecer a calibração entre o sinal do detector e a concentração e o tamanho de partícula através da simples elaboração de um modelo de regressão, como se observa em instrumentos que utilizam, por exemplo, infravermelho próximo para fazer medições [54, 82]. Em etapas mais avançadas pode-se inclusive utilizar técnicas de calibração multivariada, como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) ou por componentes principais (PCR).

No entanto, outros estudos verificados e cujas medidas foram realizadas por extinção de luz, apesar de possuir o mesmo princípio do deste trabalho, se mostraram um pouco mais complicadas, pois na grande maioria utilizam radiação monocromática. A utilização desta radiação permite resultados mais completos, como por exemplo, determinação da orientação e forma das partículas; entretanto, os resultados são mais complexos e se chega a uma relação com a concentração e o tamanho de partícula através de simplificações e técnicas de deconvoluções matemáticas.

Apesar de não ser uma técnica de medida absoluta, necessitando de um processo de calibração para transformar o sinal do detector na propriedade de interesse, a técnica de medida em tempo real durante a extrusão através da técnica de extinção de luz visível transmitida coleta uma grande quantidade de informação de forma confiável, em um tempo curto de análise, característica de medidas feitas em tempo real [51]. Também convém ressaltar a simplicidade do projeto, caracterizando um equipamento de baixo custo de produção.



## 6 CONCLUSÕES

### Caracterizações Gerais

A metodologia utilizada para quantificar os grupos reativos se mostrou precisa, o que é mostrado pelo baixo valor de erro envolvido. A concentração de grupos reativos incorporados ao polímero é maior no PP-g-AA do que no PP-g-MA.

A elaboração de modelos empíricos polinomiais para ajustar valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento se mostrou eficiente e isso permitiu o cálculo da razão de viscosidades entre os componentes da mistura polimérica.

Assumindo-se incompressibilidade, foi possível calcular os valores de densidade no estado fundido para polipropileno e poliamida 6 em várias temperaturas. O desvio padrão das medidas foi menor para a PA6 do que para o PP.

### Calibrações em Bancada

A construção de superfícies de resposta permitiu que se observasse que a influência da distância da lâmpada ao centro da matriz é um pouco maior do que a distância da fotocélula ao centro da mesma.

Apesar de se usar um dispositivo para difundir a luz visível, verificou-se o efeito de assimetria na intensidade de radiação luminosa que chega até a fotocélula, devido ao fato da luminosidade ser mais intensa na região do filamento. A metodologia para observação e correção deste efeito permitiu a construção de filtros de compensação, que reduziram a discrepância na

intensidade luminosa entre região central e de borda, às expensas de se reduzir a escala de leitura.

A metodologia de sedimentação fracionada e sifonagem para estreitar curvas de DTP se mostrou eficiente somente se o tamanho desejado estiver presente em alta concentração no material original.

As calibrações feitas com os padrões de material cerâmico mostraram que o detector é sensível à variações da concentração, do tamanho e do tipo de partícula. O sinal do detector é influenciado pelo diâmetro médio ponderal. Também foi possível, através de um equacionamento adaptado da literatura, calcular o valor da seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ) em função da concentração e do tamanho de partícula, e também prever valores de  $\log [1 / (1 - V_N)]$  quando se conhece aquelas variáveis.

#### Inferências In-line durante a Extrusão

Foi observado que a variação do peso do pulso durante as medidas no estado transiente influencia nas medidas. As medidas foram então realizadas com peso de pulso constante de forma a evitar deslocamentos muito acentuados das curvas de DTR.

Ocorreu um aumento na intensidade do sinal normalizado do detector quando se aumentou a concentração de PA6 no pulso, ou quando se aumentou a concentração relativa de grupos reativos ( $[AA] / [NH_2]$ ). Neste último caso, se comprovou que isso ocorreu devido a uma redução do tamanho de partícula com o aumento na concentração de compatibilizante. A construção de um modelo empírico para correlacionar a massa de PA6 e o diâmetro médio de partícula com o sinal do detector mostrou que a interação entre estas variáveis é considerável, levando a concluir que o sinal obtido não é uma simples soma de efeitos independentes das variáveis.



Nas medidas realizadas em estado estacionário se verificou que o sinal normalizado do detector é uma função linear da concentração até 3% de PA6 em peso na blenda. Acima dessa concentração a relação não é mais linear, fato atribuído a efeitos de espalhamento múltiplo de radiação luminosa. A adição de compatibilizante em um fluxo de blenda com 2% de PA6 também apresentou variações, aumentando-se o sinal com o aumento na quantidade de compatibilizante adicionado. Medidas mostraram que houve uma redução no diâmetro médio de partícula com o aumento na concentração de compatibilizante adicionado.

Através do sinal normalizado do detector em função da concentração e diâmetro médio da fase de PA6 foi possível determinar valores de  $C_{ext}$ .

