

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

DESENVOLVIMENTO DE PERFIS EXTRUDADOS DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM FARINHA DE MADEIRA

Cristiano Ribeiro de Santi

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

**DESENVOLVIMENTO DE PERFIS EXTRUDADOS DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM FARINHA DE MADEIRA**

Cristiano Ribeiro de Santi

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. Elias Hage Jr.

Co-orientador: Dr. Carlos Alberto F. Correa

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

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

S235dp

Santi, Cristiano Ribeiro de.

Desenvolvimento de perfis extrudados de compósitos de polietileno de alta densidade com farinha de madeira / Cristiano Ribeiro de Santi. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 174 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Compósitos. 2. Polímeros. 3. Madeira. 4. Reologia. 5. Polietileno. 6. Farinha de madeira. I. Título.

CDD: 620.118 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pela dedicação, suporte, compreensão e amor incondicionais em todos os instantes da minha vida.

À minha esposa Glaucia pelo amor verdadeiro que cultivamos a todo o momento. À minha filha Helena por iluminar nossa vida a cada segundo de sua existência.

Às minhas irmãs, Verônica e Carolina, pela existência, amizade e carinho que cultivamos.

À Lilia e Rinaldo por nos receberem como filhos em nossa permanência no Canadá.

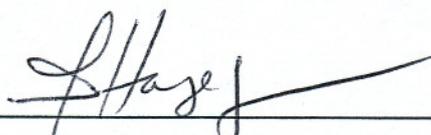
A Deus, nosso pai eterno, por iluminar e nos proteger em nossos caminhos.

VITAE DO CANDIDATO

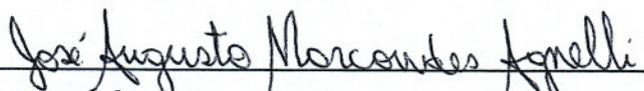
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar - Universidade Federal de São Carlos (2005), Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1998)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CRISTIANO RIBEIRO DE SANTI, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 17 DE DEZEMBRO DE 2009

BANCA EXAMINADORA:



DR. ELIAS HAGE JR
ORIENTADOR
DEMa/UFSCar



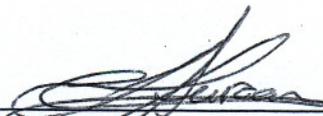
DR. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
PPG-CEM/UFSCar



DR. JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA
PPG-CEM/UFSCar



DR. ALCIDES LOPES LEÃO
FCA/UNESP BOTUCATU



DR. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO
CECS/UFABC

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Elias Hage Jr., pela amizade, ajuda e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Carlos Alberto Flávio Corrêa por todo o incentivo, correções e suporte em todos os momentos da execução desta tese.

Ao Prof. John Vlachopoulos pelo enriquecimento e credibilidade que trouxe e esta tese e às publicações.

Ao amigo Carlos Razzino que cedeu importantes conhecimentos adquiridos que serviram de base ao início dos trabalhos.

Ao Prof. Canevarolo, pelas importantes sugestões apontadas em sua participação no exame de qualificação.

Aos amigos, Oswaldo, Carol e Kiko, pela convivência, amizade e cooperação.

À Malu e ao Geraldo pelos auxílios e esclarecimentos em todo o período de realização deste doutorado.

Aos técnicos de Laboratório, José Luiz, Carlinhos, Mário e Lourival pela cooperação e gentileza em vários momentos.

Ao pessoal da USF, Batista e José Carlos pela paciência e cooperação no acompanhamento e execução dos experimentos.

Ao pessoal da McMaster, Elisabeth e Velichko pela integração e suporte no período de doutorado-sanduiche.

À Braskem, em especial a Marcos e Luciano, pelos materiais e informações fornecidas.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

A extrusão de perfis poliméricos apresenta algumas peculiaridades decorrentes do comportamento de fluxo destes materiais durante o processamento. Por outro lado, o projeto e construção de matrizes para perfis ainda tem sido mais resultado da experiência dos profissionais envolvidos do que um projeto de engenharia na sua essência. Neste trabalho, procurou-se aliar conceitos de engenharia auxiliada por computador ao comportamento reológico de compósitos termoplásticos reforçados com madeira no projeto de matrizes para perfis. As formulações preparadas foram constituídas de 60% em peso de PEAD, com e sem compatibilizante, compostos com até 40% de farinha de madeira e lubrificante. Propriedades reológicas em reometria capilar e oscilatória foram investigadas. Devido a dificuldades experimentais encontradas nestes métodos de reometria quando na presença de cargas de grande tamanho médio de partículas ou em sistemas altamente carregados, uma abordagem sistemática para coleta de dados a partir de um reômetro de torque foi avaliada, junto a um modelo matemático para obtenção de parâmetros de Lei das Potências, onde os resultados estiveram em concordância em relação às medidas obtidas em reometria capilar e oscilatória para polímeros puros. Para os compósitos, os resultados de reometria de torque e capilar virtualmente coincidem, porém as viscosidades são inferiores àquelas medidas em reometria oscilatória. *Softwares* de simulação foram empregados no projeto de matrizes e na interpretação dos dados experimentais. Uma matriz com região do paralelo resfriada acoplada a uma extrusora de rosca única foi utilizada para a extrusão dos perfis. Uma vez alcançadas condições estáveis de extrusão, a temperatura, pressão e a produtividade linear foram monitoradas e amostras dos perfis foram cortadas para determinação de propriedades mecânicas em flexão. Os resultados indicaram que a descarga linear e as propriedades dos perfis foram influenciadas por uma combinação de fatores associados à formulação do compósito, condições de processo e resfriamento da matriz. As condições ótimas de processo para obtenção de perfis uniformes puderam ser reproduzidas através da simulação.

DEVELOPMENT OF EXTRUDED PROFILES FROM HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND WOOD FLOUR COMPOSITES

ABSTRACT

Polymer profiles extrusion shows some peculiarity due to the flow behavior of these materials during the processing. On the other hand, the profile die design and tooling has been more a result of professional's expertise than an engineering project in essence. In the present work, it was aimed to combining concepts of computer's aided engineering to rheological behavior of wood thermoplastic composites on profile die design. The prepared formulation where comprised of 60%wt HDPE, with and without a coupling agent, compounded with up to 40%wt wood flour and lubricant. Rheological properties in capillary and oscillatory rheometry were investigated. Due to experimental difficulties found in such rheometry methods when large particle size fillers are present or in highly loaded systems, a systematic approach for data collecting from a torque rheometer was evaluated, together with a mathematical model for power law parameters evaluation, where the results has been found in agreement to the data of capillary and oscillatory rheometry for neat polymers. For the composites, the results of torque and capillary rheometry virtually coincide, but the viscosities are lower than those measured in oscillatory rheometry. Simulation software was employed both in the die design and experimental data explanation. A cooled land die attached to a single screw extruder was employed for profile extrusion. Once steady extrusion conditions were achieved, temperature, pressure and linear output were monitored and profile's samples were cut for mechanical properties evaluation in flexural mode. The results shown that linear output and profile's properties were influenced by a combination of factors associated to composite formulation, processing conditions and die cooling. The optimum processing conditions for uniform profile extrusion could be reproduced by computer simulation.

PUBLICAÇÕES

Publicações em periódicos indexados

- SANTI, C.R., HAGE Jr., E., CORREA, C.A., VLACHOPOULOS, J., “Torque Viscometry of Molten Polymers and Composites”, Applied Rheology, 19, 13148-1 – 13148-7, 2009.
- SANTI, C.R., HAGE Jr., E., VLACHOPOULOS, J., CORREA, C.A., “Rheology and Processing of HDPE/Wood Flour Composites”, Intern. Polymer Processing, XXIV, 346-353, 2009.

Apresentação oral em congresso internacional

- SANTI, C.R.; HAGE Jr. E.; CORREA, C.A., “Torque Viscometry of Wood Polymer Composites”, 4th Wood Fibre Polymer Composites International Symposium, Bordeaux, France, May 30-31, 2009.

Trabalhos completos em congressos internacionais

- SANTI, C.R.; HAGE Jr. E.; CORREA, C.A., “Torque Viscometry of Wood Polymer Composites”, In Proceedings of the 4th Wood Fibre Polymer Composites International Symposium, Bordeaux, France, May 30-31, 2009.
- CORREA, C.A.; SANTI, C.R.; HAGE Jr. E.; VLACHOPOULOS J., “Processing and Rheology in HDPE/Wood Flour Composites”, In Proceedings of the 10th International Conference on Progress in Wood & Biofibre Plastic Composites, Toronto, Canada, May 12-14, 2008.
- CORREA, C.A.; SANTI, C.R.; RAZZINO C.A.; HAGE Jr. E.; HRISTOV V.; VLACHOPOULOS J., “Flow Properties Evaluations in Multicomponent HDPE/Woodplastic Composites”, Anais The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador, Brazil, May 27-31, 2007.

Trabalhos completos em congressos nacionais

- SANTI, C.R.; HAGE Jr. E.; CORREA, C.A.; VLACHOPOULOS J., “Profile Extrusion of WPC’S Supported by Rheological and Simulation Data”, 10^o CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 13 a 17 de outubro de 2009.
- CORREA, C.A.; SANTI, C.R.; HAGE Jr. E., “Extruded Profiles from Wood and Biofibre Composites”, 18^o CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, 24-28 de novembro de 2008.
- SANTI, C.R.; HAGE Jr. E.; CORREA, C.A.; VLACHOPOULOS J., “Processing and Rheology in HDPE/Wood Flour Composites”, 7th Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Guarujá, SP, 28 de setembro a 02 de outubro de 2008.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1 Reologia de Polímeros Carregados	7
2.1.1 Reologia - Princípios Básicos para Sistemas Carregados.....	8
2.1.2 Efeitos da Adição de Cargas na Viscosidade	13
2.1.3 Estudos Reológicos em WPCs.....	15
2.1.4 Reometria Capilar e Oscilatória.....	17
2.1.5 Reometria de Torque.....	19
2.2 Influência da Qualidade da Madeira no Processo de Extrusão de WPC e em Propriedades do Produto	21
2.3 Lubrificantes e Aditivos para Controle Reológico para Compósitos Termoplásticos.....	27
2.4 Adesão Interfacial em Compósitos WPC	29
2.5 Propriedades Mecânicas em WPCs.....	35
2.6 Aspectos em Processamento de WPCs.....	38
2.7 Princípios de Projeto de Matrizes para Perfis	42
2.7.1 Balanceamento de Fluxo em Matrizes para Extrusão de Perfis	43
2.7.2 Projeto do Canal de Fluxo	47
2.7.3 Projeto de Matrizes de Extrusão com Auxílio de Computador.....	59
2.7.4 Projeto Mecânico.....	63
2.8 Matrizes para Compósitos de Termoplásticos com Madeira.....	66
2.8.1 Processo Strandex	67
2.8.2 Processo Trex.....	69
2.8.3 Processo EIN.....	70

2.8.4	Processo AERT	72
2.8.5	Considerações sobre Matrizes para Compósitos com Madeira.....	74
2.9	Comentários Finais Sobre a Revisão da Literatura e Fundamentação Teórica	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1	Materiais Utilizados e Preparação das Formulações	77
3.2	Reometria Capilar e Análise de Escorregamento na Parede	79
3.3	Reometria de Placas Paralelas	81
3.4	Reometria de Torque	82
3.4.1	Materiais e Composições.....	83
3.4.2	Dependência da Viscosidade com a Temperatura	85
3.5	Extrusão dos Perfis em Matriz Retangular	86
3.6	Propriedades Mecânicas em Flexão	89
3.7	Projeto de uma Matriz de Geometria Complexa.....	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
4.1	Formulação e Preparação dos Compósitos	91
4.2	Reometria Capilar e Análise de Escorregamento na Parede	92
4.3	Reometria de Placas Paralelas	98
4.4	Reometria de Torque	102
4.4.1	Cálculo da Constante de Sensibilidade à Temperatura.....	103
4.4.2	Cálculo do Raio Efetivo do Reômetro de Torque.....	105
4.4.3	Medições de Viscosidade no Reômetro de Torque	106
4.5	Extrusão dos Perfis	115
4.6	Propriedades Mecânicas em Flexão	125
4.7	Projeto e Simulação de uma Matriz de Geometria Complexa	128
4.8	Confecção da Matriz de Geometria Complexa.....	137
4.9	Extrusão Através da Matriz de Geometria Complexa.....	138
4.10	Discussão Geral dos Resultados	141
5	CONCLUSÕES.....	145
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	147
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
	ANEXO A	161
	ANEXO B	169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Influência do tipo de madeira em parâmetros de extrusão, numa formulação 75% em massa de madeira com PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex T58, Cincinnati Extrusion)	22
Tabela 2.2 – Propriedades de material e parâmetros de extrusão com dois diferentes tipos de madeira, numa formulação 60% em massa de madeira com PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)	23
Tabela 2.3 – Influência do teor de umidade da madeira no processo de extrusão e propriedades do material, numa formulação 60% em massa de madeira abeto, 40% PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)	24
Tabela 2.4 – Influência do tamanho de partícula da madeira no processo de extrusão e propriedades do material, numa formulação 60% em massa de madeira abeto, 40% PP e aditivos, numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)	25
Tabela 3.1 – Propriedades dos polímeros utilizados	84
Tabela 4.1 – Formulação dos compósitos misturadas em extrusora rosca dupla e empregados nos testes de reometria e na extrusão de perfis.	92
Tabela 4.2 – Índice da Lei das Potências (n) e Consistência (m), determinados em reometria capilar à 180°C com matriz de diâmetro 2 mm, $L/D = 16$ e 180° no seu ângulo de entrada.	93
Tabela 4.3 – Parâmetros da Lei das Potências à 180°C	95
Tabela 4.4 – Parâmetros da Lei das Potências para Reometria de Placas Paralelas a 180°C	99
Tabela 4.5 – Valores da constante de sensibilidade a temperatura b	105
Tabela 4.6 – Parâmetros da Lei das Potências e dados da reometria de torque para cálculos de R_j	106
Tabela 4.7 – Parâmetros a partir de reometria de torque e capilar	112
Tabela 4.8 – Valores da constante de sensibilidade à temperatura b	113
Tabela 4.9 – Parâmetros de Lei das Potências obtidos por reometria capilar e torque.....	115
Tabela 4.10 – Comportamento na extrusão dos perfis, extrudados numa extrusora rosca simples equipada com uma matriz retangular 25 x 6mm em um perfil de temperatura no canhão entre 150°C a 185°C e 140°C na matriz.....	116

Tabela 4.11 – Condições de contorno para simulação na matriz retangular	122
Tabela 4.12 – Resultados obtidos a partir da simulação para a matriz retangular	123
Tabela 4.13 – Variáveis de controle na extrusão dos perfis com uso da matriz de geometria complexa para a formulação W40ML.....	139
Tabela 4.14 – Variáveis de controle na extrusão dos perfis com uso da matriz de geometria complexa para a formulação W80ML.....	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Imagens de aplicações de WPC (fonte: Cincinnati Extrusion)	2
Figura 2.1 – Perfis de velocidade através de um tubo de: a) fluido Newtoniano (parabólico); b) fluido da Lei das Potências (fluxo tipo “pistão”), com $n = 0,7$; c) idem, com $n = 0,2$	9
Figura 2.2 – Perfis de taxa de cisalhamento através de um tubo de: a) um fluido Newtoniano ; b) fluido da Lei das Potências, com $n= 0,7$; c) idem, com $n= 0,2$	10
Figura 2.3 – Experimento realizado com capilares de mesmo L/R e diferentes raios. Se existir escorregamento na parede como mostrado em (b), a inclinação da curva (a) é diferente de zero	12
Figura 2.4 – Defeito superficial em WPC classificado como rasgamento de superfície	17
Figura 2.5 – Processo por batelada em misturador interno tipo k-mixer (Catálogo técnico Drais®)	39
Figura 2.6 – Processos de extrusão contínua de termoplásticos com resíduos de madeira. (a) Laminados obtidos por extrusão direta para uso em painéis automobilísticos (processo <i>woodstock</i> ®) e (b) Extrusão de perfis acabados para uso em aplicações estruturais na construção civil.	40
Figura 2.7 – Perfil assimétrico dividido em áreas com geometria sobre a qual fica mais fácil equacionar o fluxo.	43
Figura 2.8 – Perfil empenando durante a extrusão	43
Figura 2.9 – Matrizes com geometrias simples para extrusão de perfis	46
Figura 2.10 - Ilustração da região de convergência de fluxo no interior de uma matriz plana (slit die).	49
Figura 2.11 – Perfil em L e duas matrizes.	52
Figura 2.12 – Dois métodos de correção dos cantos de uma matriz retangular ..	53
Figura 2.13 – Matrizes com mandril para produção de um perfil retangular oco .	54
Figura 2.14 – Esquema de adaptadores retos e cônicos fixados à extrusora e matriz.	55
Figura 2.15 – Inchamento do extrudado, $IE = De/Di$	56
Figura 2.16 – Perfil em “L” dividido em seções para simulação do fluxo bidimensional no Profilecad®	62
Figura 2.17 – Matriz para processo Strandex	67

Figura 2.18 – Matriz para processo Trex	69
Figura 2.19 – Matriz para processo EIN.....	71
Figura 2.20 – Matriz para processo AERT	73
Figura 3.1 – Distribuição de tamanho de partículas da farinha de madeira (Dados fornecidos pelo fornecedor Pinhopó)	77
Figura 3.2 – Perfil da rosca para mistura do compósito PEAD/farinha de madeira. As regiões com elementos denominados KB são as zonas de malaxagem. A, B e C indicam os pontos de alimentação do polímero (e do compatibilizante, quando presente), da madeira (e do lubrificante, quando presente) e da degasagem, respectivamente.....	79
Figura 3.3 – Aspecto da matriz tipo <i>slit die</i> utilizada	80
Figura 3.4 – Ilustração esquemática de um misturador de rotores duplos idênticos	83
Figura 3.5 – Desenho da matriz retangular utilizada.....	86
Figura 3.6 – Matriz retangular corte A:A	87
Figura 3.7 – Matriz retangular corte B:B	88
Figura 3.8 – Matriz retangular em teste após montagem.....	88
Figura 3.9 – Esboço do perfil proposto	89
Figura 4.1 – Viscosidade sob cisalhamento para todas as formulações determinados em reometria capilar à 180°C com matriz de diâmetro 2 mm, $L/D = 16$ e 180° no seu ângulo de entrada	94
Figura 4.2 – Região demarcada na Figura 4.1 para melhor visualização das curvas	94
Figura 4.3 – Pressão <i>versus</i> Taxa de Cisalhamento na <i>Slit Die</i>	96
Figura 4.4 – Velocidade de escorregamento na parede dos compósitos WPC em função da tensão de cisalhamento, determinada pelo método de Mooney a partir de três matrizes com diâmetros de 1,0, 1,5 e 2,0mm (ângulo de entrada 180°), $L/D = 16$, e taxas de cisalhamento entre 100 e 400 s^{-1}	97
Figura 4.5 – Viscosidade complexa à 180°C, com deformação de 0,1% e varreduras dinâmicas de frequência nesta deformação executadas na faixa de 0,1 a 100 rad/s.....	99
Figura 4.6 – Viscosidade complexa à 180°C, comparando-se o efeito do compatibilizante nas formulações. A escala de varredura de frequências foi reduzida para melhor visualização	101

Figura 4.7 – Dados de Torque <i>versus</i> Tempo em Reometria de Torque, a um volume constante de 50 cm ³ para cada formulação alimentado na câmara do reômetro e misturado a 180°C e 50rpm durante 20 minutos.	102
Figura 4.8 – Dados de Temperatura <i>versus</i> Tempo em Reometria de Torque, a um volume constante de 50cm ³ para cada formulação alimentado na câmara do reômetro e misturado a 180°C e 50rpm durante 20 minutos. ...	103
Figura 4.9 – Medidas de torque e temperatura com PEAD-1 à velocidade constante	104
Figura 4.10 – Gráfico de regressão exponencial para PEAD-1	104
Figura 4.11 – Torque <i>versus</i> velocidade dos rotores para PEAD-1	107
Figura 4.12 – Torque <i>versus</i> velocidade dos rotores para PEBD	107
Figura 4.13 – Resultados de viscosidades para PEAD-1	109
Figura 4.14 – Resultados de viscosidades para PEAD-2	109
Figura 4.15 – Resultados de viscosidades para PEBD.....	110
Figura 4.16 – Resultados de viscosidades para PEBDL.....	110
Figura 4.17 – Viscosidades compósito W80	111
Figura 4.18 – Viscosidades compósito PEAD-1/CaCO ₃	111
Figura 4.19 – Viscosidades compósito PEAD-1/Talco	112
Figura 4.20 – Viscosidades compósito W80M	113
Figura 4.21 – Viscosidades compósito W80ML	114
Figura 4.22 – Aspecto da matriz e perfil extrudado.....	117
Figura 4.23 – Perfil extrudado.....	117
Figura 4.24 – Inchamento localizado no perfil extrudado.....	118
Figura 4.25 – Contornos de velocidades na matriz.....	118
Figura 4.26 – Condições de contorno para a simulação por elementos finitos do final da extrusora á saída da matriz.....	119
Figura 4.27 – Simulação de temperaturas para W80ML a 0,4 mm/s	120
Figura 4.28 – Perfil de temperatura na seção de saída da matriz.....	120
Figura 4.29 – Simulação de temperaturas para W80ML a 1,0 mm/s	121
Figura 4.30 – Perfil de temperatura na seção de saída da matriz.....	122
Figura 4.31 – Perfil de pressões na seção de saída da matriz	124
Figura 4.32 – Perfil de velocidades na seção de saída da matriz	125
Figura 4.33 – Módulo de Flexão – ASTM D 790-00.....	126
Figura 4.34 – Resistência à Flexão – ASTM D 790-00	127
Figura 4.35 – Geometria da matriz inserida no Profilecad	129