Em geral, segundo a literatura, as análises em tempo real servem para manter a representatividade de um sistema a ser analisado e diminuir o tempo de análise. Neste trabalho, se observou que as medidas em tempo real também se dedicam ao controle em tempo real de propriedades, no presente estudo, morfológicas e composicionais, a um tempo de análise curto e baixo custo.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar a pesquisa sobre o acompanhamento da reatividade de copolímeros reativos.
- Calcular os valores de seção transversal de extinção ( $C_{ext}$ ) em função do comprimento de onda da radiação empregada.
- Através do valor de  $C_{ext}$  quantificar os valores de índice de refração no estado fundido.
- Empregar a metodologia desenvolvida para outras blendas poliméricas.
- Aprofundar as análises de distribuição de tamanhos de partícula ao longo das curvas de DTR e correlacioná-las com parâmetros operacionais.
- Utilizar o sistema de detecção para o estudo de distribuição e dispersão de cargas em compósitos poliméricos.
- Estudar metodologias e equacionamentos para desmodular as contribuições da concentração, tamanho de partícula e interação no sinal do detector.
- Controlar outras propriedades (e.g. mecânicas e térmicas) através da correlação do sinal do detector com os valores das mesmas.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UTRACKI, L. A. History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature). **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 1, p. 2-17, 1992.
2. RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 2. ed. New York: Hanser, 1986, 568 p.
3. LAWAL, A.; KALYON, D. M. Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 17, p. 1325-1338, 1995.
4. WHITE, J. L. **Twin screw extrusion: technology and principles**. New York: Hanser, 1990.
5. DREIBLAT, A.; EISE, K. Intermeshing corotating twin-screw extruders. In: RAUWENDAAL, C. (Ed.). **Mixing in polymer processing**. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 241-265.
6. McCULLOUGH, M. C.; HILTON, B. T. The extrusion performance of co-rotating, intermeshing twin screw extrusion: an experimental investigation. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE 10, 1993, New Orleans. **Proceedings...** Brookfield: Society of Plastics Engineering, 1993. p. 3372-3379.
7. PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during mechano-thermoxi degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 445-453, 2004.

8. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
9. TODD, D. B. Residence time distribution in twin-screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 15, n. 6, p. 437 – 443, 1975.
10. HU, G.-H.; KADRI, I. On-line measurements of the residence time distribution in screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 5, p. 930-939, 1999.
11. HORNSBY, P. R.; TUNG, J. F.; TAVERDI, K. Characterization of Polyamide 6 made by reactive extrusion. Part 1: Synthesis and characterization of properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, p. 891-897, 1994.
12. UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers, 1989.
13. KIM, B.J.; WHITE, J. L. Bulk polymerization of ε-caprolactone in an internal mixer and in a twin screw extruder. **International Polymer Processing**, v. 17, n. 1, p. 33-43, 2002.
14. SPERLING, L. H. **Polymeric multicomponent materials: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
15. PAUL, D. R. et al. Polymer blends. In: BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986. v. 12.
16. BROWN, S. B. A survey of chemical reactions of monomers and polymers during extrusion processing. In. XANTHOS, M. **Reactive extrusion: principles and practice**. New York: Hanser Publishers, 1992, p. 75-199.

17. UTRACKI, L. A. Compatibilization of polymer blends. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 1008-1016, 2002.
18. BROWN, S. B.; ORLANDO, C. M. Reactive extrusion. In: BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
19. CHA, J.; WHITE, J. L. Maleic anhydride modification of polyolefin in a internal mixer and a twin-screw extruder: experiment and kinetic model. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 7, p. 1227-1237, 2001.
20. HU, G.-H.; KADRI, I. Preparation of macromolecular tracers and their use for studying the residence time distribution of polymeric systems. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 2, p. 299-311, 1999.
21. SHEARER, G.; TZOGANAKIS, C. Analysis of mixing during melt-melt blending in twin screw extruders using reactive polymer tracers. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 9, p. 1584-1596, 1999.
22. ASSOUN, L.; MANNING, S. C.; MOORE, R. B. Carboxylation of polypropylene by reactive extrusion with functionalised peroxides. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2571-2577, 1998.
23. TYAGI, S.; GHOSH, A. K. Morphology development during blending of immiscible polymers in screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 6, p. 1309-1321, 1992.
24. STONE, H. A. Dynamics of drop deformation and break up in viscous fluids. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 26, p. 65-102, 1994.

25. FAVIS, B. D. Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing. In.: PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer blends**. New York: John Wiley & Sons, 2000. v. 1, p. 501-537.
26. JANSSEN, J. M. H.; MEIJER, H. E. H. Dynamics of liquid-liquid mixing: a 2-zone model. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 22, p. 1766-1780, 1995.
27. ELMENDORP, J. J. A study of polymer blending microrheology. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, n. 6, p. 418-426, 1986.
28. UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: droplet dispersion and coalescence – a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824-1833, 1992.
29. COVAS, J. A. et al. Evolution of chemistry, morphology and rheology of various polymer systems along a twin-screw extruder. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 80, p. 1065-1074, 2002.
30. CHEN, Y.; LI, H. Phase morphology evolution and compatibility improvement of PP/ EPDM by ultrasound irradiation. **Polymer**, vol. 46, p. 7707-7714, 2005.
31. HONG, J. S. et al. Morphology development of PBT/ PE blends during extrusion and its reflection on the rheological properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 1702-1709, 2005.
32. LOZANO, T.; LAFLEUR, P. G.; GRMELA, M. A chemical model for the dispersion of fillers in a polymeric matrix. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 80, p. 1135-1142, 2002.