Figura 4.36 – Malha FEM gerada.....	130
Figura 4.37 – Análise da velocidade do fluxo no perfil desejado	131
Figura 4.38 – Análise da taxa de cisalhamento no perfil final	132
Figura 4.39 – Testes de fluxo em seções da matriz.....	133
Figura 4.40 – Desenhos para confecção da seção de convergência da matriz .	134
Figura 4.41 – Desenho simplificado de estudo para confecção da seção de convergência da matriz, retirando-se as abas laterais.....	136
Figura 4.42 – Desenhos tridimensionais para confecção da seção de convergência da matriz.....	136
Figura 4.43 – Posicionamento dos acessórios da matriz	137
Figura 4.44 – Perfil em processo de extrusão.....	138
Figura 4.45 – Aspecto do perfil extrudado	139
Figura 4.46 – Aspectos do perfil extrudado com rompimento na superfície.....	141

SÍMBOLOS E ABREVIações

- m – consistência (da Lei das Potências)
- n – índice de potência (da Lei das Potências)
- Q – vazão mássica
- PEAD – polietileno de alta densidade
- PEBD – polietileno de baixa densidade
- PEBDL – polietileno linear de baixa densidade
- PP – polipropileno
- PVC – policloreto de vinila
- PTFE – politetrafluoretileno
- SEBS – copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno - estireno
- MAH – anidrido maleico
- WPC – do inglês *Wood Polymer Composites* ou Compósitos Polímero-Madeira
- MFI – índice de fluidez do polímero
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- DSC – calorimetria diferencial de varredura
- DMA – análise dinâmico-mecânica
- FEM – método por elementos finitos
- η – viscosidade não-Newtoniana ou viscosidade em regime permanente de cisalhamento
- η^* – viscosidade complexa em cisalhamento
- η_r – viscosidade relativa (da Equação de Einstein)
- η_m – viscosidade da matriz (da Equação de Einstein)
- ω – frequência
- ϕ – fração volumétrica da carga
- ϕ_{fmax} – fração volumétrica da carga máxima de empacotamento
- V_m – velocidade média do polímero fundido num canal
- V_s – velocidade de escorregamento do polímero na parede em um canal
- $\dot{\gamma}$ – taxa de deformação, taxa de cisalhamento
- G^* – módulo complexo em cisalhamento
- G' – módulo de armazenamento em cisalhamento
- G'' – módulo de perda em cisalhamento

xx

- Γ – torque
- N – velocidade de rotação dos rotores no reômetro de torque
- R_i – raio interno efetivo (do modelo de Bousmina)
- R_e – raio da câmara de mistura no reômetro de torque
- L – comprimento do rotor no reômetro de torque
- G – razão de velocidades entre rotores do reômetro de torque
- B – constante de sensibilidade à temperatura

1 INTRODUÇÃO

Na economia de mercado globalizada atual há o interesse constante no desenvolvimento de novos materiais que possam com eficiência substituir os já existentes, explorando-se as relações custo-benefício que possam vir a trazer. O crescimento na utilização dos materiais poliméricos em substituição a outras classes de materiais, como metais, cerâmica e até mesmo a madeira, já é uma realidade. A mistura física destas diferentes classes tem aberto novos mercados, onde através de pesquisas constantes em meios acadêmicos e industriais tem-se desenvolvido materiais com propriedades melhoradas a cada dia [1].

A incorporação de cargas inorgânicas ou orgânicas em compósitos poliméricos é uma prática comum, sendo um importante fator em diversas aplicações para redução de custos do produto final, além de conferirem melhoria em propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Ainda, agem de maneira específica a diferenciar propriedades de rigidez, módulo de elasticidade, de temperatura de deflexão, resistência ao envelhecimento, tração, e influenciam ainda na processabilidade do material e acabamento superficial do produto [1,2].

Compósitos polímero-madeira (*Wood Polymer Composites* ou WPC) têm simultaneamente gerado interesse em pesquisas tecnológicas tanto nos setores de aplicações de plásticos quanto de madeira, devido ao fato de partículas de madeira como lascas, flocos, farinha e fibras representarem reforços a partir de fontes renováveis de baixo custo que acentuam propriedades mecânicas no produto final como rigidez, resistências à tração e à flexão e temperatura de deflexão térmica sob carga [3]. WPCs são amplamente utilizados em móveis e aplicações automotivas, assim como na forma de materiais de construção civil onde a relativa baixa densidade das fibras naturais é uma das maiores vantagens, além do baixo custo destes reforços e da possibilidade de aplicações a partir do reaproveitamento de resíduos, tanto na matriz polimérica como nos reforços [4].

A indústria de compósitos de polímeros com madeira, em dados do ano de 2007, foi avaliada em valores próximos a US\$ 1 bilhão [5] e foi

primeiramente focada em produtos residenciais como assoalhos exteriores (*decking*), parapeitos, grades, portas, janelas e batentes. Algumas destas aplicações são mostradas na Figura 1.1. Entretanto, a indústria tem o potencial de expandir para novos produtos como componentes estruturais para casas, aplicações náuticas, infra-estrutura de transportes e recreação, entre outros, obtidos principalmente por extrusão e em menor escala por injeção. O principal requisito dos consumidores para novos produtos diz respeito à resistência e durabilidade, sempre atados a um custo que justifique sua substituição em detrimento aos materiais atualmente utilizados [6].

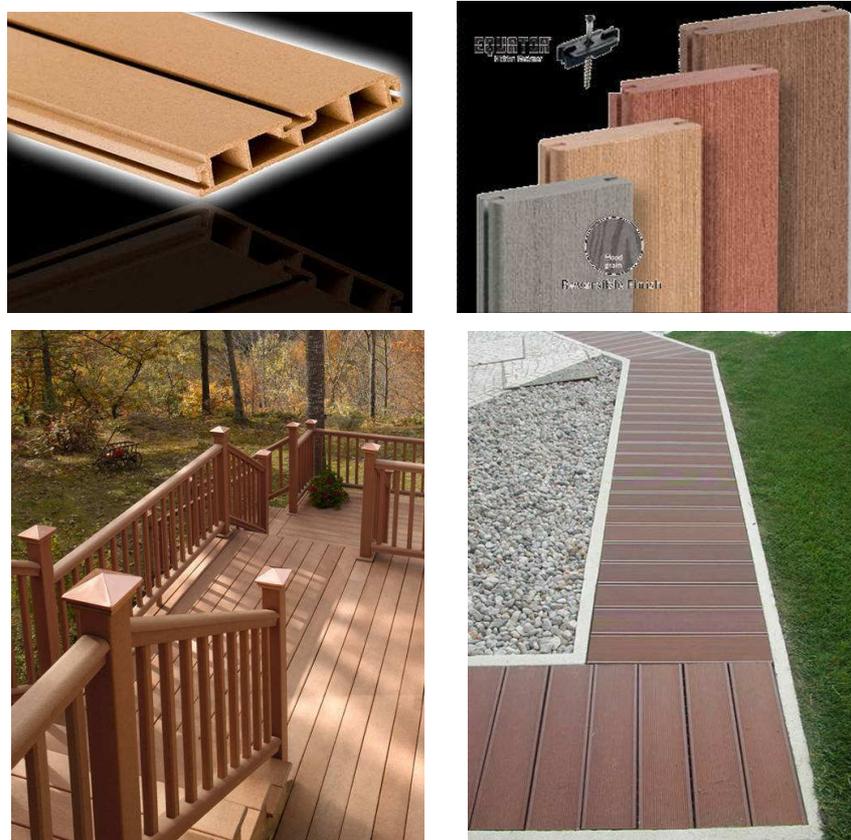


Figura 1.1 – Imagens de aplicações de WPC (fonte: Cincinnati Extrusion)

A produtividade e a vazão linear no processo de extrusão são questões chave no processamento destes compósitos, embora pouca informação sobre suas correlações processamento-propriedades possa ser encontrada na literatura. Entretanto, embora a vazão linear seja em primeira instância

diretamente dependente da velocidade da rosca na extrusão e das propriedades de fluxo do material, também pode ser influenciada por outros fatores como pressão na matriz, temperatura do fundido, escorregamento na parede, calibração e taxa de resfriamento do perfil. O melhor conhecimento destas correlações traz novas perspectivas para as indústrias de WPC, agregando valores e desenvolvimentos específicos que auxiliem a desenvolver o seu largo potencial de crescimento.

Recentes discussões entre os principais produtores de WPCs e seus representantes de pesquisa e desenvolvimento têm, entre outros objetivos, identificar as principais questões a serem resolvidas nos próximos anos em relação a aspectos gerais e específicos deste produto [5]. Dentre vários destes aspectos, podem ser agrupados e destacados os seguintes:

Matérias Primas:

- Efeitos de extrativos da madeira na aparência e propriedades de WPCs
- Efeitos de polímeros reciclados nas propriedades de WPCs, e caracterização quantitativa de polímeros reciclados comparados aos polímeros virgens
- Plásticos para WPCs estruturais
- Blendas poliméricas para melhorar as propriedades de WPCs
- Novas cargas de baixa densidade para WPC
- Reciclagem de nylon para produtos em WPC

Aditivos:

- Biocidas superficiais como um modo econômico para aumentar a resistência a microorganismos
- Avaliação de estabilizantes UV em produtos de WPC
- Retardantes de chama eficientes para produtos em WPC
- Antioxidantes e estabilizantes UV para peças de telhados em WPC

Propriedades mecânicas:

- Propriedades mecânicas consistentes em WPCs comerciais
- Problemas de fluência em longos tempos em estruturas de WPCs
- Maneiras para mensurar a durabilidade de WPC, com um critério claro
- Fixadores mecânicos para produtos em WPC: problemas de curta e longa duração

Aplicações:

- Resistência à abrasão de pisos em WPC
- Redução na contração e expansão térmica de produtos em WPC
- Produtos em WPC para aplicações em contato com o solo
- Resistência ao escorregamento em pisos de WPC: ciência e medidas práticas para se aumentar

Processamento:

- Como reduzir a densidade de produtos de WPC de maneira controlada, sem a presença de umidade nos materiais virgens
- Métodos otimizados para dispersão de fibras na matriz plástica
- Avaliação qualitativa e contramedidas para degradação do plástico e das fibras de celulose durante a extrusão

Outras propriedades:

- Pesquisa fundamental em envelhecimento acelerado
- Resistência à descoloração e manchas em produtos de WPC
- Resistência ao fogo de WPCs

A lista acima mostra que WPCs enfrentam um longo caminho para que seja realizado todo o seu potencial, tenha suas propriedades melhoradas e substitua os materiais atualmente utilizados em suas possibilidades de aplicações, fornecendo seus benefícios tanto de modo estrutural quanto estético, além do ponto de vista do benefício ao meio ambiente. Desta mesma lista, três itens em especial são destacados, pois serão abordados no escopo deste trabalho:

- Modelagem matemática de propriedades de material de produtos em WPC
- Maneiras simples para medições reológicas em fundidos de WPC para caracterizar e prever desempenho de produtos
- Compreensão dos efeitos que determinam a estreita janela de processabilidade de compósitos WPC

A presente tese em desenvolvimento tecnológico visa o estudo das correlações entre composição e propriedades reológicas de compósitos WPC, assim como os efeitos diretos de tais propriedades em relação aos parâmetros

de processo em extrusão de perfis, tendo em vista o aprimoramento da geometria das matrizes de extrusão utilizadas. O uso da reometria de torque como alternativa à outros métodos de caracterização reológica será avaliado quanto à sua aplicabilidade em compósitos polímero-madeira, de modo a superar dificuldades encontradas em tais métodos. Tal caracterização reológica é fundamental para obtenção de simulações em computador de processos de extrusão de perfis.

Os parâmetros reológicos obtidos serão inseridos em *softwares* de simulação por computador, visando à avaliação desta ferramenta como apoio ao projeto e construção de matrizes para extrusão. Propriedades mecânicas em corpos de prova provenientes dos perfis extrudados também serão alvos de estudo, sempre tendo em vista as correlações entre composição, comportamento reológico, processamento e desempenho do produto.

2 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A maioria dos trabalhos realizados em WPC é direcionada à investigação de sua resistência ao impacto e seu comportamento sob deformação, assim como a influência de vários aditivos sobre as propriedades mecânicas, de envelhecimento e de durabilidade [3,7]. Junto com as melhorias que reforços de madeira trazem à matriz polimérica, sua adição também resulta em diminuição da ductilidade e na resistência ao impacto [8,9]. Além disso, a adição de cargas de madeira a polímeros termoplásticos é acompanhada por um considerável aumento na viscosidade do fundido e alterações significativas em suas propriedades reológicas, sendo geradas inúmeras dificuldades de processamento como instabilidades de fluxo e defeitos superficiais no produto.

2.1 Reologia de Polímeros Carregados

O assunto relacionado à reologia de polímeros tem recebido atenção especial na literatura e engloba uma ampla área de sub-tópicos e termos relacionados, sendo que tais estudos incluem análises dos comportamentos viscoso e elástico no estado fundido. Outros trabalhos incluem estudos experimentais que levam a relações empíricas e observações gerais do comportamento do material. A literatura apresenta diversos textos sobre a reologia de polímeros fundidos, como os livros de Dealy e Wissbrum [10], Macosko [11] e Bretas [12], os quais trazem excelentes introduções ao assunto.

A ciência da reologia de sistemas poliméricos multifásicos pode ainda ser considerada nos seus estágios iniciais de desenvolvimento. O único aspecto que aparenta estar bem estabelecido é a viscosidade sob cisalhamento de suspensões de esferas que não interagem (ou interagem fracamente) entre si [13]. São encontradas na literatura algumas equações que, combinadas com modelos de viscosidade, predizem de modo empírico a viscosidade de termoplásticos carregados, porém com certas limitações para partículas delgadas (com alta razão de aspecto). De modo geral, a viscosidade de suspensões de partículas que interagem entre si depende fortemente de certas

características das partículas, como suas propriedades de superfície, seu tamanho e sua geometria, além do método de incorporação e mistura da carga à matriz polimérica. Resultados encontrados na literatura devem ser utilizados com extrema cautela no intuito de prever a viscosidade em tais sistemas.

2.1.1 Reologia - Princípios Básicos para Sistemas Carregados

Em compósitos poliméricos, as propriedades reológicas em regime permanente e oscilatório são altamente afetadas pela presença de cargas ou fibras, e o estudo de tais propriedades permite analisar interações entre fases e mudança na morfologia, entre outros [12]. Em regime permanente de cisalhamento, o conhecimento das propriedades reológicas é de suma importância para o processamento de sistemas poliméricos, pois a variação da viscosidade do material em função da taxa de cisalhamento ao qual o material é submetido influencia fortemente as condições de processo principalmente na moldagem por injeção e extrusão, dependendo do caráter pseudoplástico apresentado pelo material em estudo.

O comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos e é consequência do desenovelamento e da orientação das macromoléculas, promovidas pelas taxas de cisalhamento aplicadas. Quando essas taxas são baixas, o gradiente de velocidades não é forte o suficiente para desenovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada; quando essas taxas aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir. Quando as taxas são elevadas, as macromoléculas já desfizeram quase todos os nós entre elas e se orientarão na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade [12]. As variações da viscosidade de um polímero puro ou de um compósito polimérico sob faixas específicas de taxas de cisalhamento podem ser expressas por diversos modelos matemáticos baseados em simplificações de equações constitutivas que descrevam apenas o comportamento viscoso do polímero. Dentre tais modelos, o mais comumente utilizado para diversos tipos de polímeros e compósitos termoplásticos é o modelo da Lei das Potências, expresso pela relação:

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.1)$$

no qual m e n são conhecidos, respectivamente, como consistência e índice da Lei das Potências. O valor de n é uma medida do grau de pseudoplasticidade do polímero. Quando $n = 1$, a Equação (2.1) fica equivalente à do fluido Newtoniano, já que a viscosidade torna-se constante. Quando $n < 1$, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e o polímero apresenta comportamento pseudoplástico; quanto mais n tende a 0, maior a pseudoplasticidade do polímero.

Um fluido Newtoniano desenvolve um perfil de velocidades parabólico ao longo da seção transversal de um tubo através do qual o mesmo está fluindo. Porém na análise de um fluido não-Newtoniano fluindo através de um tubo, observa-se que o perfil de velocidades não será parabólico e dependerá de n e m quando o polímero fundido é representado pela equação de Lei das Potências. Observa-se neste caso que, à medida que n diminui, ou seja, quanto maior o caráter não-Newtoniano do fluido e maior a sua pseudoplasticidade, o perfil de velocidades tende a ficar mais plano de centro, formando um “pistão”, e mais acentuado é o gradiente de velocidades perto da parede; esse tipo de fluxo é conhecido como fluxo tipo “pistão” (plug flow) e é mostrado na Figura 2.1 [12].

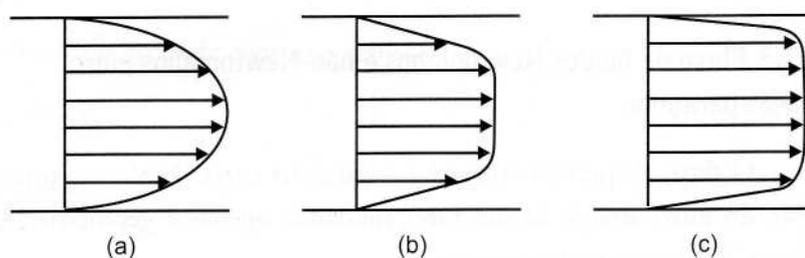


Figura 2.1 – Perfis de velocidade através de um tubo de: a) fluido Newtoniano (parabólico); b) fluido da Lei das Potências (fluxo tipo “pistão”), com $n = 0,7$; c) idem, com $n = 0,2$.

A largura da região central (“pistão”) aumenta à medida que o desvio do comportamento Newtoniano e a pseudoplasticidade do polímero aumentam. Esse resultado tem grande importância prática, uma vez que quanto maior a pseudoplasticidade do polímero menor a orientação no centro, já que a taxa de cisalhamento será zero ao longo dessa região central. A taxa de cisalhamento para cada um dos perfis da Figura 2.1 é mostrada na Figura 2.2 [12].

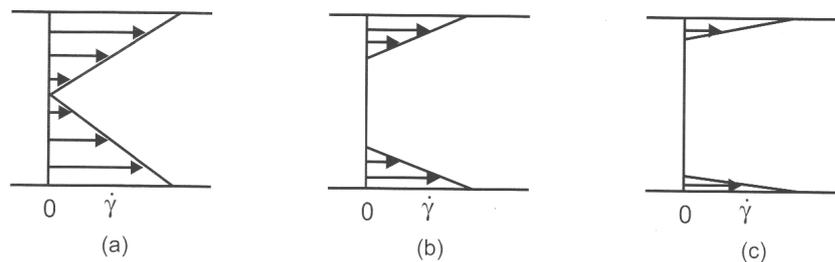


Figura 2.2 – Perfis de taxa de cisalhamento através de um tubo de: a) um fluido Newtoniano ; b) fluido da Lei das Potências, com $n= 0,7$; c) idem, com $n= 0,2$.

Esse resultado mostra a razão da pouca orientação no centro, por exemplo, que compósitos de polímeros semi-cristalinos com fibras de vidro extrudados através de matrizes circulares apresentam, e da morfologia “pele-núcleo” (esferulitas grandes no centro e lamelas altamente orientadas perto da parede) observada em moldados por injeção. Assim, o conhecimento e a correta caracterização do caráter pseudoplástico do polímero fundido é de vital importância no projeto de ferramentas como matrizes para extrusão e moldes para injeção utilizados no processamento de polímeros e seus compósitos.

Algumas publicações referentes a polímeros a base de olefinas altamente carregados envolvem estudos reológicos de escorregamento na parede. Mooney [13-15] desenvolveu um método para obter a velocidade de escorregamento do polímero na parede (V_s) em um canal. Sendo V_m a velocidade média do fundido e $Q = A \times V_m$ (vazão é igual a área multiplicada pela velocidade média) podemos rearranjar a seguinte equação para um capilar:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad \text{onde} \quad Q = \pi \cdot R^2 \cdot V_m,$$

$$\text{então } \dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot V_m}{\pi \cdot R^3} \quad \text{com} \quad V_m = \frac{Q}{\pi \cdot R^2} \quad (2.2)$$

Como o perfil parabólico de velocidade leva a diferentes taxas de cisalhamento ao longo da espessura do canal, no caso de escorregamento do fundido na parede, a taxa de cisalhamento ocorre devido à diferença das velocidades V_m e V_s e não mais entre V_m e zero. Se definirmos:

$$Q_s = \pi \cdot R^2 \cdot (V_m - V_s) \quad (2.3)$$

temos, portanto, a taxa de cisalhamento aparente na parede com escorregamento (na parede) dado por:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4 \cdot Q_s}{\pi \cdot R^3} = \frac{4(V_m - V_s)}{R} \quad (2.4)$$

que substituindo V_m conforme a equação (2.2) nos conduz a:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} - \frac{4 \cdot V_s}{R} \quad (2.5)$$

a equação acima, reescrita na forma $y = ax + b$ toma então a seguinte forma:

$$\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} = \dot{\gamma}_{ap} + 4 \cdot V_s \cdot \frac{1}{R} \quad (2.6)$$

Pode-se então construir um gráfico conforme mostrado na Figura 2.3 abaixo [15]; a curva resultante é uma linha paralela ao eixo x, se não existir

escorregamento na parede. Se o escorregamento estiver presente, uma inclinação nesta curva será observada, tendo valor igual a $4V_s$.