33. LOZANO, T. et al. Modeling filler dispersion along twin-screw extruder. **International Polymer Processing**, vol. 18, n. 1, p. 12-19, 2003.
34. VAINIO, T. P.; HARLIN, A.; SEPPÄLÄ, J. V. Screw optimization of a co-rotating twin-screw extruder for a binary immiscible blend. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 3, p. 225-232, 1995.
35. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Milligrams to kilograms: an evaluation of mixers for reactive polymer blending. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 1, p. 100-114, 1995.
36. SCOTT, C. E.; MACOSKO, C. W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. **Polymer**, v. 36, n. 3, p. 461-470, 1995.
37. LEE, J. K.; HAN, C. D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. **Polymer**, v. 41, p. 1799-1815, 2000.
38. SCOTT, C.; MACOSKO, C. Model experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 205-213, 1994.
39. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Evidence for inversion of phase continuity during morphology development in polymer blending. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 13, p. 1769-1781, 1996.
40. SHEARER, G.; TZOGANAKIS, C. The effects of kneading block design and operating conditions on distributive mixing in twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n. 5, p. 1095-1106, 2000.
41. SHEARER, G.; TZOGANAKIS, C. Relationship between local residence time and distributive mixing in sections of a twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 12, p. 2206-2215, 2001.

42. POTENTE, H. et al. Experimental investigation of the morphology development of polyblends in corotating twin-screw extruders. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 708-721, 2000.
43. POTENTE, H. et al. Morphology of polymer blends in the melting section of co-rotating twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 2, p. 222-231, 2001.
44. SHI, Z. H.; UTRACKI, L. A. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part II: theoretical derivations. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1834-1845, 1992.
45. BORDEREAU, V. et al. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part II: experimental procedure and preliminary results. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1846-1856, 1992.
46. SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Morphology development in polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1814-1823, 1992.
47. MACHADO, A. V. et al. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 1311-1320, 1999.
48. FILIPE, S. et al. Evolution of the morphological and rheological properties along the extruder length for compatibilized blends of a commercial liquid-crystalline polymer and polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 347-359, 2006.
49. YIN, Z. et al. Dependence of the morphology development on the kinetics of reactive melt blending of immiscible polymers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 1044-1050, 2002.

50. CHAUNDRY, B. I.; HAGE, E.; PESSAN, L. A. Effects of processing conditions on the phase morphology of PC/ ABS polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 1605-1613, 1998.
51. COATES, P. et al. In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. **Polymer**, v. 44, p. 5937-5949, 2003.
52. MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, vol. 42, n. 1, p. 170 -181, 2000
53. MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing. **Polymer Engineering and Science**, vol. 45, n. 1, p. 11-19, 2005.
54. ROHE, T. et al. Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes. **Talanta**, v. 50, p. 283-290, 1999.
55. BARNES, S. E. et al. Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for in-process characterization of high density polyethylene/ polypropylene blends during melt extrusion. **Applied Spectroscopy**, v. 59, n. 5, p. 611-619, 2005.
56. LEUKEL, J. et al. On-line morphology measurements during the extrusion of polymer blends. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6665-6667, 1998.
57. LEUKEL, J. et al. On-line morphology measurements during the extrusion of polymer blends. Disponível em: <<http://rheooptik.fmf.uni-freiburg.de/www/gronski/daten/paper/leukel/on-line.html>>. Acessado em 15/ago/2002.

58. TATIBOUËT, J.; HUNEAULT, M. A. In-line ultrasonic monitoring of filler dispersion during extrusion. **International Polymer Processing**, v. 17, n. 1, p. 49-52, 2002.
59. NODA, N. et al. Dielectric properties of nylon 6/ clay nanocomposites from on-line process monitoring and off-line measurements. **Polymer**, v. 46, p. 7201-7217, 2005.
60. BÉLANGER, C. et al. Morphological characterization of simulated polymer blends by light scattering. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1886-1895, 1992.
61. BÉLANGER, C. et al. A polarized light scattering approach for dispersed phase morphology characterization in simulated polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 21, p. 1589-1597, 1994.
62. MIGLER, K. B. et al. Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 2935-2943, 1997.
63. HOBBIÉ, E. K. et al. Light scattering and optical microscopy as in-line probes of polymer blend extrusion. **Advances in Polymer Technology**, v. 17, n. 4, p. 307-316, 1998.
64. MIGLER, K. B.; HOBBIÉ, E. K.; QIAO F. In-line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 11, p. 2282-2291, 1999.
65. QIAO, F. et al. Reactive compatibilization and in-line morphological analysis of blends of PET and a thermotropic liquid crystalline polymer. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 1, p. 77-85, 2001.