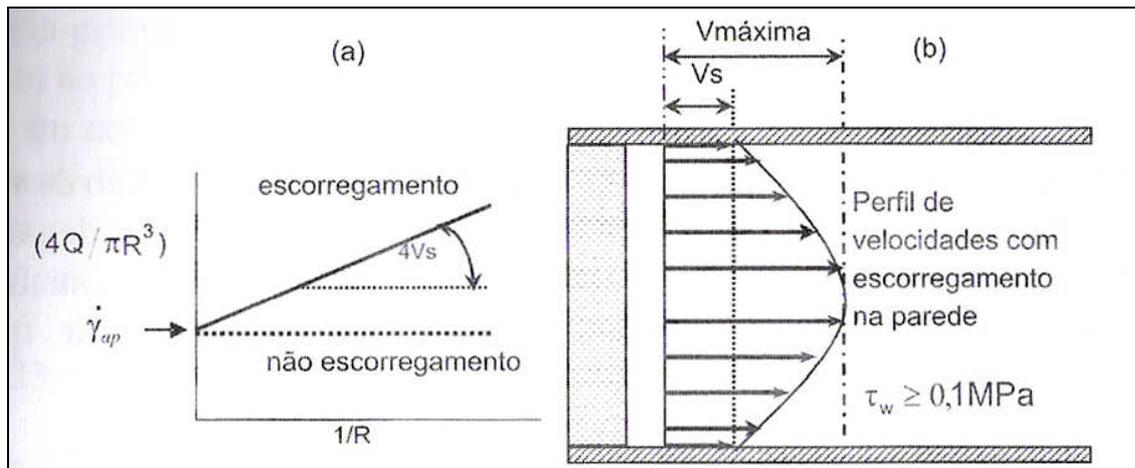


Figura 2.3 – Experimento realizado com capilares de mesmo L/R e diferentes raios. Se existir escorregamento na parede como mostrado em (b), a inclinação da curva (a) é diferente de zero

Todos os polímeros sob fluxo tendem a escorregar na parede durante processos convencionais de transformação, e isso se torna necessário para que o tempo de residência destes seja adequado. Se não houvesse escorregamento, teoricamente, o polímero que aderisse na parede não sairia mais dali. Aditivos em poliolefinas são utilizados para diminuir o atrito na parede, como por exemplo, polímeros fluorados em PEBDL.

Já as propriedades em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude são avaliadas quando o polímero, composto ou blenda polimérica é submetido a uma deformação (ou tensão) oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude. Uma vez que os polímeros fundidos são viscoelásticos, ou seja, possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa, e as deformações são de pequena amplitude, as tensões (ou deformações) irão oscilar com a mesma frequência, mas não estarão em fase com a deformação (ou com a tensão), exibindo então um comportamento viscoelástico linear. As interações do polímero com cargas, como a farinha de

madeira, são afetadas diretamente pela presença da carga, além das propriedades da interface polímero-madeira, modificando o comportamento viscoelástico do compósito. Tais alterações podem então ser avaliadas através dos resultados quantitativos de ensaios em regime oscilatório. As propriedades em regime oscilatório podem ser obtidas, por exemplo, em um fluxo de arraste entre placas paralelas em que uma das placas se movimenta de forma oscilatória.

2.1.2 Efeitos da Adição de Cargas na Viscosidade

Os estudos de dinâmica de fibras em compósitos poliméricos sob cisalhamento predizem um aumento na viscosidade com a adição de uma carga. Em suspensões concentradas, a distância entre fibras é menor que o diâmetro da fibra [16]. Fibras interagem através de contatos mecânicos e hidrodinâmicos. Contatos mecânicos são de importância fundamental para o aumento da viscosidade em suspensões concentradas. Em soluções de partículas esféricas forças de lubrificação podem ser suficientes para evitar contato mecânico direto entre partículas; entretanto, em fibras com grande razão de aspecto, maiores torques são desenvolvidos e provocam contatos mecânicos, os quais resultam em forças normais e de fricção entre fibras [17]. A movimentação de uma fibra em uma suspensão concentrada exige o movimento cooperativo de outras partículas, o que leva a alta dissipação de energia e por esta razão alta viscosidade durante o fluxo.

Tais efeitos nas propriedades macroscópicas têm sido previstos e quantificados por diversos pesquisadores. Os trabalhos primordiais sobre viscosidade de sistemas carregados foram conduzidos por Albert Einstein em 1906 [18]. Einstein mostrou que em uma suspensão diluída, esferas rígidas perturbam um campo de cisalhamento gerando mais energia para ser dissipada. Isto se manifesta como um aumento na viscosidade do sistema proporcional à fração volumétrica da carga, e pode ser descrito pela equação de Einstein, relacionando a viscosidade relativa, η_r à viscosidade da matriz, η_m e a fração volumétrica da carga, ϕ :

$$\eta_r = \eta_m (1 + 2.5\phi) \quad (2.7)$$

Esta equação é estritamente limitada a uma solução de esferas rígidas diluídas onde a flutuação (*buoyancy*) não é importante. Diversos compósitos comerciais têm teores de carga em patamares concentrados, e a estas concentrações as perturbações ao campo de fluxo dado pelas partículas pode interagir para aumentar a viscosidade acima do previsto pela equação 2.7. Como o teor de carga é aumentado, a viscosidade aumenta a uma taxa acelerada. Na máxima fração de empacotamento, ϕ_{max} , a viscosidade se torna infinita. Equações de Krieger [19], Mooney [20] e Maron e Pierce [21] utilizaram a máxima fração de empacotamento para calcular a viscosidade relativa de um sistema carregado. Entretanto, o valor de ϕ_{max} é dependente do tipo e geometria da carga. Maron e Pierce encontraram uma fração de empacotamento máxima de 0,68, a qual é próxima do valor teórico de 0,637 para o empacotamento máximo de esferas.

De modo geral, a reologia de suspensões é um tópico bastante complexo, e embora soluções analíticas venham sendo encontradas para casos específicos, tais resultados são geralmente restritos a suspensões Newtonianas de baixo interesse tecnológico, uma vez que estas suspensões são diluídas demais para serem representativas de sistemas industriais [13]. Apesar disso, estas teorias têm sido estendidas de modo empírico ou semi-empírico para sistemas concentrados com algum grau de sucesso. A reologia de suspensões concentradas em polímeros e fluidos não-Newtonianos em geral é um assunto bastante complexo no qual os princípios ainda não estão bem definidos. Relações constitutivas apropriadas para a modelagem matemática mesmo para os sistemas mais simples, como por exemplo, esferas de vidro numa matriz polimérica, ainda precisam ser desenvolvidas, e muitos dos resultados reológicos publicados são discutíveis.

O comportamento de fluxo de compósitos poliméricos é de difícil previsão devido a princípios básicos, como devido a fatores desconhecidos associados com a interface, variações com o tempo sob processamento, orientação de partículas sólidas, aglomeração, quebra ou coalescência sob condições de fluxo. Podem em alguns casos serem aplicadas equações de mecânica dos fluidos para um fluxo de duas fases, o que para muitos sistemas incluindo materiais poliméricos viscoelásticos torna-se mais prático definir propriedades

reológicas para a mistura, e eventualmente considerá-las para mudanças durante o processamento.

2.1.3 Estudos Reológicos em WPCs

Em relação às características reológicas de WPCs, Maiti e colaboradores [22,23] realizaram estudos em compósitos PP/farinha de madeira em concentrações da carga entre 3 e 20% em massa. Foram relatados um aumento da viscosidade do fundido e uma redução da elasticidade dos compostos dependendo da concentração de carga. Os autores afirmaram que a viscosidade do fundido do composto de PP é aumentada devido ao aumento das obstruções pelo formato irregular das partículas de farinha de madeira. Foi também constatado que a viscosidade sob cisalhamento de resinas carregadas era menos sensível à temperatura que o polímero puro, pela razão de apenas a fração polimérica do compósito contribuir em direção a mudança do volume livre. Outros pesquisadores [24-27] também relataram um grande aumento de viscosidade de compósitos carregados com madeira em comparação aos polímeros puros.

Li e Wolcott [28] conduziram estudos reológicos em WPCs, através da análise em regime permanente de cisalhamento e fluxo elongacional de PEAD carregado com farinha de madeira. Especificamente, os objetivos de sua pesquisa foram determinar a influência de diferentes espécies de madeira (*Maple* e *Pinus*) e quantidades das mesmas (40 e 60% em massa). A análise de Mooney neste caso foi aplicada para determinar a existência e contribuição do escorregamento na parede para o fluxo cisalhante total, sendo que os autores mostraram através desta técnica que o fluxo cisalhante de compósitos de madeira em matrizes capilares é caracterizado com níveis variáveis de escorregamento na parede dependendo do teor e espécie de madeira.

Em outro trabalho os mesmos autores [26,29] examinaram a dependência propriedades de fluxo cisalhante e elongacional de compósitos PEAD/*Maple* em relação à quantidade, variando-a entre 30 e 70% em massa de farinha de madeira, e seu tamanho médio de partícula, classificado entre 40 e 140 mesh, além da influência do polietileno enxertado com anidrido maleico

como compatibilizante. Foi mostrado então que as propriedades reológicas dependem significativamente do teor de carga e apresentam menor dependência com o tamanho de partículas. Foi mostrado ainda que o compatibilizante atua como um lubrificante interno em fluxos tanto cisalhante quanto elongacional, sendo que no fluxo cisalhante o compatibilizante também reduz a tendência ao escoamento. A análise de Mooney foi aplicada para a avaliação do fluxo cisalhante, proporcionando meios para superar as mudanças de morfologia no processo como dispersão e orientação das cargas e conseqüentemente para caracterizar a viscosidade sob cisalhamento com a segurança apropriada.

Hristov e colaboradores [4] estudaram as propriedades reológicas de compósitos PEAD altamente carregados com farinha de madeira (25 a 70% em massa), com especial referência aos fenômenos de rasgamentos na superfície (*surface tearing*) dos extrudados e escorregamento na parede. Deformações classificadas como rasgamentos nos superfícies e bordas em extrusões industriais de WPC, como a ilustrada na Figura 2.4, são preocupações relativas à aparência dos extrudados e bem conhecidas desde os primórdios desta tecnologia na década de 80 e, embora haja centenas de publicações relativas a problemas de extrusão como fenômenos de pele de cação e fratura do fundido envolvendo polímeros virgens, são encontradas poucas informações na literatura relacionadas a irregularidades de superfície na extrusão de polímeros carregados. Neste trabalho, foi observado que a superfície dos extrudados se torna mais lisa com o aumento do teor de farinha de madeira, assim como maiores taxas de cisalhamento também provocam o mesmo efeito. O índice da lei das potências (n) decresce com o aumento do teor de madeira, o que significa que a farinha de madeira acentua o comportamento pseudoplástico do compósito. O índice de consistência (m) aumenta consideravelmente com o aumento do teor de farinha de madeira, mostrando que esta causa um considerável aumento na viscosidade do fundido. O escorregamento na parede foi quantificado e concluído que o mesmo exerce um papel significativo na redução de irregularidades na superfície dos extrudados.

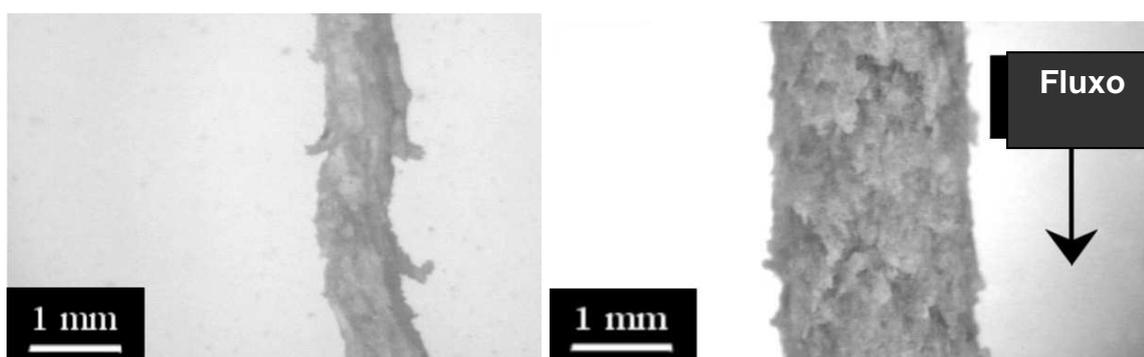


Figura 2.4 – Defeito superficial em WPC classificado como rasgamento de superfície

2.1.4 Reometria Capilar e Oscilatória

As medidas de viscosidade de polímeros reforçados com fibras ou cargas tornam-se complicadas devido a diversas dificuldades práticas [16]. O tamanho das fibras pode ser em muitos reômetros da ordem do comprimento do canal de fluxo ou do tamanho da abertura. Ainda, há a dificuldade em se preparar uma suspensão bem dispersa e degaseificada e a carga utilizada é geralmente de uma morfologia insuficientemente definida [30]. Pode também haver desenvolvimento de gradientes de concentração da carga durante o experimento. Em fluxos provocados impulsionados por pressão (capilares) os gradientes de concentração podem se desenvolver tanto na direção do fluxo como transversalmente a este. A migração transversal ao fluxo implica o movimento da carga para áreas de baixo cisalhamento, ou seja, distante da parede. A razão entre a partícula e a abertura do canal deve ser pequena para que a migração seja reduzida [31]. Shuler et al. [32] utilizou um comprimento de fibra maior que o diâmetro do capilar e obteve flutuações de pressão acima de 30%. Tais flutuações foram atribuídas ao emaranhamento das fibras na entrada e à medida que a pressão aumenta as fibras se rompem, o que faz com que a pressão caia. É também possível em experimentos capilares que o fluido de suporte possa migrar na direção axial. Este fluido é espremido através da carga, e a concentração da carga no reservatório do reômetro capilar torna-se dependente do tempo durante o experimento [31].

Durante a extrusão em capilares as fibras são orientadas na direção do fluxo mesmo a taxas de cisalhamento muito baixas devido ao fluxo elongacional que ocorre na entrada do capilar. A orientação no fluxo capilar diminui com o comprimento da saída [33]. Isto é devido ao fluxo cisalhante no capilar (como anteriormente discutido na seção 2.1.1) tender a orientar apenas a região sofrendo cisalhamento próxima à parede. A orientação induzida por extensão na entrada do capilar relaxa em capilares longos.

Alguns dos problemas associados com as medidas de viscosidade de suspensões em reometria capilar podem ser superados através do uso de um reômetro de placas paralelas. Bayram e Yilmazer [34] utilizaram um reômetro de discos paralelos para medir as propriedades de polibutadieno carregado de esferas de vidro em teores acima de 30%. Os autores testaram os materiais em diferentes amplitudes com o intuito de mostrar que o teste estava dentro dos limites de viscoelasticidade linear. Estes também encontraram que os valores eram similares mesmo a diferentes distâncias entre os discos do reômetro, e desta forma demonstrando que os testes eram completados na ausência de escorregamento na parede. Soltani e Yilmazer [35] utilizaram este mesmo método para demonstrar também a ausência de escorregamento na parede em polibutadieno com 30% de pó de alumínio. Entretanto, o mesmo polímero quando carregado com 50% de esferas de vidro exibe a presença de escorregamento na parede, sendo que a velocidade do escorregamento cresce linearmente com a tensão de cisalhamento. Neste mesmo experimento, mantendo-se um valor constante de tensão de cisalhamento, o escorregamento na parede aumenta com o aumento da temperatura.

Alguns autores relataram resultados em ensaios de viscosidade dinâmica em termoplásticos carregados com madeira. Marcovich et al. [36] executaram uma investigação detalhada em propriedades reológicas dinâmicas de polipropileno carregado com farinha de madeira, sendo encontrado que os componentes elástico e viscoso da resposta do material são da mesma ordem de magnitude para a fração de farinha de madeira em 40% em massa. Já em 50% em massa de farinha de madeira, o módulo de armazenamento G' se torna maior que o módulo de perda G'' , e os autores interpretaram tal resultado como

uma condição na qual as partículas de carga encontram-se conectadas por toda a amostra.

2.1.5 Reometria de Torque

Reômetros de torque são facilmente encontrados em muitos laboratórios e indústrias na área de polímeros. Pela aquisição de dados de velocidade de rotação e variação do torque com o tempo, os reômetros de torque podem ser utilizados em várias aplicações tais como fornecer informações quantitativas em comportamento de fluxo de compósitos e blendas poliméricas, mudanças estruturais e morfológicas durante o processamento, formação de ligações cruzadas, degradação e qualidade da mistura. Algumas dificuldades são encontradas na avaliação de propriedades reológicas de polímeros fundidos com o auxílio de reômetros de torque, devido à geometria irregular dos rotores na câmara de mistura e da natureza tridimensional do campo de fluxo gerado. Para misturadores em batelada com rotores duplos, alguns trabalhos vêm sendo realizados nos últimos 40 anos para avaliação quantitativa da taxa de cisalhamento e viscosidade a partir de dados de torque. Com a suposição de polímeros como fluidos Newtonianos, Goodrich e Porter [37] desenvolveram um método aproximativo baseado nas dimensões do reômetro, convertendo velocidade rotacional e torque em taxa de cisalhamento e viscosidade pela consideração do campo de fluxo do reômetro de torque como um fluxo equivalente gerado entre dois cilindros coaxiais adjacentes. Blyler e Daane [38] levaram em consideração a característica não-Newtoniana dos polímeros e derivaram a equação $\Gamma = C(n)mN^n$, onde Γ é o torque, $C(n)$ é uma constante, N é a velocidade do rotor, m e n são parâmetros do modelo da Lei das Potências (consistência e expoente da Lei das Potências, respectivamente). Entretanto, a função $C(n)$ depende de vários fatores que não podem ser facilmente determinados.

Lee e Purdon [39], seguidos mais tarde por Marquez et al. [40], determinaram diferentes tipos de equações de Lei das Potências para $C(n)$. A equação proposta por Marquez é simples e de uso prático devido ao fato de envolver apenas um parâmetro do instrumento, chamado α e definido como

sendo a razão do raio da câmara pelo raio equivalente do rotor. Mallette e Soberanis [41] fizeram uso de uma equação polinomial de terceira ordem para ajustar o comportamento entre α e $C(n)$ e encontraram um método simplificado para calcular α . Levando em consideração o grau de preenchimento da câmara de mistura, Cheng et al. [42] também desenvolveram uma equação empírica para calcular $C(n)$ e α , tomando como base a aproximação proposta por Blyler e Daane [38]. Neste trabalho foram encontrados resultados mais precisos de dados viscométricos, quando comparados aos resultados de Marquez et al. [40].

Bousmina et al. [43] desenvolveram um método para analisar quantitativamente os dados de torque e velocidade dos rotores em misturadores por batelada usados na indústria de plásticos. Neste método, os autores usaram a analogia de Couette para modelar um equipamento duplo de mistura onde cada câmara de mistura foi substituída por um pêndulo cilíndrico girando em uma câmara cilíndrica. Uma expressão do raio interno efetivo do equipamento de mistura, R_i , é obtida pela resolução de equações de mecânica de fluidos para um fluido não-Newtoniano obedecendo a um modelo de Lei das Potências:

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \left(2\pi m L R_e^2 \frac{1 + g^{n+1}}{\Gamma} \right)^{1/n} \right]^{n/2}} \quad (2.7)$$

onde R_i é o raio interno efetivo, R_e é o raio da câmara de mistura, L é o comprimento do rotor, g é a razão de velocidades para o caso de câmaras duplas de mistura, N é a velocidade por segundo de rotação do rotor, Γ é o torque medido e m e n são a consistência e o expoente do modelo de Lei das Potências, respectivamente. Foi descoberto que o raio interno efetivo R_i varia muito pouco com diferentes valores do expoente da Lei das Potências n , e a partir deste fato um procedimento de calibração pode ser executado utilizando-se um fluido Newtoniano ou qualquer outro fluido Lei das Potências já caracterizado por qualquer outro método de reometria de forma que n e m

sejam conhecidos, e monitorando o torque e velocidade de rotação. Com estes valores, Eq. (2.7) pode ser aplicada para obtenção de um valor experimental de R_i . Este valor pode então ser aplicado para outros tipos de polímeros fundidos, e a partir dele a taxa de cisalhamento será dada por:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1/2} = \frac{2^{2(1+1/n)} \pi N}{n} \frac{\beta^{2/n}}{(1 + \beta)^{2/n} (\beta^{2/n} - 1)} \text{ onde } \beta = \frac{R_e}{R_i} \quad (2.8)$$

e a viscosidade:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{2\Gamma}{\pi L (R_e + R_i)^2 (1 + g^{n+1}) \dot{\gamma}} \quad (2.9)$$

Então, através das equações (2.8) e (2.9), é possível desenhar uma curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento a partir dos dados do reômetro de torque.