66. NAGATA, T.; OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. In-line monitoring of polyethylene density using near infrared (NIR) spectroscopy. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n. 5, p. 1107-1113, 2000.
67. HANSEN, M. G.; KHETTRY, A. In-line monitoring of molten polymers: near infrared spectroscopy, robust probes, and rapid data analysis. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 23, p. 1758-1766, 1994.
68. BATRA, J.; KHETTRY, A.; HANSEN, M. G. In-line monitoring of titanium dioxide content in poly(ethylene terephthalate) extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 23, p. 1767-1772, 1994.
69. SCHLATTER, G. et al. Online light scattering measurements: a method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 10, p. 1965-1975, 2002.
70. SERRA, C. et al. Online light scattering measurements as a mean to assess influence of extrusion parameters on non-reactive polymer blend morphology: experimental procedure and preliminary results. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 80, p. 1036-1043, 2002.
71. BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 1983, 532 p.
72. VAN HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 1957, 470 p.
73. MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1986, 400 p.
74. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. **Chemometrics**. New York: John Wiley & Sons, 1986, 338 p.

75. FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
76. PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.
77. MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994, 424 p.
78. FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria**. Campinas: UNICAMP, 2004, notas de aula.
79. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.
80. FISCHER, D. et al. In-line process monitoring melts by NIR spectroscopy. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 359, p. 74-77, 1997.
81. APRUZZESE, F.; RESHADAT, R.; BALKE, S. T. In-line monitoring of polymer processing: II: spectral data analysis. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 10, p. 1268-1274, 2002.
82. CHERFI, A.; FEVOTTE, G.; NOVAT, C. Robusto n-line measurement of conversion and molecular weight using NIR spectroscopy during solution polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 2510-2520, 2002.
83. NEUMANN, G. A. et al. Comparison between phenomenological and empirical models for gas-phase polymerization process control. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 2651-2660, 2006.

84. OTHMAN, N. S.; FÉVOTTE, G. Control of polymer molecular weight using near infrared spectroscopy. **AIChE Journal**, v. 50, n. 3, p. 654-664, 2004.
85. REIS, M. M. et al. Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering. **Polymer**, v. 44, p. 6123-6128, 2003.
86. CARTIER, H.; HU, G.-H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends. **Polymer**, v. 42, p. 8807-8816, 2001.
87. HU, G.-H.; CARTIER, H.; PLUMMER, C. Reactive extrusion: toward nanoblends. **Macromolecules**, v. 32, p. 4713-4718, 1999.
88. BETTINI, S. H. P.; AGNELLI, J. A. M. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. **Polymer Testing**, v. 19, p. 3-15, 2000.
89. GONZÁLEZ-MONTIEL, A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology of nylon 6/ polypropylene blends compatibilized with maleated polypropylene. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 33, p. 1751-1767, 1995.
90. ROEDER, J. et al. Polypropylene/ polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains. **Polymer Testing**, v. 21, p. 815-821, 2002.
91. TUCKER, J. D.; LEE, S.; EINSPOHN, R. L. A study of the effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the mechanical and morphological properties of polypropylene/ nylon 6 blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n. 12, p. 2577-2589, 2000.

92. SCLAVONS, M. et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. **Polymer**, v. 41, p. 1989-1999, 2000.
93. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: Editora da UFSCar, 2000.
94. BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. Barcelona: Reverte, 1975.
95. ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, n. 279, p. 5-10, 1997.
96. SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975, vol. 1.
97. SWOKOWSKI, E. W. Cálculo com geometria analítica. Trad.: A. A. Farias. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1994.
98. JALAVA, J.-P. et al. Determination of particle and crystal size distribution from turbidity spectrum of TiO<sub>2</sub> pigments by means of T-matrix. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Transference**, v. 60, p. 399-409, 1998.
99. BRANDRUP, J.; IMERGUT, E. H. **Polymer handbook**. 3. ed. New York: John Wiley, 1975.
100. SONG, Z.; BAKER, W. E. Chemical reactions and reactivity of primary, secondary, and tertiary diamines with acid functionalized polymers. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 30, p. 1589-1600, 1992.



101. TOBIN, M. C. The infrared spectra of polymers. 3: the infrared and raman spectra of isotactic polypropylene. **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 2, 216-219, 1960.
102. PSARKI, M.; PRACELLA, M.; GALESKI, A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/ functionalized polyolefin blends. **Polymer**, v. 41, p. 4923-4932, 2000.
103. WILKINSON, A. N. et al. Phase structure in polypropylene/ PA6/ SEBS blends. **Polymer**, v. 40, p. 4971-4975, 1999.
104. BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 348p.



## APÊNDICE A

Tabela A. 1. Valores de viscosidade em função de taxa de cisalhamento para PP e PA6 extrudados em 240, 260 e 280 °C.

Temperatura (°C)	PA6				PP			
	Medida 1		Medida 2		Medida 1		Medida 2	
	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$	$\dot{\gamma}_{\text{corr}}$	$\eta_{\text{corr}}$
240	68,57	302,91	68,57	329,31	81,33	295,03	81,33	332,22
	99,22	291,54	99,22	298,63	118,11	250,32	118,11	274,57
	203,99	255,95	203,99	260,33	244,53	176,23	244,53	189,99
	421,06	219,99	421,06	220,19	508,26	119,97	508,26	124,62
	761,54	186,67	761,54	184,82	924,17	83,59	924,17	85,98
	1114,18	163,30	1114,18	160,79	1356,34	65,76	1356,34	66,99
	2353,37	117,10	2353,37	115,15	2878,45	39,90	2878,45	40,13
	5046,05	76,06	5046,05	74,67	6180,01	23,43	6180,01	23,40
	9534,31	49,52	9534,31	48,68	11629,69	14,73	11629,69	14,69
260	70,81	207,88	70,81	201,26	84,60	283,36	84,60	299,81
	101,93	174,92	101,93	167,29	122,49	229,16	122,49	244,67
	206,95	143,33	206,95	137,62	251,80	153,35	251,80	165,87
	420,18	125,98	420,18	122,05	518,50	103,18	518,50	109,71
	746,80	115,88	746,80	111,43	933,54	73,10	933,54	77,11
	1077,85	105,32	1077,85	99,35	1359,66	58,06	1359,66	60,39
	2200,83	82,87	2200,83	79,47	2831,67	36,16	2831,67	36,93
	4498,00	60,63	4498,00	58,57	5923,32	21,94	5923,32	22,11
8043,90	44,19	8043,90	42,72	10829,17	14,31	10829,17	14,47	
280	75,79	101,19	75,79	102,17	86,56	279,02	86,56	263,08
	105,60	91,99	105,60	91,48	125,22	228,84	125,22	209,76
	205,10	83,14	205,10	84,02	256,83	151,21	256,83	139,18
	405,26	75,64	405,26	74,64	527,37	98,75	527,37	92,24
	711,64	68,14	711,64	69,52	946,82	68,76	946,82	65,38
	1024,01	64,27	1024,01	64,94	1376,05	54,53	1376,05	52,05
	2105,22	54,00	2105,22	54,65	2851,44	33,07	2851,44	32,36
	4444,33	41,48	4444,33	41,65	5925,99	20,00	5925,99	19,65
	8465,61	30,20	8465,61	30,19	10761,43	13,10	10761,43	12,91



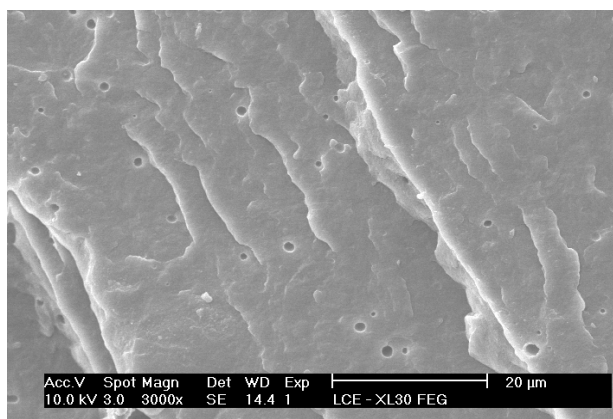
## APÊNDICE B

Tabela B. 1. Resistência da fotocélula em função das distâncias da lâmpada e da fotocélula ao centro da fenda da matriz. Dados em  $k\Omega$ .

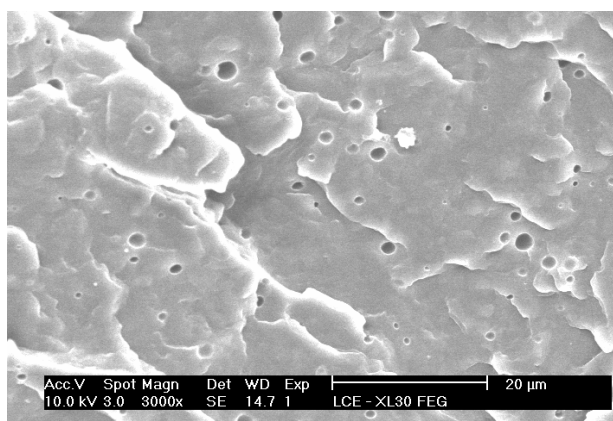
		Distância da lâmpada ao centro da matriz (mm)						
		67,5	72,5	77,5	82,5	87,5	92,5	97,5
Distância da lâmpada ao centro da matriz (mm)	74,5	0,42	0,52	0,61	0,70	0,77	0,84	0,92
	79,5	0,46	0,56	0,66	0,75	0,82	0,90	0,97
	84,5	0,51	0,63	0,73	0,82	0,9	0,98	1,06
	89,5	0,58	0,71	0,82	0,93	1,02	1,11	1,20
	94,5	0,67	0,82	0,95	1,07	1,18	1,28	1,39
	99,5	0,76	0,93	1,09	1,23	1,35	1,47	1,60
	104,5	0,85	1,05	1,22	1,38	1,52	1,66	1,81
	109,5	0,95	1,17	1,36	1,54	1,70	1,84	2,02
	114,5	1,06	1,29	1,51	1,7	1,87	2,02	2,23
	119,5	1,16	1,40	1,63	1,83	2,01	2,18	2,40
	124,5	1,24	1,49	1,72	1,93	2,12	2,29	2,53