Valera et al. [44] mostrou que o torque medido em um reômetro de torque aumenta exponencialmente com o grau de preenchimento da câmara de mistura. Estes autores modificaram o modelo de Bousmina para que pudesse ser levado em consideração nos cálculos este grau de preenchimento.

Xu e Hilmas [45] avaliaram o modelo de Bousmina usando misturas de pó de cerâmica com polímeros consistidos de 49 a 55% de carregamento de BaTiO₃ em copolímeros em bloco com base de polietileno, com o objetivo de obter uma indicação direta de dados de viscosidade para controle reológico em processos de coextrusão. Seus resultados mostraram que o modelo de Bousmina foi aplicável apenas para o polímero fundido puro, sendo encontradas discrepâncias relevantes para as misturas cerâmica/polímero.

2.2 Influência da Qualidade da Madeira no Processo de Extrusão de WPC e em Propriedades do Produto [46]

Uma vez que as exigências de produtos em WPC (aparência, propriedades mecânicas, estabilidade a longo prazo, etc.) estão em constante

crescimento, deve ser dada uma atenção considerável à qualidade da madeira utilizada. Os parâmetros mais importantes para a qualidade da madeira são [46]:

- espécie de madeira
- teor de umidade
- distribuição de tamanho de partícula e densidade aparente
- teor de cinzas e areia
- extrativos

Espécies de madeira

Existem verdadeiramente entre 25000 e 30000 diferentes espécies de madeira, dentre as quais apenas 1000 são usadas comercialmente em todo o mundo e em torno de 50 são de uso comum na Europa [46]. Tais espécies diferem em composição química e estrutura física. Estando informado sobre tal grande diversidade de espécies de madeira, não é de se surpreender que o tipo de madeira utilizada para extrusão de WPC influencie o processo assim como as propriedades do produto. Na Tabela 2.1 são mostrados como exemplo a influência da espécie de madeira (palma e abeto) no processo de extrusão.

Tabela 2.1 – Influência do tipo de madeira em parâmetros de extrusão, numa formulação 75% em massa de madeira com PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex T58, Cincinnati Extrusion)

		madeira de palma	madeira de abeto
Temperatura da massa	°C	199	203
Pressão da massa	bar	270 – 290	350 – 370
Torque	%	63	65

A Tabela 2.2 mostra as propriedades do material e parâmetros de extrusão de duas formulações contendo 60% de madeira (abeto e faia). Neste caso os parâmetros de processo não diferem significativamente. Ainda que o abeto pertença à família das coníferas (*softwood*) e a faia às angiospermas (*hardwood*), estes dois tipos de madeira têm muito mais características em comum do que a comparação entre o abeto e a palma na Tabela 2.1. A maior

quantidade de polímero (40%) reduz a influência da espécie de madeira. Entretanto, são encontradas diferenças significativas na pressão da massa e na resistência ao impacto do WPC.

Tabela 2.2 – Propriedades de material e parâmetros de extrusão com dois diferentes tipos de madeira, numa formulação 60% em massa de madeira com PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)

		madeira de abeto	madeira de faia
Densidade	g/cm ³	1,10	1,07
Resistência à flexão	MPa	53,0 ± 3,4	54,4 ± 4,0
Módulo Elástico	MPa	3405 ± 152	3330 ± 250
Impacto (Charpy)	kJ/m ²	7,7 ± 1,1	10,2 ± 1,5
Absorção de água (24h)	%	2,7	3,0
Temperatura da massa	°C	181,1	181,3
Pressão da massa	bar	130	135
Torque	%	45,5	45,5

Teor de umidade na madeira [46]

Madeira como um material vivo absorve e exala água com mudanças da umidade relativa ao seu redor. Tipicamente o teor de umidade da madeira está entre 6% e 9%. Para a extrusão de WPC o teor de umidade da madeira é de importância crucial e tem uma forte influência nos parâmetros de processo, como por exemplo, nas temperaturas do canhão, capacidade de degasagem e propriedades do material (quanto maior o teor de umidade, maiores temperaturas são requeridas no canhão e maior capacidade de degasagem). Falhas como inchamentos pontuais e bolhas no perfil extrudado ocasionados por alto teor de umidade podem conduzir a uma redução significativa nas propriedades do material. A Tabela 2.3 mostra as propriedades do material e parâmetros de extrusão para um WPC consistido de 60% de madeira, PP e aditivos, com o qual a madeira é seca ou não.

Tabela 2.3 – Influência do teor de umidade da madeira no processo de extrusão e propriedades do material, numa formulação 60% em massa de madeira abeto, 40% PP e aditivos, avaliados numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)

		9% de umidade	1,5% de umidade
Densidade	g/cm ³	1,01	1,08
Resistência à flexão	MPa	37,9 ± 1,6	62,1 ± 2,3
Módulo Elástico	MPa	2388 ± 173	4028 ± 269
Impacto (Charpy)	kJ/m ²	5,4 ± 1,3	7,8 ± 1,2
Absorção de água (24h)	%	3,7	2,5
Temperatura da massa	°C	181,0	183,0
Pressão da massa	bar	127	118
Torque	%	43	44
Energia fornecida	W·h/kg	140	147

A Tabela 2.3 mostra claramente a influência negativa do teor de umidade na resistência à flexão, módulo de elasticidade e resistência ao impacto, além de que a absorção de água é aumentada. Ainda deve ser mencionado que perfis de WPC feitos com madeira úmida mostra uma coloração mais escura comparada a perfis feitos com madeira seca. Esta coloração mais escura de perfis com madeira úmida resulta de processos de degradação na madeira induzidos pelo vapor de água aquecido [46].

Em relação às propriedades de extrusão, a Tabela 2.3 mostra uma menor temperatura da massa, uma pressão da massa mais alta e surpreendentemente uma menor quantidade de energia fornecida para o processo de extrusão utilizando madeira úmida. A menor temperatura da massa é resultante do efeito de resfriamento do vapor de água e a maior pressão da massa é devida ao vapor de água remanescente na massa fundida. Uma explicação para a redução da energia fornecida é que fibras úmidas são mais flexíveis que fibras secas, ocorrendo portanto menos atrito e conduzindo assim a menor necessidade de energia no processo de plastificação do compósito.

Distribuição de tamanho de partícula e densidade aparente [46]

Tamanho médio de partícula da madeira e sua distribuição influenciam na aparência e propriedades dos perfis assim como no processo de extrusão em relação a limites de dosagem e alimentação. O tamanho ótimo de partícula é dependente da espessura da parede do perfil e da aparência desejada. Tamanhos de partículas entre 100 μ m e 1mm são mais comumente usados em WPC. Os parâmetros de extrusão e propriedades do material para um WPC contendo 60% de madeira de abeto, em diferentes tamanhos de partículas são mostrados na Tabela 2.4.

As propriedades dos perfis de WPC nos quais dois diferentes tipos de tamanhos de partículas são utilizados, como visto na Tabela 2.4, não diferem significativamente, mas em relação aos parâmetros de extrusão a pressão da massa diminui com o aumento do tamanho médio de partículas.

Tabela 2.4 – Influência do tamanho de partícula da madeira no processo de extrusão e propriedades do material, numa formulação 60% em massa de madeira abeto, 40% PP e aditivos, numa extrusora (Fiberex K38, Cincinnati Extrusion)

Fração principal de tamanho de partícula		180 – 250 μ m	500 – 750 μ m
Densidade	g/cm ³	1,14	1,10
Resistência à flexão	MPa	50,0 \pm 3,3	53,0 \pm 3,4
Módulo Elástico	MPa	3533 \pm 171	3405 \pm 152
Impacto (Charpy)	kJ/m ²	5,6 \pm 0,9	7,7 \pm 1,1
Absorção de água (24h)	%	2,5	2,7
Temperatura da massa	°C	181,6	181,1
Pressão da massa	Bar	140	130
Torque	%	46,5	45,5

Uma distribuição estreita de tamanho de partículas garante uma densidade aparente constante (sem separação de tamanho de partículas durante o transporte e alimentação) o que é um requisito para um processo constante de extrusão, especialmente no caso de extrusão direta, ou seja, sem

pré-homogeneização do material antes da extrusão do perfil. Uma alta concentração de pó limita a dispersão e conduz a agregados destes pós no perfil, resultando em más propriedades no produto. Ainda o pó de madeira é desagradável para os operadores no processo de produção e em algumas espécies de madeira este pó pode ser perigoso à saúde ou mesmo cancerígeno (por exemplo o pó de madeira de faia).

A densidade aparente é um fator limitante para transporte e alimentação das partículas de madeira. Quanto menor a densidade aparente mais difícil se torna alimentar o material na extrusora, mesmo quando é utilizada uma unidade de alimentação forçada na extrusão direta. Como referência, é encontrado um limite mínimo de 140 g/L (avaliado numa extrusora Fiberex K38, Cincinnati Extrusion) [46].

Teor de cinzas e areia

Teor de cinzas e areia são a soma de compostos inorgânicos numa árvore. Em espécies de madeira de zonas temperadas os teores de cinzas e areia são relativamente baixos (cinzas abaixo de 1% e areia abaixo de 0,2%), enquanto que o teor de cinzas de espécies de madeira tropicais podem se situar acima de 5% ou mais. Entretanto, na maioria dos casos em que um teor elevado de cinzas e areia em lascas de madeira para extrusão de WPCs é verificado, este é causado por impurezas (pedras aderidas à casca da árvore, por exemplo). Tais impurezas podem causar um desgaste elevado no canhão e rosca da extrusora e nas ferramentas de corte dos perfis [46].

Extrativos

Extrativos são constituintes da madeira extraíveis por solventes e variam extremamente entre espécies de madeira. Além disso, algumas espécies de madeira podem ser identificadas exclusivamente por sua composição única de extrativos. O teor de extrativos para uma mesma espécie de madeira varia com o lugar de crescimento da árvore e varia também entre suas diferentes partes (galhos, caule). Espécies de madeira de zonas temperadas possuem teor de extrativos médio entre 2 e 5%, e espécies de madeira tropical de 2 a 3 vezes superiores a estes teores. Um alto teor de extrativos na madeira pode causar

problemas no processo de extrusão relacionados a qualidade do fundido e degasagem [46].

Analisando de modo geral todos os requisitos de qualidade da madeira apresentados, a utilização de madeira de baixa qualidade com grandes variações do teor de umidade e distribuição de tamanho de partículas e ainda contendo altos teores de cinzas e areia pode causar problemas severos no processamento e na qualidade do produto. Para ir de encontro às necessidades dos transformadores de perfis de WPC em processos estáveis de extrusão e de alta qualidade, deve ser prestada uma grande atenção à tais requisitos de qualidade da madeira.

2.3 Lubrificantes e Aditivos para Controle Reológico para Compósitos Termoplásticos

Lubrificante é um termo genérico para diferentes agentes químicos que afetam a reologia de termoplásticos fundidos, contendo estes cargas ou não. O efeito reológico de aditivos pretendidos para outras funções pode ser notado em termoplásticos não carregados e manifesta-se com maior significância em compósitos termoplásticos altamente carregados. Lubrificantes são portanto utilizados para refinar a reologia de uma determinada formulação sendo também conhecidos também por outros termos como cera, auxiliar de processamento, anti-aderente, deslizante, modificador de fluxo, etc.

Os termos lubrificante “interno” e “externo” são geralmente utilizados e, dependendo da perspectiva, podem ter diferentes interpretações. As seguintes definições podem assim ser utilizadas [47]:

- lubrificantes internos afetam a viscosidade e características de fluxo devido a esses aditivos serem compatíveis com o polímero da mistura, essencialmente lubrificando as moléculas do polímero;
- lubrificantes externos afetam características anti-aderentes e deslizantes e suas moléculas são incompatíveis com o fundido, e por meio disso é segregada e migra para a superfície do fundido, lubrificando entre o fundido e o metal do equipamento de processamento.

A escolha do lubrificante correto varia com a escolha do polímero termoplástico, além de levar em consideração a natureza da carga empregada no compósito. Entretanto, existem também outras considerações. O WPC predominante no mercado atual é o de fibras de madeira com resina poliolefínica (polietileno ou polipropileno). Os lubrificantes em cera mais comuns são estearatos metálicos (sais de ácidos graxos), amidas e ésteres. Estearatos são lubrificantes de baixo custo que fornecem lubrificação externa, e a reologia é frequentemente balanceada com cera de amida para atributos de fluxo. O estearato metálico mais comumente utilizado em compósitos baseados em poliolefinas é o estearato de zinco. O conteúdo de zinco é relativamente consistente entre diferentes produtores, podendo ocorrer variações devido ao processo de saponificação utilizado pelo fabricante e da escolha do ácido graxo da saponificação. Torna-se imperativo que o formulador de WPC reconheça a probabilidade de reação entre estearatos metálicos e compatibilizantes à base de anidrido maleico; isto proíbe o uso de lubrificantes estearatos quando este tipo de compatibilizante é exigido [47].

Ceras amidas são *bis*-amidas ou monoamidas, sendo a primeira mais predominante como lubrificante em compósitos. A mais comum é o EBS, etileno-bis-estearamida, ainda que haja outras. Para referência, as monoamidas não são utilizadas em compósitos, sendo mais comumente utilizadas em modificar as propriedades de deslizamento e bloqueio de filmes poliolefínicos.

Existem diversas famílias de ésteres, e todas elas possuem a função éster, ainda que se diferenciando pela estrutura molecular. Um éster é formado através da de-hidrogenação de um grupo funcional hidroxila com um grupo funcional de ácido carboxílico. As famílias de ésteres que podem ser de-hidrogenizadas são ésteres simples, di-ésteres, glicerol ésteres e ésteres de poliols diferentes da glicerina. Todos podem variar com a escolha dos ácidos graxos. Onde existem diversas posições hidroxila em um poliols, o aditivo pode variar pelo grau de esterificação assim como pela seleção dos ácidos graxos. Uma vez que lubrificantes de base éster são dos mais variados tipos devidos a tais variações em sua estrutura química, o formulador de WPC depende de um fabricante com informações confiáveis para sua seleção e aplicação apropriada [47].

Geralmente ésteres e ceras poliméricas têm custo maior que outros lubrificantes. Entretanto, tais materiais produzem diferentes contribuições para o comportamento reológico do material fundido, e se os requisitos de processo ou do produto podem ser alcançados apenas na presença de tais lubrificantes, seu preço será facilmente justificado.

2.4 Adesão Interfacial em Compósitos WPC

Estudos da adesão interfacial entre resinas termoplásticas olefínicas e diferentes cargas e fibras celulósicas tem sido o foco de trabalhos de diversos pesquisadores da área de compósitos. A otimização da incorporação dessas cargas e a sua eficiência de reforço dependem da interação com a matriz polimérica, que não é favorecida pela superfície destas cargas devido ao fato das mesmas apresentarem grupos polares e sendo hidrofílicas, portanto não compatíveis com as resinas olefínicas que são apolares e apresentam natureza hidrofóbica. Isto se torna um dos principais problemas relacionados à integridade de WPCs baseados em poliolefinas uma vez que, se a adesão entre as fases é pobre, a interface entre o plástico e a carga de madeira é previsivelmente fraca, e falha ao transferir otimamente a tensão entre as duas fases, quando submetida a esforços mecânicos.

A escolha de agentes de acoplamento, também conhecidos como compatibilizantes, com o objetivo de promover uma melhor adesão interfacial deve seguir alguns critérios básicos. Primeiramente o compatibilizante em contato com a superfície da fibra deve interagir fortemente com esta através de ligações covalentes ou interações secundárias do tipo pontes ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante de modo que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto a ser considerado deve ser o comprimento das cadeias moleculares do compatibilizante que devem possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permitam a formação de enovelamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoragem mecânica [48].

Uma vez que existem diferentes tipos de compósitos, isto implica que devam existir diferentes tipos químicos de agentes compatibilizantes. A predominância de resinas poliolefínicas no mercado atual de WPC faz com que as poliolefinas modificadas com anidrido maleico sejam os compatibilizantes mais amplamente utilizados nestes produtos. Estes materiais são fabricados pela graftização do anidrido maleico na molécula principal do polietileno ou polipropileno, fazendo com que tenham dois domínios funcionais: o primeiro, uma poliolefina (tipicamente PEAD ou PP), a qual é capaz de formar emaranhamentos com a matriz polimérica, fazendo parte desta e o segundo grupo, anidrido maleico, o qual é capaz de interagir fortemente com a celulose nas temperaturas de extrusão formando ligações covalentes (aparentemente, mas nem sempre), ou ainda via pontes de hidrogênio ou ligações iônicas. Interações covalentes, quando verdadeiramente formadas, ocorrem com os grupos hidroxila da celulose resultando na formação de um éster celulósico e um ácido livre, ainda ligado à cadeia polimérica [5]. No Anexo B podem ser encontradas ilustrações das estruturas químicas e mecanismos de reação entre compatibilizantes contendo anidrido maleico e a superfície das poliolefinas.

Outra função primária da presença do compatibilizante em compósitos é melhorar a homogeneidade da mistura de materiais heterogêneos ou incompatíveis. A falta de homogeneidade pode evitar o desenvolvimento de propriedades estruturais satisfatórias no produto final e por esta razão o uso destes materiais provoca melhorias em certas propriedades físicas [47]. Tem sido também bastante evidenciado a vantagem da redução da absorção de água pelas fibras de celulose, quando da aplicação do produto final em WPC, provocada pelo mecanismo de encapsulamento da fibra pelo polímero que é acentuado na presença do compatibilizante. A redução da absorção de água minimiza o inchamento da fibra que pode alterar as dimensões no produto final.

A redução na absorção de água é também uma das consequências diretas do fato do compatibilizante muitas vezes aumentar a densidade do WPC. Por exemplo, com um aumento de um tipo específico de compatibilizante (Fusabond® WPC-576D) em um WPC baseado em PEAD e contendo 60% de farinha de madeira, a densidade aumenta de $1,13 \text{ g/cm}^3$ quando não há

compatibilizante para $1,20 \text{ g/cm}^3$ quando inseridos 3% do mesmo na formulação [5].

Um compatibilizante quando aplicado em condições apropriadas (temperatura correta, teor mínimo de umidade, e na ausência de compostos que o bloqueie quimicamente como, por exemplo, estearatos metálicos na presença de poliolefinas com anidrido maleico) pode consideravelmente melhorar propriedades mecânicas do WPC. Em casos ótimos, podem ser dobradas a resistência à tensão e flexão, aumentar o módulo de flexão (rigidez) em até 40%, duplicar ou triplicar a resistência ao impacto (dependendo do método de teste), reduzir entre duas e quatro vezes a absorção de água (dependendo da duração do teste de imersão), aumentar a densidade e em consequência desta última aumenta-se também a resistência do WPC a elementos, como oxidação, degradação bacteriana e outros [5].

Correa e colaboradores [49] apresentaram uma revisão sobre os avanços tecnológicos no processamento de WPCs e estudos sobre a reatividade do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MAH) utilizado como compatibilizante em compósitos termoplásticos de polipropileno com farinha de madeira. A influência da carga celulósica e a eficiência do compatibilizante nas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas do sistema foi avaliada através de medidas de rigidez, grau de cristalinidade, temperatura de cristalização e fusão cristalina levando-se em conta as características da resina, a distribuição granulométrica e o teor de umidade da farinha de madeira. São apresentadas evidências nos estudos de reometria de torque que indicaram a tendência da farinha de madeira reduzir a viscosidade do composto de polipropileno, sendo acentuada pela presença do compatibilizante maleico. Os resultados dos testes de tração evidenciaram a ação positiva do compatibilizante PP-MAH através do aumento do módulo de rigidez e resistência à tração das misturas compatibilizadas de polipropileno e farinha de madeira. As misturas não sofreram alterações significativas de propriedades após a imersão em água, mantendo assim o caráter hidrofóbico da resina no compósito.

Ainda neste mesmo trabalho [49], os autores também observaram que a tenacidade à fratura dos compósitos em impacto apresentou reduções

significativas na presença do compatibilizante, independente das características granulométricas da farinha de madeira. Análises de DSC mostraram que embora ocorra reforço da matriz termoplástica, a cristalinidade da resina sofre queda acentuada na presença de carga celulósica. Diferenças de aspecto em relação a um maior escurecimento das misturas sugerem que a presença de uma maior quantidade de partículas finas pode acelerar o processo de degradação do compósito durante o processamento. Por meio das análises das superfícies fraturadas observadas por microscopia eletrônica de varredura também se encontrou evidências conclusivas sobre o aumento da capacidade de molhamento da fibra celulósica pela resina polimérica na presença do agente compatibilizante. A melhora na adesão interfacial evidenciada pela microscopia e o incremento nas propriedades mecânicas indicaram a possível ocorrência de reações de esterificação na interface polímero-madeira, conforme sugerido pela literatura [50].

Outros trabalhos [51,52] enfatizaram o uso de PP-MAH, como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno com cargas ou fibras naturais, além de aspectos relacionados a mudanças microestruturais que ocorrem na matriz com a presença da carga, como variação de cristalinidade e ocorrência de transcristalinidade. Dentre estes, Gassan e Bledzki [53] estudaram a compatibilização de polipropileno e fibras de juta com PP-MAH. As fibras foram imersas em solução de PP-MAH em tolueno a quente. Obtiveram melhoria nas propriedades mecânicas e as análises de microestrutura através de MEV comprovaram melhoria na adesão interfacial.

Kazayawoko e colaboradores [54] modificaram a superfície de fibras de madeira com PP-MAH, através de mistura termomecânica e imersão em solução de xileno. Através de FTIR observaram evidências da ocorrência de ligações na superfície das fibras. Entretanto, questionam a possibilidade de que a reação de esterificação seja responsável pela melhora de propriedades mecânicas em compostos de PP carregados com fibra de madeira e compatibilizados com PP-MAH, sugerindo que a eficiência de reforço se dá pela melhor dispersão e molhamento das fibras, resultando em ancoragem mecânica.

Stark [55] usou ácido esteárico e PP-MAH como aditivos em compósitos de PP com fibras de madeira e farinha de madeira. O ácido esteárico melhorou a dispersão das fibras, mas não aumentou propriedades mecânicas. PP-MAH resultou em melhores propriedades de tração, flexão e impacto, em corpos de prova não entalhados. A eficiência de reforço foi maior com o uso de fibras do que com farinha de madeira e diferenças na origem das fibras (*softwoods* ou *hardwoods*), não foram significativas.

Matuana e colaboradores [56] efetuaram um estudo da superfície de fibras celulósicas modificadas com anidridos ftálico e maleico. Os resultados de espectroscopia de infravermelho mostraram a ocorrência de ligações éster entre os compatibilizantes e as fibras.

Lai e colaboradores [57] estudaram a aplicação de diferentes poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico (PEBDL-MAH, PEAD-MAH, SEBS-MAH e PP-MAH), como compatibilizante para compósitos de PEAD com farinha de madeira. A incorporação dos copolímeros foi feita através de mistura termomecânica, em extrusora dupla rosca e utilizando-se materiais comerciais. As propriedades mecânicas dos compósitos resultaram dos diferentes níveis de compatibilidade dos compatibilizantes com a matriz PEAD, uma vez que devido à presença de anidrido maleico em sua estrutura, todos os compatibilizantes testados apresentaram interação com a madeira, sendo este fato observado através de análises de FTIR e MEV. Como exemplo cita-se a obtenção de baixos valores de deformação na ruptura como uso de PP-MAH, devido à alta rigidez de sua estrutura e incompatibilidade com a matriz PEAD.

No trabalho de Keener e colaboradores [58] foi estudado o desempenho de PP-MAH e PE-MAH como agentes compatibilizantes em compósitos de PP com juta e em compósitos de PEAD com farinha de madeira. Obtiveram melhoria nas propriedades mecânicas de resistência à tração e impacto em corpos de prova sem entalhe e concluíram que uma melhor performance dos compósitos é obtida com o uso de agentes compatibilizantes que apresentam um balanço apropriado de massa molecular e quantidade de anidrido maleico.

Li e Yan [59] estudaram compósitos feitos a partir de matrizes à base de blendas de PEAD/ionômeros de polietileno-co-ácido metacrílico neutralizado com sódio e zinco, variando-se a quantidade do ionômero entre 2 e 40% na

fração total do compósito e farinha de madeira como reforço em teor fixo em 60%, sendo esperado um efeito compatibilizante dos ionômeros devido às características ao mesmo tempo polares e apolares em suas moléculas. Todos os ionômeros estudados melhoraram a capacidade de deformação estática em termos de energia de deformação na ruptura, sendo que os ionômeros à base de sódio resultaram em um decréscimo no módulo de elasticidade, mas aumentaram a deformação na ruptura e a resistência ao impacto. A característica viscoelástica e a estrutura dos compósitos foram caracterizadas utilizando-se de experimentos de fluência, DSC e DMA, sendo mostrado que os ionômeros modificam a interface polímero-madeira e formam uma matriz com morfologia imiscível. Uma comparação entre a morfologia da blenda matriz e os resultados dos testes de fluência indicaram que a natureza imiscível entre o PEAD e os ionômeros pode ser proveitosa, uma vez que pode permitir que o ionômero se associe às partículas de madeira em teores inferiores ao necessário para que sejam preenchidos todos os espaços e por esta razão gere um custo inferior comparado ao ionômero sendo usado sozinho como matriz.

De modo geral, os efeitos de compatibilizantes no WPC em condições de fabricação ainda não são totalmente compreendidos. Aparentemente os mesmos compatibilizantes, como poliolefinas modificadas com anidrido maleico, podem tanto formar ligações covalentes com a fibra de celulose, proporcionando uma melhoria significativa nas propriedades do WPC, ou formar uma quantidade desprezível ou nula de ligações covalentes, conduzindo a aumentos sem grande importância nas propriedades do WPC. Por essa razão, na prática os compatibilizantes fornecem uma grande variedade de efeitos no WPC [5].

Existe um consenso geral entre pesquisadores nesta área que os compatibilizantes aparentam melhorar a adesão entre a fibra de madeira e a resina, e por esta razão uma melhoria na compatibilidade entre ambas. Como isto ocorre, em termos de mecanismos específicos, permanece a ser resolvido. O que poderia existir é que em diferentes sistemas (diferente resina, fibra ou partícula, compatibilizante, temperatura e outras condições) um tipo de interação produzindo adesão e compatibilidade é diferente, e interações covalentes poderiam não ser predominantes de um modo geral. De fato, uma

caracterização do tipo específico de interação entre o compatibilizante, a fibra e a matriz, não é a questão mais importante para um fabricante na área de WPC. Se um compatibilizante duplica ou mesmo triplica a resistência e a rigidez de uma tábua para pisos ou de um corrimão, isto é o que importa. Entretanto, de modo a compreender como alcançar o efeito desejado e fazê-lo acontecer, é necessário entender como os compatibilizantes funcionam e o porquê de funcionarem daquela maneira. Assim, torna-se importante o estudo de seus mecanismos de ação.

Ainda não é totalmente claro como maximizar a formação de ligações covalentes, exceto pelas medidas já conhecidas de remover-se ao máximo a umidade da formulação, disponibilizando todo o seu potencial de reação apenas para os grupos hidroxila da celulose, e trocar-se lubrificantes que contenham metais por outros não-metálicos em sua composição. A indústria de lubrificantes atualmente fornece uma boa variedade de lubrificantes não-metálicos específicos para a fabricação de WPC. De qualquer forma, os efeitos do compatibilizante em WPC são extensamente imprevisíveis, e otimizações de uma formulação específica são tipicamente empíricas, basicamente uma experimentação do tipo tentativa e erro. Geralmente, lubrificantes não-metálicos não auxiliam os compatibilizantes para formar ligações covalentes com a madeira, mas ao menos não entram em conflito com o compatibilizante e não removem os grupos funcionais reativos deste [5].

2.5 Propriedades Mecânicas em WPCs

Propriedades mecânicas e físicas de WPC, como rigidez, resistência à tração e flexão, resistência ao impacto e densidade desempenham um papel importante na decisão da viabilidade destes produtos em diversas aplicações. WPCs podem ser classificados como verdadeiros materiais compósitos, possuindo propriedades de ambos componentes principais. Propriedades mecânicas fundamentais como a resistência à tração e rigidez destes materiais compósitos ficam entre as encontradas para o polímero e a madeira. A morfologia estrutural é um aspecto vital na definição da maioria dos atributos funcionais do WPC; por exemplo, a excelente resistência à umidade dos

polímeros quando comparada à madeira está diretamente relacionada à estrutura molecular do material plástico utilizado, tornando o WPC mais durável e atrativo [47].

Como anteriormente apresentado, a presença de um compatibilizante eficiente na formulação do WPC provoca impactos significativos na maioria de suas propriedades mecânicas. Para ilustrar esta afirmação, ainda que semiquantitativamente, da importância da adesão interfacial em materiais compósitos, pode ser analisada a energia de fratura, a qual é necessária para romper ligações através da interface entre o substrato e a matriz. Ligações envolvendo apenas interações físicas de Van der Waals cedem a energias de fratura da ordem de aproximadamente $0,1 \text{ J/m}^2$. Isto é aplicável a oligômeros não enovelados ou ligações adesivas envolvendo puramente interações físicas. Para ligações químicas covalentes entre superfícies aderidas, a energia de fratura passa para patamares da ordem de 1 J/m^2 . Este valor é ainda inaceitavelmente baixo para adesão em termos de durabilidade a longo prazo. Para polímeros enovelados de alto peso molecular, os valores experimentais de energia de fratura residem entre 100 e 1000 J/m^2 , isto é, duas a três ordens de grandeza maiores que as ligações covalentes [5].

Embora muitos estudos de propriedades mecânicas venham associados à avaliação do efeito da adição de diferentes compatibilizantes na formulação de compósitos WPC, outros estudos mais específicos em relação a estas propriedades em compósitos reforçados com fibras naturais vem sendo foco de outras pesquisas. Em estudo realizado por Caraschi e Leão [60], foi avaliado o efeito da quantidade de carga (15, 25 e 40% em massa) e de sua granulometria (partículas entre 0,05 e 0,1 mm e entre 0,1 e 0,2 mm), como também do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com farinha de madeira. Os compósitos apresentaram propriedades inferiores quando comparados ao PP não reforçado, e uma diminuição nas propriedades mecânicas com o aumento da quantidade de carga. Este comportamento foi associado à baixa resistência da interface reforço-matriz, e a incorporação de um agente de acoplamento ou o tratamento da carga foram consideradas necessárias para melhorar a resistência mecânica. Verificou-se também que os compósitos apresentaram pequenas

diferenças nas propriedades, em relação ao tamanho de partícula de reforço, sendo concluído que a variação na granulometria testada não influencia de modo significativo nas propriedades mecânicas. Em relação ao efeito do envelhecimento acelerado, foi concluído que as combinações de PP com farinha de madeira mostraram uma redução em suas propriedades elásticas. Segundo os autores, os resultados das propriedades mecânicas foram extremamente favoráveis quando comparadas a outros sistemas comerciais reforçados com cargas inorgânicas (talco, carbonato de cálcio, mica, fibra de vidro, etc.) e em geral, o custo de fibras naturais é mais baixo que o plástico, resultando em reduções significativas de custo do material. Devido à baixa densidade da farinha de madeira (aproximadamente $1,4 \text{ g/cm}^3$ comparada à média de $2,5 \text{ g/cm}^3$ para sistemas minerais), as propriedades dos compósitos, quando considerado o peso, tornam-se uma vantagem em aplicações na indústria automotiva e no setor de transportes.

Karmaker e Youngquist [61] observaram melhora de propriedades mecânicas em tração e flexão em compósitos de polipropileno com fibras curtas de juta. Em seus resultados, a resistência a flexão do polipropileno puro aumenta de 31 para 50 MPa com adição de 50% em massa de fibras de juta. A adição de 3% em massa de PP-MAH eleva a resistência à flexão para cerca de 88 MPa. Em tração os ganhos de resistência praticamente dobram de 30 para 60 MPa com o compatibilizante, misturado mecanicamente.

Algumas propriedades de WPCs podem também serem melhoradas pela mistura de farinha ou fibra de madeira com outras cargas que proporcionem sinergia nas propriedades de reforço. No entanto, a pesquisa bibliográfica em relação a sistemas compósitos de cargas híbridos (ou multicomponentes) contendo tanto componentes provenientes de origem vegetal quanto cargas minerais resultou em poucos trabalhos encontrados. Dentre estes, Maldas e Kokta, *apud* Jiang [62], reportaram aumento de 20 a 30% no módulo de elasticidade em compósitos PVC/farinha de madeira com a adição de mica ao compósito. Jiang e colaboradores [62] estudaram o comportamento mecânico de perfis de WPC extrudados e posteriormente laminados, sendo a camada superficial feita com lâminas de fibra vidro orientadas unidirecionalmente e unidas por termoplásticos e a formulação da camada central constituída por

58,8% em massa de farinha de madeira *Pinus*, 33,8% de PP, 4% de talco, 2,4% de PP-MAH e 1% de lubrificante. Esta formulação da camada central dos perfis foi obtida a partir de um estudo anterior (Slaughter, *apud* Jiang) e utilizada por possuir uma ótima relação entre propriedades físicas e mecânicas, além de processabilidade adequada.

2.6 Aspectos em Processamento de WPCs

Indústrias transformadoras de produtos em WPC enfrentam nos dias atuais um crescente assédio de fornecedores de matérias primas específicas para seu produto, como polímeros, cargas, aditivos e insumos os quais prometem melhorias em determinadas propriedades de interesse dependendo da aplicação do produto final. Este fato pode ser encarado por estes transformadores como algo natural e benéfico, uma vez que tais fornecedores investem significativamente em pesquisa e desenvolvimento de seus produtos, visando um mercado crescente e em plena evolução. Também fabricantes de máquinas e equipamentos têm destinado esforços para este mercado, propondo continuamente novas soluções de processo que permitam aumentar a produtividade e qualidade do produto.

Conforme verificado nas seções anteriores, inúmeros aspectos devem ser observados no processamento de termoplásticos com resíduos de madeira [49]. A umidade e a granulometria devem ser rigidamente controladas, uma vez que esta produz descontinuidades de processo e peças com características inaceitáveis devido à presença de bolhas ou manchas superficiais causadas por processos termo-oxidativos [63,64]. Assim, como principal requisito, o resíduo celulósico deve ser pré-seco e zonas de degasagem devem ser utilizadas para remoção da umidade residual durante o processamento. A baixa temperatura de degradação da celulose na faixa de 200 a 220°C constitui um fator limitante do processo, exceto quando os tempos de residência são minimizados. A exposição do resíduo de madeira a temperaturas acima dessa faixa libera voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e a fragilização do compósito. Isso tem restringido o uso de termoplásticos em WPCs às principais resinas comerciais como poliolefinas, plásticos estirênicos e o PVC. Além das

propriedades intrínsecas dos componentes do sistema, o desempenho de WPCs é fortemente dependente do processo de manufatura.

Os procedimentos tradicionalmente utilizados para preparação de concentrados ou *masterbatches* a base de compósitos celulósicos termoplásticos são processos do tipo batelada em misturador intensivo do tipo *k-mixer* ou processo contínuo em extrusora de dupla rosca conforme ilustrado nas Figuras 2.5 e 2.6 respectivamente [49]. Em ambos os casos o compósito polímero-madeira obtido é granulado e posteriormente processado em extrusora de rosca única para obtenção de perfis e chapas laminadas, num processo chamado “duas etapas”. Com base em algumas peculiaridades, como tipo do equipamento e características de alimentação das matérias primas nestes equipamentos (teor de umidade da madeira, polímero granulado ou em pó, etc.), estes processos de obtenção de um granulado com a mistura polímero-madeira já homogeneizada podem ser classificados em quatro categorias distintas [52,65]:

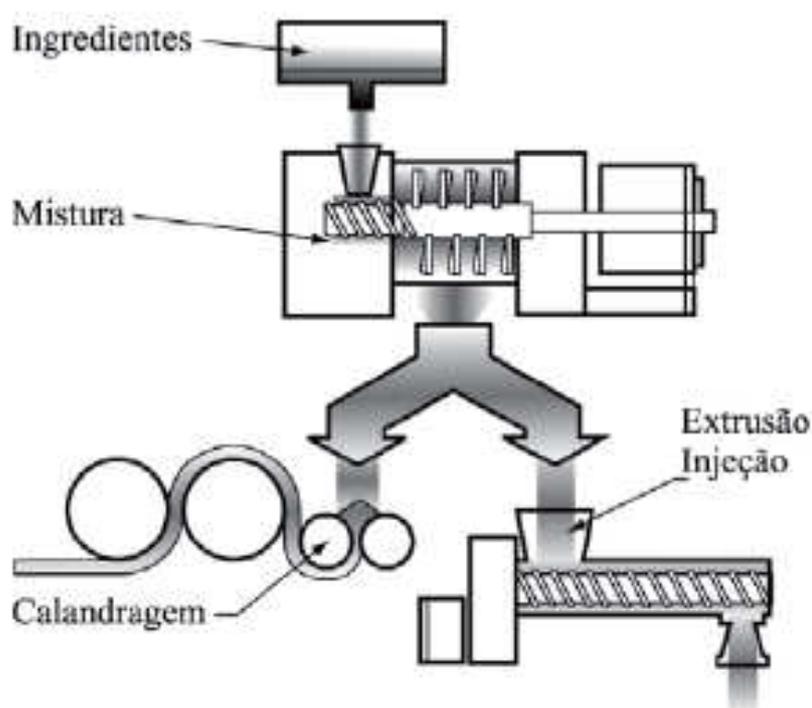


Figura 2.5 – Processo por batelada em misturador interno tipo k-mixer
(Catálogo técnico Drais®)

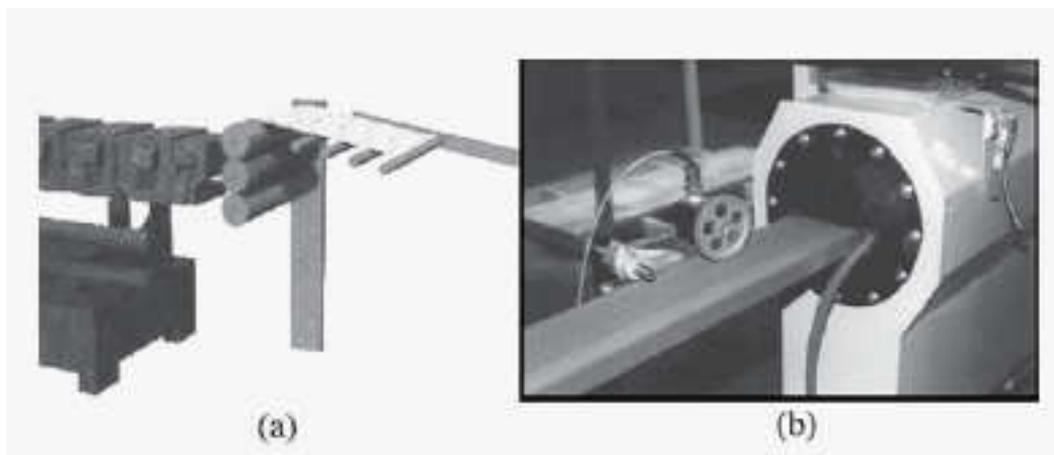


Figura 2.6 – Processos de extrusão contínua de termoplásticos com resíduos de madeira. (a) Laminados obtidos por extrusão direta para uso em painéis automobilísticos (processo *woodstock*®) e (b) Extrusão de perfis acabados para uso em aplicações estruturais na construção civil.

1 – Madeira pré-seca; mistura pré-homogeneizada (*Pre-dry; Pre-mix*): Nesse processo são utilizados equipamentos no qual a fibra de madeira é submetida a processos de pré-secagem em níveis de umidade inferiores a 1% e alimentada em uma extrusora rosca dupla contrarrotacional juntamente com o polímero, normalmente na forma de pó. A mistura polímero-madeira e aditivos é preparada em misturadores intensivos do tipo Henschel antes de ser alimentada na extrusora. Esse sistema é muito utilizado para processamento de termoplásticos com baixa estabilidade térmica como o PVC.

2 – Madeira pré-seca; alimentação polímero-madeira em separado (*Pre-dry; Split Feed*): Nesse processo a resina e a fibra são alimentadas em separado propiciando um melhor controle do tempo de residência da carga celulósica durante o processamento. São normalmente utilizadas extrusoras de rosca-dupla de grande capacidade, com pontos laterais de alimentação, onde a fibra é misturada ao polímero fundido, passando por zonas de mistura distributiva e desgaseificação da umidade residual.

3 – Madeira úmida primeiro; alimentação do polímero fundido (*Wood First; Melt Feed*): Nesse processo são necessárias duas extrusoras que operam simultaneamente; uma extrusora primária secando a farinha de madeira e uma outra menor plastificando o polímero e os aditivos. A empresa Davis-Standard dos EUA patenteou um equipamento dedicado para o processamento de

compósitos termoplásticos com essas características, denominado *Woodtruder*® com capacidade de até 450 kg/h.

4 – Madeira úmida primeiro; alimentação em separado (*Wood First, Split Feed*): Nesse processo a farinha de madeira pode ser alimentada ainda úmida na zona de alimentação e a mistura de resina e aditivos introduzida posteriormente no barril através de um alimentador lateral. Todavia esse processo requer normalmente equipamentos com barris muito longos (L/D 44:1 ou 48:1) e com zonas de desgaseificação próximas a zona de alimentação para remoção da umidade da madeira, o que nem sempre é possível.

Num seminário realizado em novembro de 2008 pela ABPol – Associação Brasileira de Polímeros, em que um dos temas abordados foi processamento de compósitos de polímeros com fibras naturais, o foco de uma das discussões entre fabricantes de equipamentos foram os prós e contras do processo em “duas etapas”, acima apresentado, em contrapartida ao processo chamado “etapa única” ou “extrusão direta”, no qual madeira, polímero e aditivos são alimentados separadamente na extrusora e o perfil é extrudado diretamente, simultaneamente ao processo de mistura.

A vantagem principal do processo de “etapa única” é que não há necessidade de sistema de mistura, o que acarreta menor investimento inicial. Porém, existem desvantagens importantes neste processo, como incorporar diversos dosadores que devem funcionar em perfeita sincronia com a extrusora, sob pena de provocar alterações na razão polímero/madeira, variando a sua vazão; a necessidade de secagem prévia da madeira, uma vez que teores de umidade acima de 5% reduzem a vazão máxima da extrusora; risco da dosagem da madeira na extrusora ser irregular, refletindo em propriedades mecânicas inferiores no produto, em comparação com o processo em duas etapas.