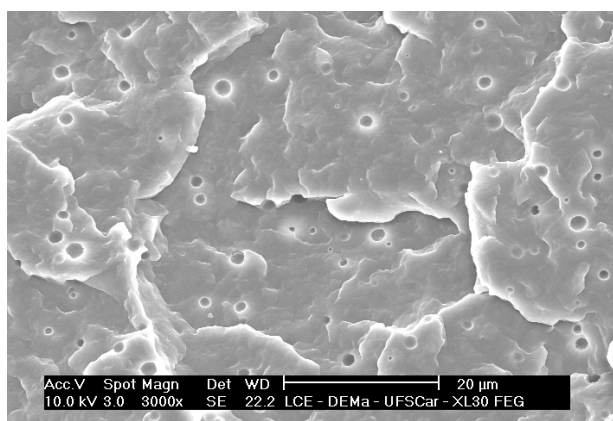
## APÊNDICE C



(a)

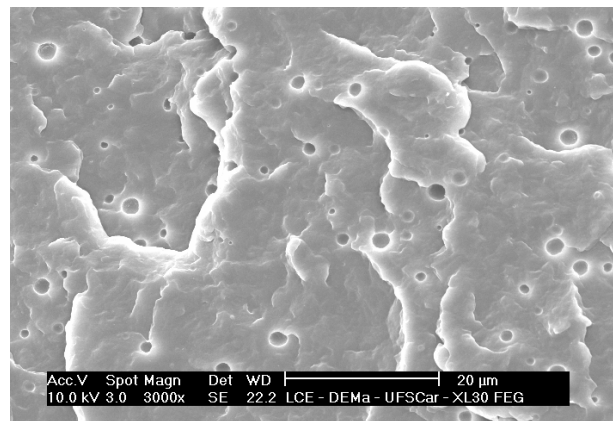


(b)

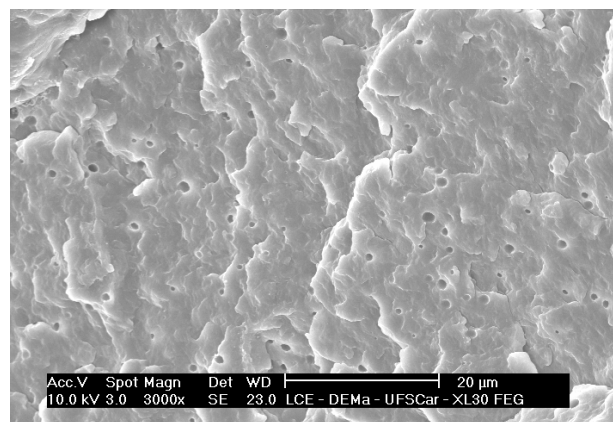


(c)

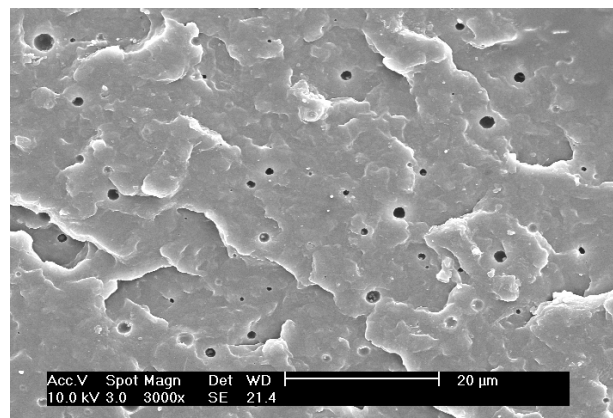
Figura C 1. Micrografias típicas de PP/ PA6, sem compatibilizante, coletadas no pico durante análises no estado transiente, com massa de PA6 variando de: a) 0,4 g; b) 0,6 g; c) 0,8g.



(a)



(b)



(c)

Figura C 2. Micrografias de PP/ PP-g-AA/ PA6 coletadas no pico durante análises no estado transiente, com massa de PA6 fixa e igual a 0,8 g e [AA]/ [NH<sub>2</sub>] variando de: a) 0 b) 1; c) 2.