Já no processo em duas etapas, no qual a madeira, polímero e aditivos são misturados e/ou granulados em um processo e a extrusão dos perfis acontece em um segundo processo, têm-se como vantagens: propriedades mecânicas melhores no perfil extrudado, em comparação ao processo de “etapa única”; a madeira pode ser processada com mais umidade, eliminando-

se o processo de secagem prévia; a alimentação do material pré-misturado na extrusora é mais fácil, com razão constante de madeira e polímero e vazão constante, gerando um processo de extrusão estável. Sua principal desvantagem é o investimento inicial maior, devido aos equipamentos do processo prévio de mistura dos componentes da formulação desejada.

Analisando-se os prós e contras dos dois processos, embora o fator investimento deva ser levado em consideração, a alternativa mais segura adotada pela maioria dos transformadores de perfis em WPC ainda tem sido a utilização de madeira pré-seca adquirida junto aos fornecedores de farinha ou fibra de madeira, aplicando-se esta madeira no processo de “duas etapas” para que sejam minimizados os riscos de defeitos na aparência visual e principalmente nas propriedades mecânicas dos perfis extrudados.

2.7 Princípios de Projeto de Matrizes para Perfis

Perfil é um produto com formato específico, obtido pelo processo de extrusão, com espessura de parede superior a 1000 μm (não filme), podendo ser simétrico ou assimétrico em relação às coordenadas x,y que partem do centro do plano transversal ao comprimento do perfil [15]. São exemplos de perfis: chapas, tubos, gaxetas, tarugos, rodapés, canudos, cintas, entre muitos outros. Chapas podem ser obtidas através de matrizes planas. Tubos, canudos e outros simétricos são obtidos através de matrizes anelares. Perfis quadrados, retangulares, elipsoidais simétricos e outras figuras simétricas similares são obtidas por matrizes parecidas com as anelares. Tarugos (definido como perfil maciço) podem ser simétricos ou assimétricos. Neste caso, esses perfis não necessitam de matriz com mandril. Existem também perfis mistos, isto é, partes maciças e partes formadas por paredes. Matrizes para perfis assimétricos são chamadas “Matrizes para Perfis”, diferenciando-se daquelas matrizes para produtos com simetria em relação à “ x ” e “ y ”. A Figura 2.7 mostra um perfil assimétrico [15].

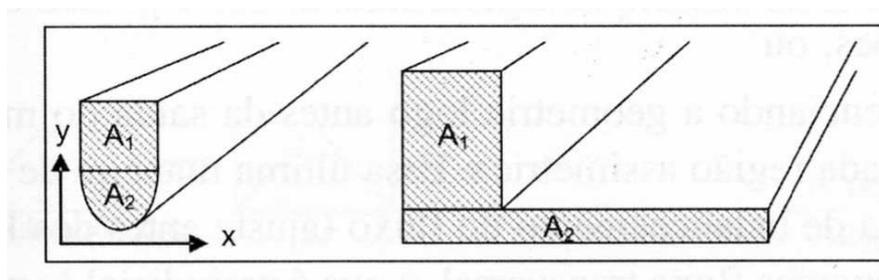


Figura 2.7 – Perfil assimétrico dividido em áreas com geometria sobre a qual fica mais fácil equacionar o fluxo.

2.7.1 Balanceamento de Fluxo em Matrizes para Extrusão de Perfis

Para perfis assimétricos, com áreas distintas, o problema mais crítico é o balanço de fluxo entre as regiões finas e as mais espessas ou com diferentes formatos. As regiões aqui consideradas são partes da área transversal de uma matriz (plano x,y). Polímeros fundidos têm preferência por fluir em regiões mais espessas e para balancear o fluxo em matrizes como essas, deve-se dimensionar a geometria da matriz. Um perfil assimétrico pode ser dividido em diferentes áreas com formatos e dimensões diversas, como mostrado na Figura 2.7.

Os canais vindos do final da rosca até os lábios de uma matriz, direção z , devem proporcionar igual resistência ao fundido, em todas as partes do plano x,y , para que a vazão por área unitária seja idêntica em todas essas regiões, evitando, dessa forma, deformação do perfil ao sair. Se ocorrer maior fluxo por unidade de área em uma das regiões, o perfil entorta, pois a falta de igual movimento da massa nas demais regiões gera vazão desbalanceada na saída do perfil, como ilustra esquema da Figura 2.8.

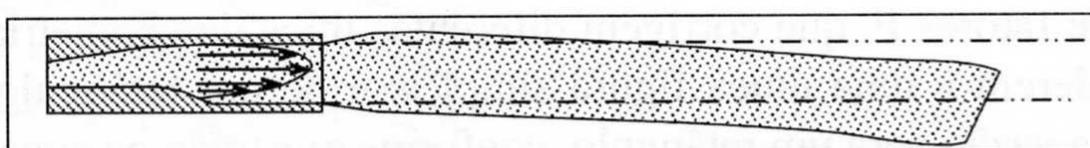


Figura 2.8 – Perfil empinando durante a extrusão

Outro aspecto a ser destacado a partir da Figura 2.8 é que diferentes velocidades geram também diferentes níveis de inchamento do extrudado, dificultando ainda mais o projeto da matriz. Para evitar esse defeito, a velocidade em cada seção do perfil deve ser igual, e a vazão deve ser proporcional à área da seção.

Tanto o inchamento do extrudado como a fratura do fundido devem ser considerados no projeto de matrizes para perfis, assim como são sempre considerados no projeto de matrizes para filmes planos, soprados ou tubos. Conforme foi mencionado anteriormente, o aspecto mais crítico da extrusão de perfis termoplásticos é que estes geralmente envolvem matrizes com regiões de fluxo de espessura variável. Se a extrusão do perfil ocorresse como um bloco sólido de massa constante esse problema não existiria, uma vez que o perfil seria gerado a uma mesma velocidade em todos os segmentos do perfil e com a vazão mássica proporcional à razão entre as áreas. No entanto, como os polímeros no estado fundido apresentam viscoelasticidade, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento e da espessura da seção transversal. Devido a este efeito, os fluidos tendem a escoar por caminhos “mais fáceis” ou de menor resistência ao fluxo. No caso de um fluido Newtoniano, pode-se demonstrar que a velocidade (V) e a vazão mássica (Q) através de uma abertura de espessura H é dada por [66]:

$$V = k \times H^2 \quad (2.10)$$

$$Q = k \times H^3 \quad (2.11)$$

onde k = constante

Ou seja, no caso de um perfil com espessura H , se o fluido for Newtoniano a velocidade do fluido na seção irá variar com o quadrado e a vazão com o cubo da abertura, respectivamente. Por outro lado, se o fluido for não-newtoniano e estabelecermos que este segue a Lei das Potências, a velocidade e a vazão mássica através da abertura H irão variar da forma a seguir:

$$V = k \times H^{1+\frac{1}{n}} \quad (2.12)$$

$$Q = k \times H^{2+\frac{1}{n}} \quad (2.13)$$

Neste caso, tanto a velocidade quanto a vazão dependem fortemente da sensibilidade da viscosidade com a taxa de cisalhamento, i.e. do índice n da Lei das Potências. Ou seja, a matriz pode funcionar bem para um determinado tipo de polímero e ao mesmo tempo não apresentar a mesma eficiência para outro material em decorrência do seu grau de pseudoplasticidade. Assim, para um índice de potências $n=0,5$, tem-se $V \propto H^3$ e $Q \propto H^4$. Se o fluido apresentar um índice de potências $n=0,33$ tem-se $V \propto H^4$ e $Q \propto H^5$, respectivamente. A dependência da velocidade e da vazão com o índice de potências é responsável por vários problemas de projeto no balanceamento de fluxo no projeto de matrizes para perfis uma vez que uma simples variação de 1:2 na espessura da seção transversal do mesmo perfil irá produzir para um índice $n=0,33$ um variação na vazão mássica de 1:2⁵, ou seja um aumento na vazão mássica de 1:32.

Pelas razões apresentadas acima, o balanceamento do fluxo se faz necessário, constituindo-se no problema mais importante a ser resolvido no projeto de qualquer tipo de matriz de extrusão. Para matrizes de chapas, filmes e tubos, a passagem do fluxo deve ser projetada de forma a garantir a saída uniforme da massa nos lábios da matriz. Para uma dada taxa de cisalhamento à uma determinada temperatura do fundido e possível calcular-se a viscosidade aparente a partir de curvas de $(\eta \times \dot{\gamma})$ obtidas por reometria capilar. Uma vez determinada a viscosidade calcula-se a vazão mássica para cada geometria apresentada na Figura 2.9 utilizando a seguinte relação [67]:

$$Q = \frac{k \times \Delta P}{\eta} \quad (2.14)$$

onde dependendo do tipo de abertura da matriz, tem-se:

$$k = \frac{\pi \cdot R^4}{8L} \quad (2.15) \quad \text{para matrizes com orifícios circulares}$$

$$k = \frac{W \cdot H^3}{12L} \quad (2.16) \quad \text{para matrizes planas}$$

$$k = \frac{\pi(R_e + R_i)(R_e - R_i)^3}{12L} \quad (2.17) \quad \text{para matrizes anulares}$$

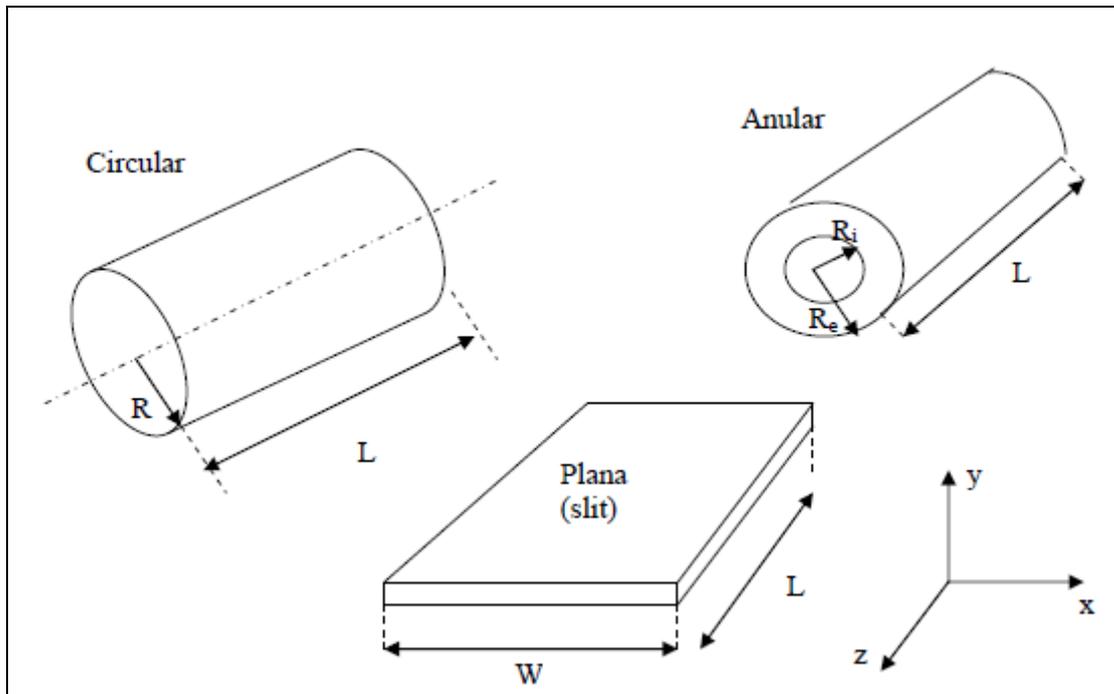


Figura 2.9 – Matrizes com geometrias simples para extrusão de perfis

Para matrizes planas de abertura fixa, H (slit dies), a taxa de cisalhamento deverá ser constante ao longo da largura (W) e pode ser calculada pela relação:

$$\frac{\partial V_x}{\partial y} = \frac{6Q}{W \times H^2} \quad (2.18)$$

No caso de matrizes com orifícios circulares,

$$\frac{\partial V_x}{\partial y} = \frac{4Q}{\pi \times R^3} \quad (2.19)$$

Em resumo, para cada geometria em particular além dos dados de variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento e com a temperatura, o projetista de matrizes de extrusão também necessita dos dados de queda de pressão e da vazão produzida pelo fluxo de material através da abertura.

2.7.2 Projeto do Canal de Fluxo

Costuma-se dizer que o projeto de matrizes assimétricas esta mais para arte do que ciência, não existindo princípios universalmente aceitos para resolução dos diferentes problemas. A falta destes princípios resulta em práticas de tentativas de acerto e erro, que podem variar bastante em função da experiência do projetista. Todavia o recente e crescente uso de ferramentas baseadas na engenharia com auxilio de computador (CAE – *Computer Aided Engineering*) têm reduzido bastante estas dificuldades [68]. A ideia básica é manter o fluxo da mesma quantidade de material nas diferentes seções do perfil adotando-se algumas medidas como:

- a) Alterando-se a relação dos paralelos (L) entre as diferentes regiões, para modificar a queda de pressão ΔP em cada uma dessas regiões;
- b) Diferenciando a geometria antes da saída do material em cada região assimétrica. Essa prática, embora dê resultados, é prejudicial às propriedades do produto final uma vez que provoca o aparecimento de fluxo transversal. Pela equação de Poiseuille, pode-se notar que a variação de L afeta a vazão em uma dada região da matriz, devendo-se no entanto considerar constantes tanto a viscosidade do fundido η , como a queda de pressão em z , ΔP_z e satisfazendo a condição de que $H/W < 0,1$ (razão entre altura H e a largura W , da área transversal ao fluxo da respectiva região):

$$\text{Poiseuille: } Q = \frac{H^3 \times W \times \Delta P}{12 \times \eta \times L} \quad (2.20) \quad \text{ou} \quad Q = \frac{\pi \times R^4 \times \Delta P}{8 \times \eta \times L} \quad (2.21)$$

Onde H , W e L são a altura a largura e comprimento do canal, respectivamente. R é o raio de uma seção circular, ΔP a queda de pressão e η a viscosidade do fundido.

O princípio de balanceamento de fluxo estabelece que a vazão (Q) por unidade de área (A) em cada região selecionada deve ser igual, para que o fluxo assuma velocidades médias iguais em todas as regiões.

$$\frac{Q}{A_1} = \frac{Q}{A_2} = \frac{Q}{A_3} \dots \dots \frac{Q}{A_n}$$

No caso de matrizes com geometrias mais complexas introduz-se um fator de forma F nas equações anteriores, corrigindo-se a vazão para um retângulo [15].

$$Q_{\text{retângulo}} = \frac{H^3 \times W \times \Delta P}{12 \times \eta \times L} \quad (2.22)$$

$$Q_{\text{figuraqualquer}} = Q_{\text{retângulo}} \times F = \frac{H^3 \times W \times \Delta P}{12 \times \eta \times L} \times F \quad (2.23)$$

onde F é um fator de forma.

Na prática o controle de vazão em uma dada seção pode ser feito através do ajuste de H ou L , sendo o ajuste da profundidade do canal (L) mais fácil e menos sensível do que a dependência cúbica da vazão com a altura do canal (H). O controle da vazão através do ajuste da profundidade do canal (L) consiste na base do projeto racional de matrizes para perfis extrudados.

Outro problema comum nas matrizes planas (*slit dies*) são os cantos em perfis retangulares que representam canais com dimensões menores que o canal central. Portanto, os cantos irão apresentar uma maior resistência ao fluxo do fundido e como consequência os cantos do perfil tenderão a arredondar-se. Para corrigir-se o problema, costuma-se aumentar a altura H do canal nas extremidades. O comprimento L pode ser alterado abrindo-se canais na parte interna e anterior aos lábios da matriz. O efeito é muito mais previsível se for feita a correção da profundidade do canal, uma vez que a queda de pressão decorrente do aumento da profundidade do canal pode ser estimada com melhor precisão.

Outra correção importante que deve ser realizada em matrizes planas é a correção do comprimento do paralelo para compensar a diferença de caminho para o material fluído na região central em relação ao material fluído nas laterais do perfil. Este efeito é causado pela transição do fluxo circular na saída do barril da extrusora para o perfil retangular da matriz, se este for o caso. O material que flui pelo centro apresenta um caminho mais curto e uma menor queda de pressão, conforme será mostrado posteriormente. A Figura 2.10 ilustra a curvatura na região de convergência da saída do barril para entrada do paralelo.

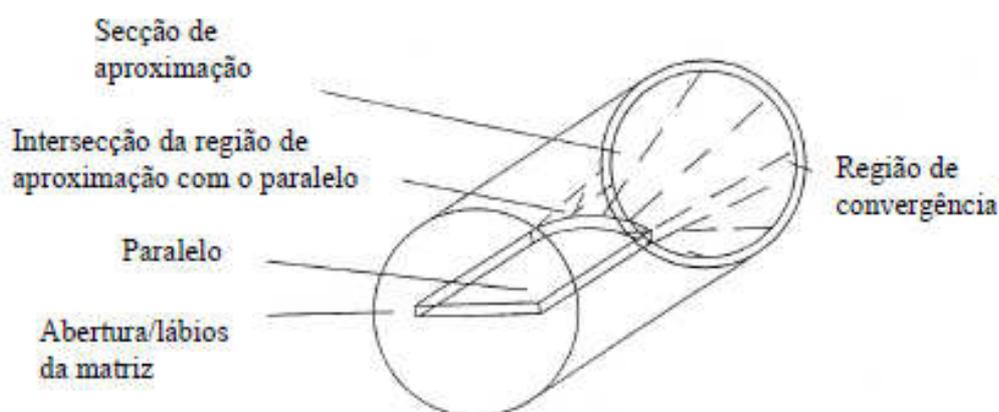


Figura 2.10 - Ilustração da região de convergência de fluxo no interior de uma matriz plana (slit die)

Uma boa estratégia para o projeto de matrizes para perfis baseia-se na suposição de que não há fluxo transversal (plano x-y) e o fluxo preferencial

ocorre apenas na direção (z). Essa estratégia é denominada como “*Avoid Cross Flow Strategy*” ou “Estratégia de não-fluxo transversal”. Neste tipo de abordagem, o fluxo de material através de uma série de seções transversais (perpendiculares à direção de fluxo), é determinado ao longo da matriz. Cada seção é então subdividida em diversos segmentos. A geometria de cada seção é ajustada gradualmente de maneira que a vazão mássica através de qualquer segmento da seção transversal permaneça na mesma proporção da área considerada em relação à área total da seção transversal do perfil acabado. Uma vez que cada geometria da seção transversal tenha sido ajustada de acordo com o procedimento descrito acima, estas podem então ser interconectadas na direção-z para definir o canal de fluxo em 3D. O *software* Profilecad® simula o perfil de fluxo isotérmico totalmente desenvolvido através de canais de seções transversais arbitrarias. A utilização do programa de simulação em combinação com a estratégia de não-fluxo transversal estabelece que o fluxo de material na direção-z estará bem balanceado e o fluxo transversal no plano x-y minimizado.

Como visto na seção anterior requisito básico de uma matriz para extrusão de perfis é que a taxa de fluxo do material saindo de cada seção da matriz seja proporcional à área de seção transversal. Ainda, o formato final da matriz é o fator determinante no formato do extrudado. A dificuldade surge do perfil de velocidades do fluido no canal de fluxo [67]. Se o material flui num fluxo tipo “pistão” (*plug flow*), as taxas de fluxo através da matriz devem equiparar-se à área da seção transversal. Entretanto, o fluido estabelece um perfil de velocidade através dos canais da matriz. Para o caso de um fluido Lei das Potências em uma chapa plana de largura infinita, a velocidade média do material fluindo pelos lábios da matriz pode ser calculado de acordo com a equação:

$$V_{avg} = \frac{n}{n+1} \left[\frac{\Delta P}{mL} \right]^{\frac{1}{n}} b^{\frac{1}{n}+1} \quad (2.24)$$

onde n e M são os parâmetros da Lei das Potências, ΔP é a queda de pressão, L é o comprimento da matriz e b a metade da abertura. Para um fluido

Newtoniano ($n=1$) pode ser verificado que a velocidade média aumenta com o quadrado da altura da abertura. Isto torna difícil o balanceamento da taxa de fluxo. Para o caso de um fluido pseudoplástico, a dependência será ainda maior. Por dizer, se $n=0,33$, então a velocidade média em uma chapa plana é proporcional à quarta potência da abertura [69].

A equação 2.24 mostra que tanto a altura quanto o comprimento do canal impõem a velocidade média do material saindo pela matriz. Obviamente o efeito da altura da abertura é muito mais significativo que o efeito do comprimento. Isto proporciona a base para igualarem-se as taxas de fluxo para as diferentes partes da matriz [67]. Um simples canal em formato de “L” é mostrado na Figura 2.11. Este canal pode ser dividido em duas fendas de diferentes espessuras e analisado assumindo-se que não há fluxo transversal entre estas. Muitas matrizes podem ser seccionadas em tais seções definidas pelo fluxo unidimensional. Tais tipos de fluxo incluem fendas amplas ($2b:W < 1:10$), tubos e anelares. Uma equação para uma matriz anelar pode ser derivada pela aproximação de um anel como uma placa plana enrolada. A equação para o fluxo de um fluido Lei das Potências através de um tubo é:

$$Q = \pi \frac{n}{3n+1} \left[\frac{\Delta P}{2mL} \right]^{\frac{1}{n}} R^{n \frac{1}{n} + 3} \quad (2.25)$$

Equações para cones convergentes, placas e seções circulares convergentes menores que um ângulo crítico podem também ser derivadas a partir desta equação.

Dada uma taxa de fluxo através da matriz, e calculando-se a taxa de fluxo apropriada através de cada seção, a queda de pressão sobre todas as seções deve ser igual. As geometrias antes da saída da matriz podem ser ajustadas de forma que a resistência ao fluxo em cada seção se equipare. A Figura 2.11 ilustra como o fluxo na matriz em formato de L pode ser balanceado. Neste caso, a abertura atrás do canal mais estreito foi alargada para aumentar o fluxo de material neste ponto. Alternativamente a seção atrás da perna mais espessa do L poderia ser restrita, mas a primeira opção é preferível pelo fato de manter

o fundido acelerando constantemente e concede menos cisalhamento no fundido.

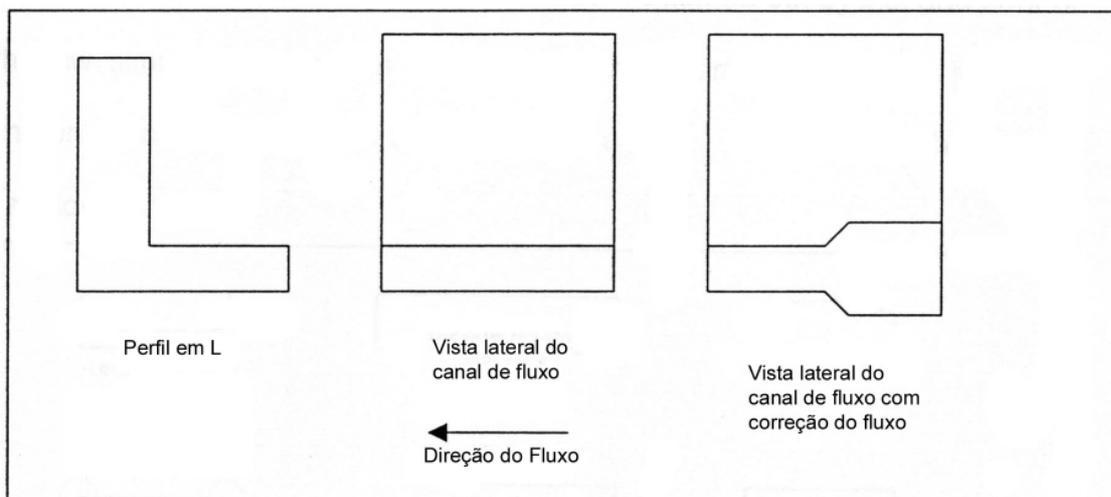


Figura 2.11 – Perfil em L e duas matrizes

Isto destaca outra dificuldade em projetar-se adequadamente e prever o fluxo em matrizes de extrusão. O cisalhamento na interior da matriz ocasiona aquecimento pelo atrito do fundido. Isto gera mudanças localizadas na viscosidade próxima às paredes internas da matriz causando um achatamento (*blunting*) no perfil de velocidades. Se os canais de fluxo não forem da mesma espessura então a taxa de cisalhamento e o aquecimento não serão os mesmos, assim como o inchamento por este também estar relacionado à taxa de cisalhamento. Desta maneira uma matriz pode apenas ser projetada para operar em uma faixa limitada de produtividade. Se a produtividade é alterada o aquecimento por cisalhamento mudará e o balanço de fluxo também será alterado [67]. No caso onde a temperatura da matriz é diferente da temperatura do fundido a previsão do balanço de fluxo se torna ainda mais complicada. Nestes casos, o auxílio de um *software* que opere com pacotes de elementos finitos é de grande ajuda no projeto de uma matriz.

Levy [67,70,71] também destaca que muitas das aproximações unidimensionais para estas matrizes falham próximas aos cantos e interseções. O canal de fluxo para tais matrizes deve ser corrigido para o fluxo bidimensional. Por exemplo, observando o caso do fluxo em uma matriz plana,

pode ser visto que próximo aos cantos o fluxo é restringido pela parede lateral. As quinas do extrudado tendem a se abaular. Isto pode ser corrigido como na Figura 2.12. Um método de correção consiste em atenuar os cantos do canal de fluxo anteriormente à saída. Outro método anteriormente citado é a mudança do formato da matriz na saída. Este segundo método funciona apenas a uma vazão específica e deve ser considerado como um último recurso. Tais métodos requerem diversos experimentos por tentativa de acerto e erro para se alcançar o resultado desejado.

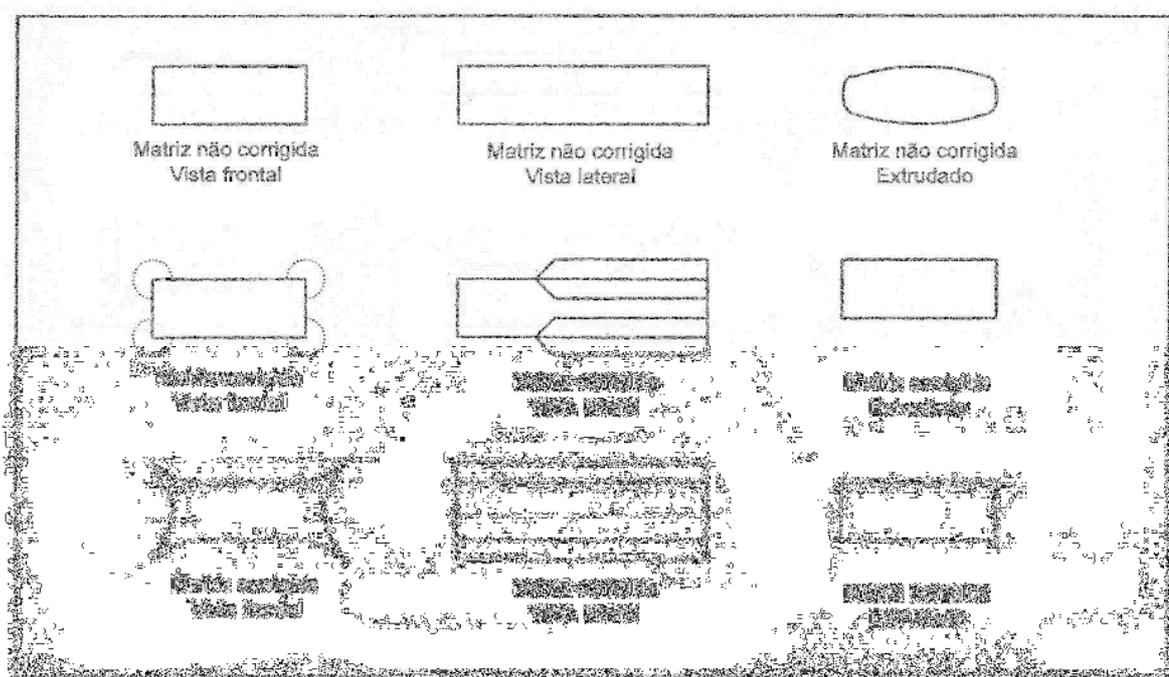


Figura 2.12 – Dois métodos de correção dos cantos de uma matriz retangular

No caso do perfil em L da Figura 2.11 a quina externa da interseção pode ser corrigida da mesma maneira descrita no parágrafo acima. Entretanto, a quina interior tem menor restrição ao fluxo e a resistência ao fluxo pode ser aumentada pela ampliação do comprimento do paralelo nesta área. Soluções de correção para este e muitos outros tipos de interseções seguem um padrão similar, e são delineadas por Levy [67] e Michaeli [72]. De qualquer modo, a magnitude da correção deve ser imaginada por tentativa de acerto e erro ou com simulação do fluxo. Para matrizes compostas pela interseção de fendas é

de prática comum a separação dos fluxos com uma grelha ou placa quebra fluxo. Isto assegura que não haverá fluxo transversal do material.

Perfis tais como o retângulo oco da Figura 2.13 requerem que o mandril seja fixado no meio do fluxo do material. Estas matrizes se mostram mais difíceis de serem projetadas uma vez que o mandril deve ser suportado por cruzetas. Estas cruzetas podem tanto ser posicionadas nos cantos ou no centro das laterais. Por considerações mecânicas é muitas vezes mais fácil posicionar as cruzetas no centro de cada lado. Entretanto, isto ocasiona uma perturbação no campo de fluxo que deve ser corrigida. A linha de solda que é formada atrás da cruzeta pode provocar uma imperfeição visível nos lados planos do perfil. Posicionando as cruzetas nos cantos é algo como separar o campo de fluxo com uma grelha para prevenir fluxo transversal. Porém, isto pode ser mais difícil de ser executado mecanicamente, especialmente de ar ou outro meio é inserido através do mandril [67,71].

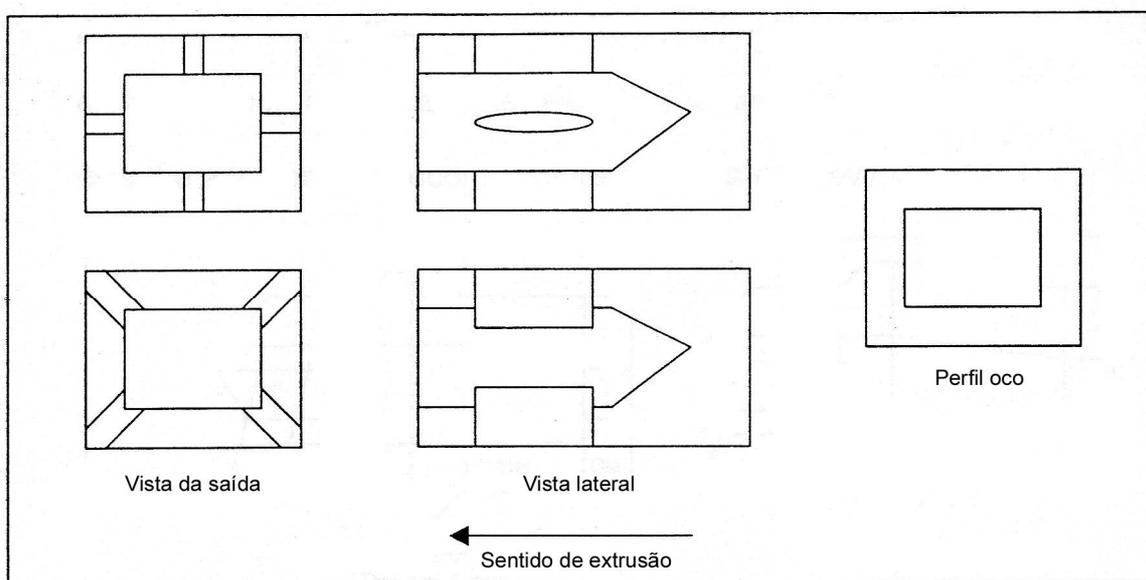


Figura 2.13 – Matrizes com mandril para produção de um perfil retangular oco

Existem duas categorias gerais de matrizes, matrizes em placas e matrizes com fluxo otimizado (*streamlined entry dies*). Ambas estão ilustradas na Figura 2.14. Matrizes em placa consistem em um adaptador tubular preso à extrusora, onde a placa matriz é presa a este adaptador. O material que flui no

interior da matriz sofre uma contração extrema na entrada placa matriz. Vários estudos feitos em contrações 4:1 demonstraram o comportamento de diferentes polímeros neste tipo de fluxo [73]. Alguns materiais como o PEAD fluem suavemente para o interior da matriz com zonas de recirculação muito pequenas. Outros materiais têm grandes zonas de recirculação e podem mostrar fluxo inconstante em grandes taxas de produtividade. Este tipo extremo de entrada pode também representar uma parte importante em fraturas grosseiras de fundido. No caso de polímeros sensíveis ao calor como o PVC a zona de recirculação pode causar degradação ao material preso a esta região, e quando este material degradado é solto no extrudado causa defeitos inaceitáveis no produto acabado. Para muitos polímeros estáveis ao calor e baixa escala de produção a matriz em placa oferece um meio de produção a um custo atraente. Por outro lado, para polímeros sensíveis ao calor ou grande escala de produção o adaptador deve ser otimizado ao fluxo. Por exemplo, para uma matriz cilíndrica o adaptador poderia ser um cone simples; já para matrizes mais elaboradas o adaptador também se torna de projeto mais complicado [67,71].

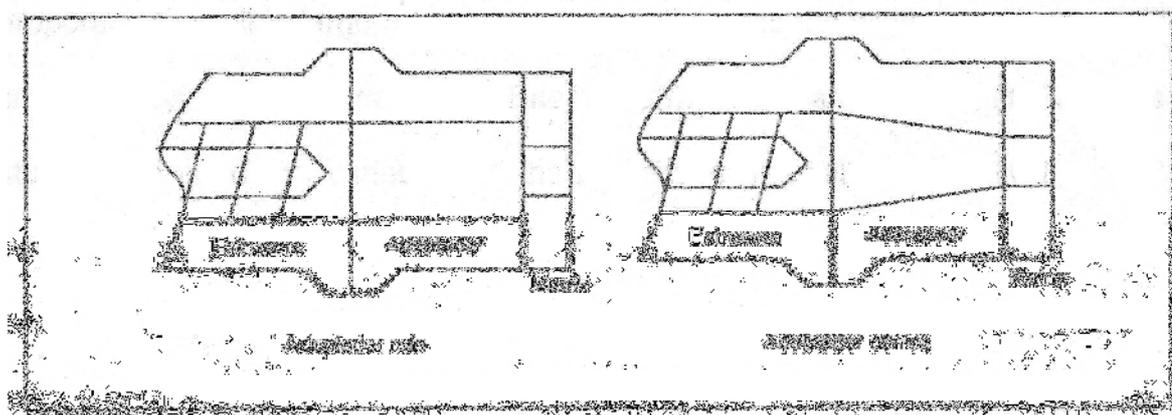


Figura 2.14 – Esquema de adaptadores retos e cônicos fixados à extrusora e matriz

O fluxo no adaptador ou seção de transição é também complexo. Este é geralmente tridimensional e de difícil intuição. Por esta razão muitos projetistas de matrizes simplesmente fazem do adaptador uma transição suave da extrusora à matriz. Fazendo-se o paralelo da matriz longo o suficiente, a queda

de pressão através deste torna-se muito maior que a do adaptador e o balanço de fluxo se torna também determinado pela geometria do paralelo. Uma regra prática é que a queda de pressão através do paralelo da matriz seja dez vezes maior que no adaptador. Entretanto, quando é possível balancear o fluxo no adaptador, existe uma oportunidade para redução no comprimento do paralelo e nas correções de fluxo. Isto pode resultar em menores quedas de pressão através da matriz, um fluxo mais suave e altas taxas de produtividade.

Outro efeito a ser considerado no projeto de matrizes, e que é observado durante o fluxo de polímeros através de orifícios, é o inchamento do extrudado. Este efeito decorre do polímero encontrar-se sob alta pressão na matriz e, ao deixá-la, passar subitamente a pressão atmosférica. Ao deixar a matriz, a energia elástica armazenada no material fundido é convertida em deformação a qual altera a seção transversal do extrudado por inchamento, conforme ilustrado na Figura 2.15 [15].

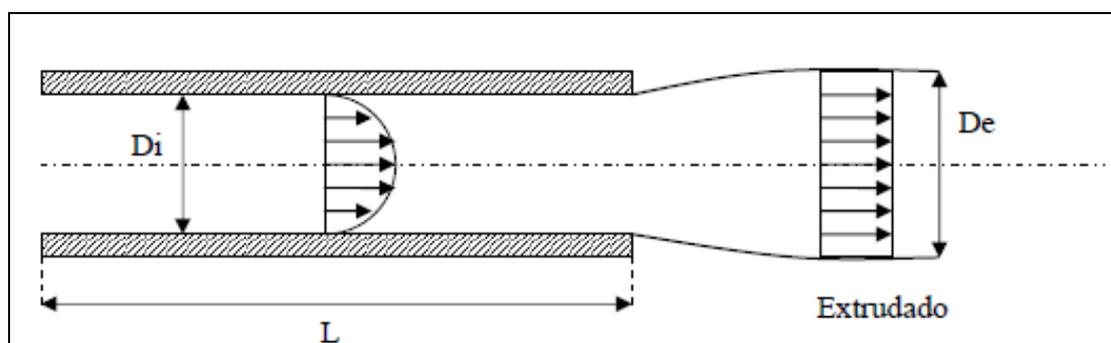


Figura 2.15 – Inchamento do extrudado, $IE = De/Di$

Quanto maior o caráter viscoelástico do material e a temperatura de extrusão, mais intenso é o efeito do inchamento. Um exemplo de compensação do inchamento do extrudado, alterando-se a geometria da matriz, foi ilustrado para perfis quadrados ou retangulares conforme Figura 2.12 acima.

Inchamento do extrudado é um dos problemas mais difíceis no projeto de matrizes. Enquanto as taxas de fluxo através das diferentes regiões podem ser corretamente calculadas, as diferenças de cisalhamento e memória elástica do fundido pode levar a deformações do perfil na saída da matriz uma vez que há inchamento.

O inchamento pode ser reduzido até certo grau através da regulação da temperatura das paredes da matriz. Se as temperaturas locais da matriz podem ser controladas, isto permitirá algum método de controle da forma do extrudado [74]. O empenamento é induzido por diferenças de temperatura no extrudado, e tais diferenças conduzem a diferentes viscosidades onde o material menos viscoso fluirá em direção ao mais viscoso.

Uma vez que a seção de transição pode ocasionar uma grande quantidade de memória elástica, é de prática comum a limitação do ângulo de convergência, nesta seção de transição, para menos de 12 graus [72]. Isto também auxilia a análise do fluxo na matriz. Se o ângulo de entrada é baixo o fluxo será mais caracterizado por fluxo de cisalhamento e efeitos elongacionais podem ser ignorados. Isto pode ser especialmente importante para fundidos carregados com fibras uma vez que a presença das mesmas aumenta drasticamente a viscosidade elongacional [32].

O fluxo na seção de transição é melhor analisado utilizando-se análise tridimensional. Todavia isto requer um *software* adequado e pode ser dispendioso em termos de tempo computacional. *Softwares* bidimensionais podem ser utilizados para análise do fluxo através de diversas seções transversais ao longo do comprimento da matriz. O fluxo transversal entre as diferentes seções da matriz pode ser minimizado através de adequações no projeto e o fluxo para cada seção transversal pode ser ajustado através de alterações no formato. Tal técnica é defendida por Koziy e Vlachopoulos [69]. Estas seções transversais geradas pela simulação através do balanceamento de cada seção transversal são facilmente adaptadas para o projeto da seção de convergência.

Muitas outras considerações e regras práticas no projeto de matrizes têm sido propostas por diversos autores. Rauwendaal [75] destaca que o problema em diversos projetos de matrizes começa com o projeto do perfil. Sutis diferenças entre dois projetos diferentes que cumpram a mesma função necessária para uma determinada aplicação podem ser decisivas entre um projeto de matriz de sucesso e outro que apresentará dificuldades técnicas que comprometerão sua produtividade e qualidade no produto final. Rauwendaal [75] e Michaeli [72] sugerem diversos direcionamentos para o projeto de perfis:

- Utilize raios generosos
- Mantenha as espessuras de parede uniformes
- Evite paredes muito grossas
- Minimize o uso de seções ocas
- Evite paredes internas em seções ocas, pois são difíceis de resfriar. Se estas são necessárias, faça-as de 10 a 20% menores que as paredes externas para facilitar o resfriamento.

Os mesmos autores [72,75] também destacam diversas regras práticas para o projeto de uma matriz para perfis:

- Assegure-se que não existem pontos de fluxo “mortos”
- Projete a matriz de forma que o fundido experimente um aumento constante na velocidade. Isto é conseguido reduzindo a área de seção transversal da matriz constantemente ao longo de seu comprimento. Utilize ângulos pequenos de aproximação, preferivelmente inferiores a 12 graus
- Evite mudanças bruscas na geometria
- O comprimento do paralelo da matriz deve ser aproximadamente dez vezes a sua altura. A resistência ao fluxo aqui deve ser 10 a 12 vezes maior que o canal de aproximação
- O eixo do perfil deve ser igualado ao eixo da rosca de forma que os caminhos do fluxo sejam aproximadamente do mesmo comprimento
- Cruzetas devem ser arredondadas e ângulo de saída em torno de 8 graus
- Projete a matriz de forma que na medida do possível seja fácil de ser montada e conservada.

Levy [67] propõe um procedimento de projeto para matrizes de perfis:

- 1) Projete a face de saída com a configuração do perfil levando em conta o encolhimento ou puxamento. Tenha certeza que a matriz seja espessa o suficiente (~10–15D) para permitir correções nas dimensões de seu paralelo
- 2) Certifique-se que as seções de aproximação (adaptador e zona de convergência) tenham aproximadamente fluxos lineares equivalentes

- 3) Onde existem cantos contudentes no perfil, adicione grelhas para prevenir fluxo transversal
- 4) Projete a matriz para ser utilizada com um misturador estático. Isto assegurará uniformidade no fundido e fará o desempenho mais previsível. Também use uma seção de aproximação, a qual pré-formará o fluxo ao formato do perfil
- 5) Execute extrusões de teste na matriz
- 6) Corrija o fluxo conforme necessário através do ajuste das dimensões da matriz (comprimentos do paralelo e da abertura)
- 7) Se necessário utilize um estrangulador ou placa quebra fluxo para estabilizar o fluxo antes de sua entrada na matriz. Ajuste o formato da saída apenas se necessário.