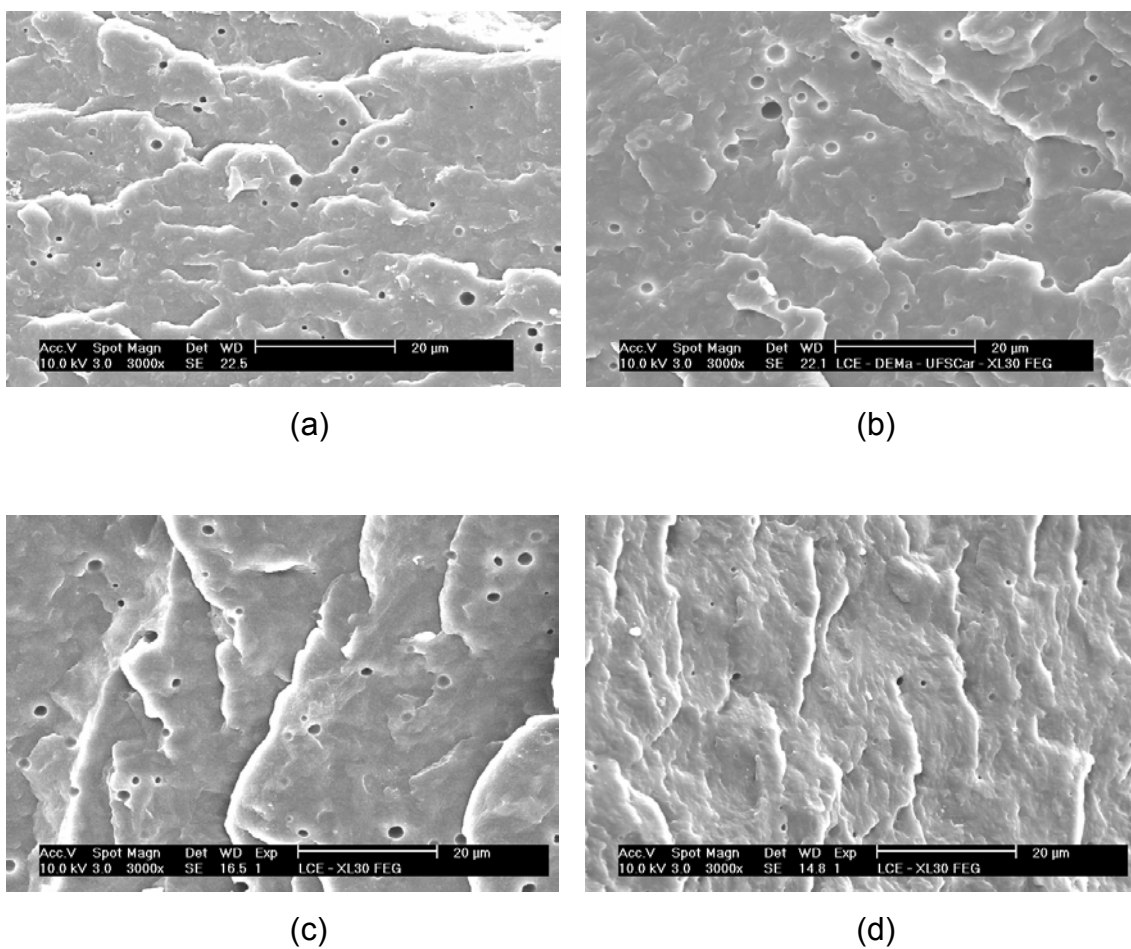
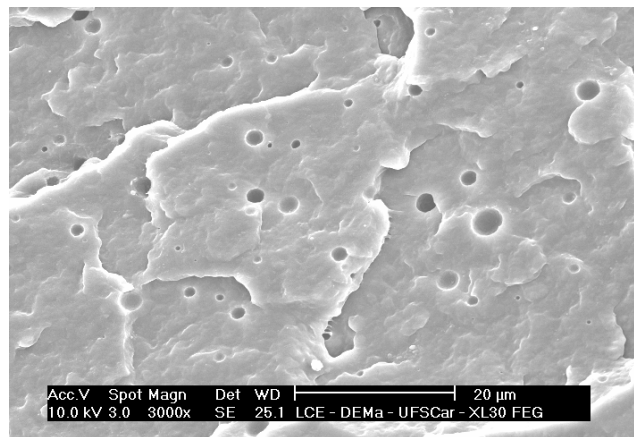
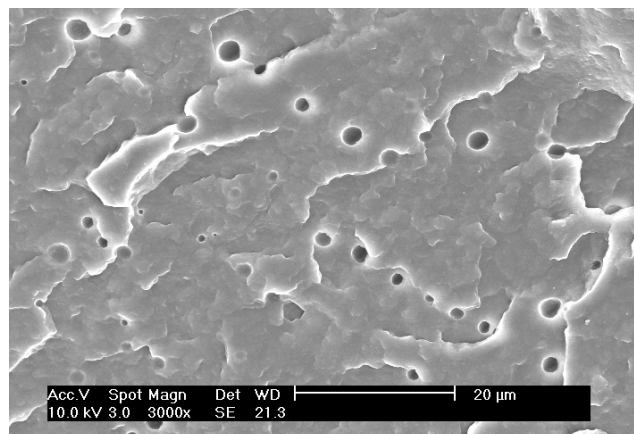


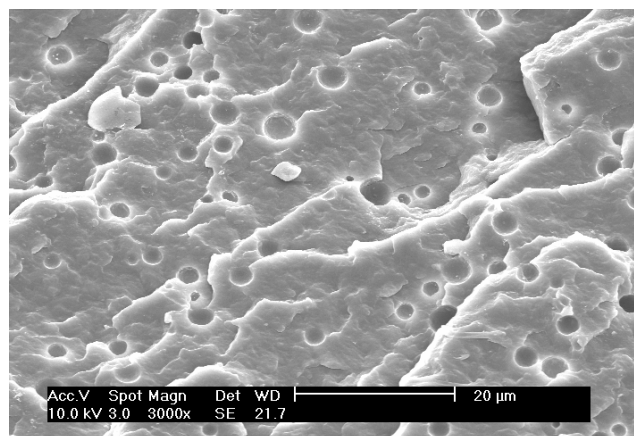
Figura C 3. Micrografias de PP/ PA6 coletadas ao longo de uma curva de DTR durante análises no estado transiente, para massa de PA6 fixa e igual a 0,8 g: a) 140 s; b) 160 s (pico); c) 200 s; d) 240 s.



(a)



(b)



(c)

Figura C 4. Micrografia de blenda PP/ PA6, sem compatibilizante, processadas no estado estacionário, com concentração de PA6 variando em: a) 1%; b) 2%; c) 5%.

## ANEXO A

### ***Análise de Componentes Principais***

A análise de componentes principais (PCA) é a manipulação matemática dos dados de uma matriz onde o objetivo é representar a variação presente em muitas variáveis usando um pequeno número de fatores [104]. Um novo sistema de coordenadas é construído no qual se plota as amostras usando fatores melhores do que as variáveis medidas originalmente para redefinir os eixos. Os novos eixos referem-se à fatores ou componentes principais (PCs), permitindo ao analista investigar matrizes com muitas variáveis e visionar a verdadeira natureza multivariada dos dados em um pequeno número de dimensões. A distância entre as amostras são usadas para definir similaridades e diferenças. Em termos matemáticos, o objetivo do PCA é descrever as distâncias entre pontos (espalhamento ou variação) usando poucos eixos ou dimensões. Isto é efetuado pela construção dos eixos dos componentes principais que se alinham com os dados. Todas as componentes principais têm as seguintes propriedades:

1. A primeira componente principal interpreta a máxima soma da variação possível nos dados coletados em uma direção e descreve a máxima propagação dos dados. Além disso, a percentagem da variação total dos dados coletados descrita por qualquer componente principal pode ser precisamente calculado. No exemplo da Figura A. , 98 % dos dados são explicados pela componente PC1.

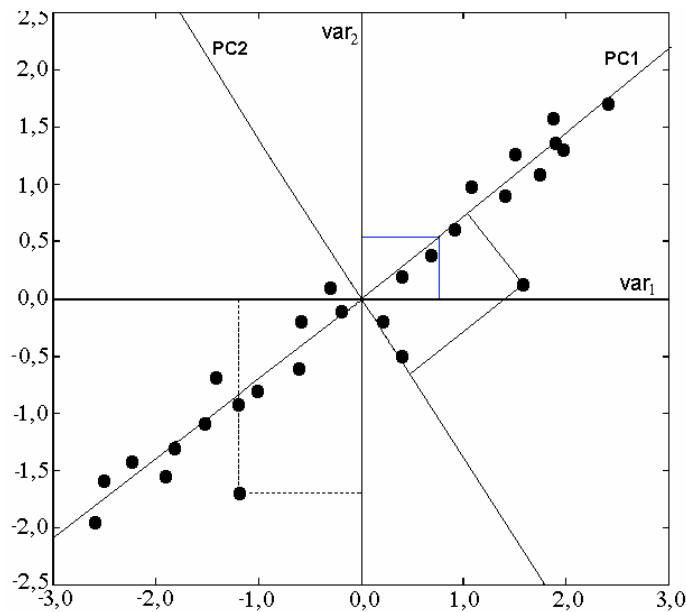


Figura A. 1. Relação entre o sistema de eixo original e das componentes principais.

2. As amostras que têm coordenadas no sistema de eixo original (definido pelas variáveis originais) também possuem coordenadas no novo eixo de PC. Isto pode ser descoberto projetando-se uma linha perpendicular da amostra para eixo da componente principal. Na Figura A. isto é mostrado pela linha que projeta a amostra aos eixos PC1 e PC2. As coordenadas da amostra relativa ao eixo das componentes principais são chamadas escores.
3. Cada PC é construído a partir da combinação da variável original medida. O quanto uma variável medida contribui para um PC depende da orientação relativa no espaço do PC e do eixo da variável. Quanto maior a proximidade entre um eixo de componente principal e um eixo original de variáveis, maior a contribuição deste último para o primeiro. Para interpretação, isto é útil para saber qual variável contribui mais significativamente para a componente principal individual. Estes são os eixos que potencialmente o discrimina melhor as amostras.

4. Excluir componentes principais que pouco contribuem na discriminação do conjunto de variáveis é uma maneira de filtrar ruídos deste conjunto. Isto ocorre porque a primeira PC é calculada para ter a máxima relação sinal-ruído, descrevendo a maior variação possível do conjunto de dados. Como o ruído é distribuído entre todas as PC e a relação sinal-ruído diminui subseqüentemente para os outros PC calculados, componentes principais insignificantes podem descrever mais ruído do que sinal.
5. O número máximo de componentes principais que podem ser calculados é o menor dos números de amostras ou variáveis.
6. Eixos de componentes principais são ortogonais entre si.