2.7.3 Projeto de Matrizes de Extrusão com Auxílio de Computador

O projeto e a construção de matrizes para extrusão de perfis foi sempre cercado por procedimentos altamente secretos com detalhes sempre bem protegidos por licenças e patentes industriais [16]. Dados reológicos sobre o comportamento de fluxo de polímeros medidos através de orifícios com geometrias bem definidas fornecem as bases para o desenvolvimento de métodos racionais como suporte ao projeto de matrizes para extrusão. Além disso, esses dados fornecem as bases sólidas para compreensão dos fenômenos de transporte envolvidos no processo de extrusão e quais modelos de fluxo devem ser considerados para um melhor desempenho do ferramental. Desta maneira, no lugar de procedimentos onerosos baseados unicamente na experiência de ferramenteiros, e muitas vezes restritos a um determinado material e processo, com apoio da engenharia auxiliada por computador é possível prever o desempenho da matriz e fazer as devidas correções ainda na fase de projeto [68].

Diversos programas de computador (*softwares*) comerciais estão disponíveis para a solução bidimensional e tridimensional do fluxo de polímeros através de matrizes de extrusão.

Na simulação bidimensional assume-se que o fluxo seja isotérmico e unidirecional, ou seja não há fluxo transversal através da matriz. No *software* Profilecad® (Polydynamics, Inc.), utiliza-se o método por elementos finitos (FEM) para solução da equação da conservação da quantidade de movimento na direção de fluxo (direção z) perpendicular ao plano (x - y) da seção transversal. Para a viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, tem-se que [66]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\eta \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta \frac{\partial V_z}{\partial y} \right) = \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.26)$$

onde η é a viscosidade, P a pressão e V_z a velocidade do fluido na direção de fluxo. A solução da equação anterior fornece a queda de pressão ΔP por unidade de comprimento da matriz, juntamente com os valores de velocidade, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e a vazão mássica. Uma vez que apenas a equação da conservação da quantidade de movimento está sendo resolvida, os resultados podem ser rapidamente obtidos em um computador de pequeno porte. A utilização do software juntamente com a suposição de não-fluxo transversal estabelece que o fluxo unidirecional esteja balanceado e o fluxo transversal minimizado. Esta abordagem satisfaz plenamente a condição de que o fluxo é predominantemente unidirecional. Além disso, a máxima descarga através da matriz pode ser estimada baseando-se na tensão de cisalhamento prevista, que está condicionada ao início da fratura do fundido ou do efeito conhecido por “pele de cação”.

A abordagem do fluxo unidirecional balanceado permite que sejam projetados perfis com velocidade linear uniforme em cada seção do extrudado. Obviamente, deverá haver seções da matriz onde existirão padrões de fluxo complexos que poderão causar distorção de forma no perfil. Isto normalmente ocorre nas interseções entre regiões finas e espessas. Todavia, esta anomalia é possível de ser corrigida através de “tentativa de acerto e erro” ajustando-se a geometria na saída ou alterando-se a abordagem. A grande vantagem da simulação é que a tentativa de acerto e erro é feita na tela do computador e não na ferramentaria, ou seja diretamente na matriz. Desta forma, toda e qualquer

alteração pode ser simulada no computador antes do projeto definitivo ser enviado a ferramentaria para usinagem da geometria definitiva.

A Figura 2.16 ilustra a divisão em seções ou zonas de uma matriz na direção z, de forma a se poder calcular através do Profilecad® em cada seção transversal a z, o fluxo balanceado. Utilizando-se dos resultados da simulação a geometria de cada seção transversal, numerada de 2 a 9, pode ser alterada de forma que assegure que a estratégia de não-fluxo transversal e o requisito de vazão proporcional à área de cada subdivisão em cada seção sejam satisfeitos o mais precisamente possível. As seções transversais modificadas podem então serem conectadas sequencialmente para ter-se a geometria final da matriz na seção de convergência. O objetivo da Figura 2.16 é obter um produto em forma de “L”, sendo que a massa tem fluxo originado a partir do canhão da extrusora em forma circular. O material fundido, portanto, deve convergir para a forma final de um “L”, gradativamente ao longo dos 120mm de comprimento da matriz. A convergência de uma região pode se iniciar antes da de outra, bem como o paralelo de uma região pode ser maior que o de outra. A massa, para fluir, pode consumir mais ou menos energia, dependendo das diferenças geométricas, tanto das regiões de convergências, como dos paralelos. Isso gera o balanceamento do fluxo procurado.

Algumas regras práticas recomendadas para o projeto de matrizes para perfis extrudados utilizando-se o método acima são:

- Iniciar o projeto da ferramenta a partir do perfil definitivo, identificando as regiões finas e espessas sempre que possível.
- Definir as seções de aproximação que irão fornecer fluxo linear uniforme em cada seção transversal da matriz.
- Se houver interseções bruscas que irão provocar fluxo transversal localizado é possível simular o efeito de grelhas ou placas quebra fluxo que previnem o fluxo transversal. As linhas de solda resultantes da possibilidade de inserção de grelhas devem também ser consideradas.
- Paralelos bastante longos também podem ser utilizados para “passar a ferro” o extrudado no formato final desejado (particularmente importante quando se tratar de PVC).

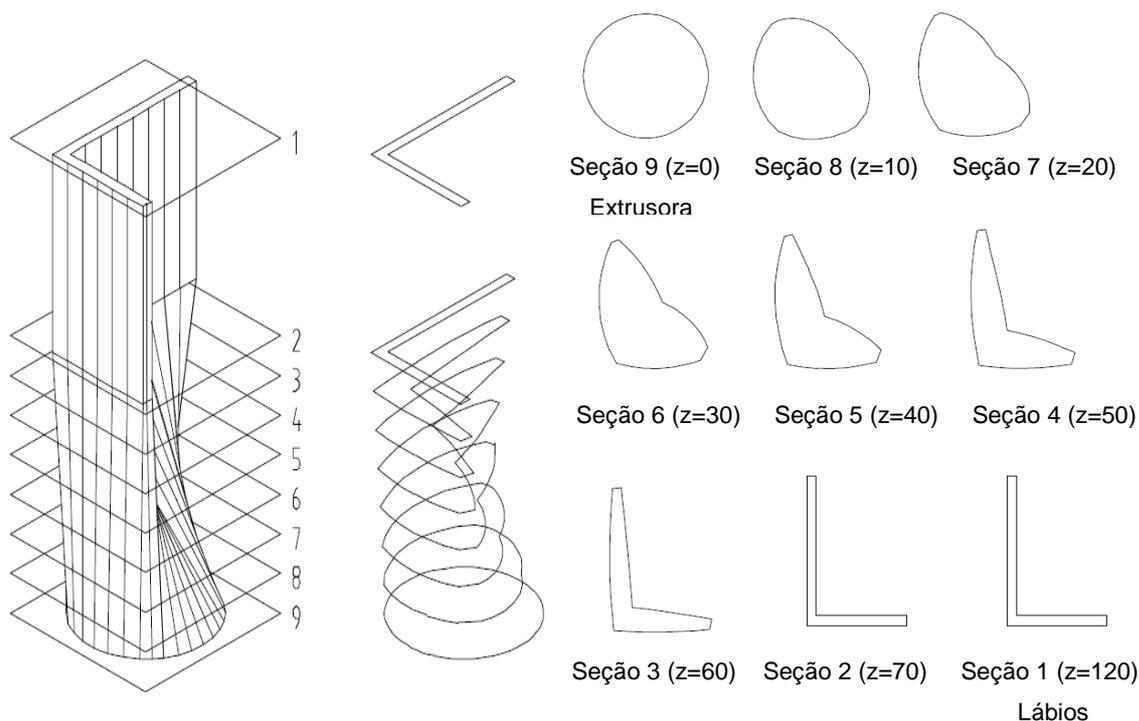


Figura 2.16 – Perfil em “L” dividido em seções para simulação do fluxo bidimensional no Profilecad®

O software do tipo bidimensional oferece a vantagem de facilidade no uso, mas a omissão do fluxo em três dimensões pode levar a resultados imprecisos. O software tridimensional oferece precisão apurada ao custo de maiores recursos computacionais e menor facilidade no uso. O estado da arte atual impõe que a predição dos fluxos em superfície livre e inchamento são limitados por problemas como os de discontinuidades de saída e cantos e dificuldades com os modelos reológicos utilizados em simulação. Pode ser imaginado que tais problemas podem se tornar ainda mais difíceis para o caso de suspensões poliméricas onde as dificuldades associadas em prever migração de fibras, reologia de suspensão e escorregamento na parede tornariam a solução mais difícil ou praticamente impossível. Utilizar tais softwares para resolver o problema contrário, ou seja, a previsão do projeto adequado da matriz a partir do perfil desejado pode ser ainda mais difícil.

O Profilecad® resolve apenas equações de conservação da quantidade de movimento e conservação da massa, sem considerar efeitos de

transferência de calor. Caso se deseje observar efeitos da temperatura deve-se recalcular a viscosidade a uma nova temperatura e então comparar-se os resultados das simulações nestas diferentes temperaturas.

Já o Polycad 2-D® é um pacote computacional com base em elementos finitos para simulação do fluxo não-isotérmico de problemas com eixo de simetria em duas dimensões. O programa pode simular fluxos em mono e multicamada (até 3 camadas) bem como fluxos em superfícies livres. O software possui uma interface de relativa fácil operação e não exige da parte do usuário o entendimento detalhado do método por elementos finitos. As simulações do PolyCad 2-D®, assim como no Profilecad® são executadas utilizando-se propriedades reológicas dos materiais obtidas do banco de dados próprio denominado Polybank, no qual os materiais podem ser modelados individualmente através de suas características físicas, como condutividade térmica e densidade do fundido, entre outras, e parâmetros reológicos obtidos por reometria. Quatro modelos de viscosidade estão disponíveis: Newtoniano, Lei das Potências, Carreau, e Log-Polinomial. A primeira diferença de tensões normais e tensões alongacionais também são computadas através de correlações utilizando parâmetros do Polybank. A maioria das áreas de aplicações do PolyCad 2-D® envolve a simulação de fluxo através de matrizes de extrusão, calandragem, inchamento do extrudado, co-extrusão, revestimentos de fios e cabos e moldagem por injeção, embora haja uma multiplicidade de outras possíveis aplicações. Uma breve descrição dos fundamentos e teoria utilizada no desenvolvimento do PolyCad 2-D® são apresentadas no Anexo A deste trabalho [76].

O projetista de matrizes pode portanto seguir alguns direcionamentos no projeto seguindo os métodos de Levy [67,71], Michaeli [72] e Rauwendaal [75] e sua própria experiência. *Softwares* comerciais devem ser utilizados para aumentar a precisão e velocidade do procedimento sempre que possível.

2.7.4 Projeto Mecânico

Os requisitos mecânicos de uma matriz são um aspecto fundamental determinante no êxito ou fracasso de seu processo de construção. A matriz

precisa resistir ao calor e pressão encontrados em seu uso, e para isto deve ter propriedades de superfície e transferência de calor apropriadas, o que remete o fabricante ao conhecimento das possibilidades e disponibilidade dos materiais diversos empregados em sua construção. Deve-se também haver preocupação com a fixação mecânica da matriz à extrusora, a união das diversas seções da matriz e o ajuste de vários aparatos de aquecimento e resfriamento à matriz. Estas considerações devem ser observadas em acordo com o projeto do canal de fluxo.

Materiais e métodos de manufatura também limitam o projeto do canal de fluxo. Os principais métodos de manufatura de uma matriz estão associados a processos de usinagem dos seus materiais. O termo usinagem compreende todo processo mecânico onde a peça é o resultado de um processo de remoção de material, sendo encontrados atualmente vários processos de usinagem, entre eles serramento, aplainamento, torneamento, fresamento (ou fresagem), furação, brochamento, eletroerosão entre outros [77]. O domínio da usinagem começou em tempos remotos com processos totalmente manuais e mais recentemente teve uma evolução significativa com o uso de máquinas de alta precisão, por exemplo chamadas CNC (com comando numérico computadorizado), que são controladas por computador e onde a precisão de tal máquinas chega a ser tão pequena quanto $1\mu\text{m}$ e atendendo a diversos mercados, como automotivo, naval, aeroespacial, eletrônico, eletrodomésticos, etc.

Avanços em maquinário de eletroerosão têm aumentado a flexibilidade que o projetista possui no projeto do canal de fluxo. Este processo de usinagem é baseado na destruição de partículas metálicas por meio de descargas elétricas, sendo dividido em dois diferentes tipos de processo: eletroerosão por penetração e eletroerosão a fio [78].

Na eletroerosão por penetração, peça e eletrodo são mergulhados num recipiente contendo um fluido dielétrico isolante, e tanto a peça quanto o eletrodo são ligados por meio de cabos a uma fonte de corrente contínua, tendo geralmente o eletrodo polaridade positiva e a peça a ser usinada polaridade negativa. Ocorrendo a energização do sistema, forma-se uma tensão elétrica entre o eletrodo e a peça. De início não há passagem de corrente já que o

dielétrico atua como um isolante. Quando o espaço entre a peça e o eletrodo é diminuído até uma distância determinada, o dielétrico passa a atuar como condutor, formando uma “ponte” de íons entre o eletrodo e a peça. Produz-se então uma centelha que superaquece a superfície do material dentro do campo de descarga, ocorrendo a fusão desta superfície uma vez que, dependendo da intensidade da corrente aplicada, a temperatura na região da centelha possa variar entre 2.500 e 50.000°C. O processo de erosão ocorre simultaneamente entre peça e eletrodo. Com ajustes convenientes da máquina, é possível controlar a erosão, de modo que se obtenha até 99,5% de erosão na peça e 0,5% no eletrodo. A distância entre a peça e o eletrodo, na qual é produzida a centelha, é denominada *gap*. O *gap* determina o comprimento da centelha e também a rugosidade da superfície da peça. Com um *gap* alto, o tempo de usinagem é menor, mas a rugosidade é maior. Já um *gap* mais baixo implica maior tempo de usinagem e menor rugosidade na superfície. As partículas fundidas, desintegradas na forma de pó, são removidas da região por um sistema de limpeza e no seu lugar fica uma pequena cratera. O dielétrico além de atuar como isolante participa desta limpeza e ainda refrigera a superfície usinada. O fornecimento de energia é interrompido pelo afastamento do eletrodo, e o ciclo recomeça com a reaproximação do eletrodo até a distância *gap*, provocando uma nova descarga. Descargas sucessivas, ao longo de toda a superfície do eletrodo fazem a usinagem da peça, e a frequência destas descargas pode alcançar até duzentos mil ciclos por segundo. Na peça fica reproduzida uma matriz que é uma cópia fiel do eletrodo, porém invertida.

Os princípios básicos da eletroerosão a fio são semelhantes aos da eletroerosão por penetração. A diferença é que nesse caso um fio de latão ionizado, isto é, eletricamente carregado, atravessa uma peça submersa em água deionizada, em movimentos constantes, provocando descargas elétricas entre o fio e a peça, as quais cortam o material. O corte a fio é programado por computador e permite o corte de perfis complexos com exatidão. A eletroerosão a fio é bastante usada na indústria para confecção de placas de guia, porta punções e matrizes. De modo geral, o processo de eletroerosão é um processo de precisão e muito importante na fabricação de matrizes, caracterizando-se pela complexidade dos perfis e das tolerâncias que produz, frente a outros

processos de usinagem bem mais dispendiosos e de menor precisão, sendo utilizado também para cortes em materiais muito duros e resistentes. Algumas peças de complexidade altas só são possíveis através deste processo.

Seja como for, devem ser levados em consideração no projeto da matriz os limites dos equipamentos para sua fabricação. Limites práticos são também constatados nas considerações de tempo e recursos na construção de uma matriz. Alguns destes tópicos são discutidos por Levy [67] e Michaeli [72]. Guias práticos de maquinários, técnicas e projeto mecânico podem também auxiliar o construtor nas decisões a serem tomadas no projeto mecânico de uma matriz para extrusão de perfis.

2.8 Matrizes para Compósitos de Termoplásticos com Madeira

Na literatura de patentes podem ser encontrados diversos processos comerciais para a produção de compósitos de polietileno com celulose, onde o método de manufatura varia significativamente. O histórico destas patentes pode ser agrupado nas seguintes subdivisões [5]:

- Primórdios do WPC, com a aplicação de resinas termofixas em processos de moldagem por compressão;
- Aplicação da celulose em composições termoplásticas como componente de reforço;
- Melhorias em propriedades mecânicas e outras propriedades de WPCs;
- Agentes de acoplagem para aumentar a compatibilidade da carga com a matriz polimérica;
- Plásticos além do PEAD em WPCs;
- Processos de granulação de compósitos de poliolefinas com celulose para aplicação como matéria prima de WPC;
- Materiais em WPC espumados;
- WPCs biodegradáveis.

Algumas destas patentes são consideradas pelos fabricantes de perfis de WPC como “clássicas” devido a sua importância como marcos em processos de

fabricação destes perfis, além de serem empregadas em larga escala pelas indústrias geradoras destas patentes. Tais patentes são revistas a seguir com o foco na montagem da matriz com o objetivo de verificar como os problemas de alta viscosidade, pele de cação e inchamento vem sendo resolvidos. Os esquemas dos processos “Strandex”, “Trex”, “EIN” e “AERT” abaixo detalhados foram adaptados e ilustrados [16] a partir dos dados expostos nas respectivas patentes.

2.8.1 Processo Strandex

Laver [79] descobriu um processo que é de particular interesse pelo fato de ser um dos primeiros e que tem sido licenciado a um grande número de produtores comerciais. É também interessante por utilizar um processo inovador de montagem da matriz e que pode ser utilizado para a produção de suspensões altamente carregadas.

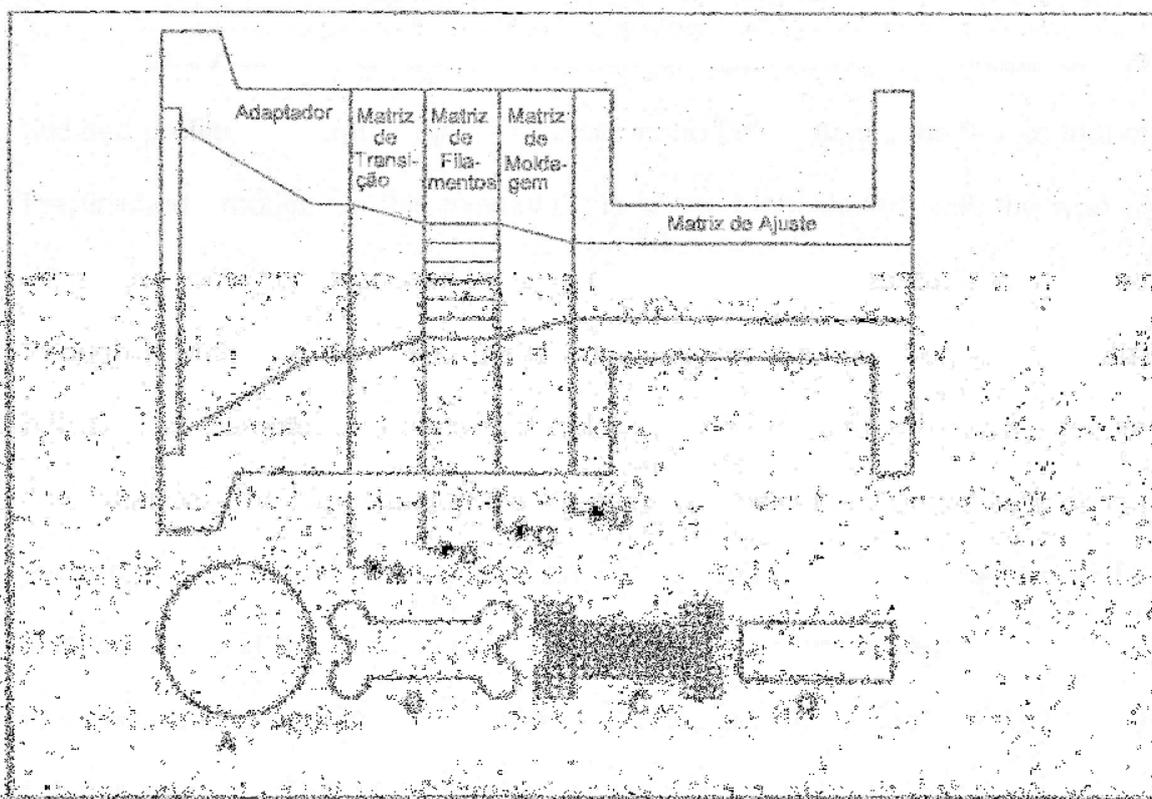


Figura 2.17 – Matriz para processo Strandex

O processo “Strandex” começa com a moagem do material celulósico para aproximadamente 40 mesh. A celulose é então seca para em torno de 2% de umidade. Em um misturador são inseridos aproximadamente 65% de farinha de madeira + 26% de PEAD; sendo o percentual restante composto de uma combinação de agentes de ligação cruzada e lubrificantes internos e externos. Todos são misturados a seco e alimentados em uma extrusora rosca dupla contrarrotante. A extrusora mistura e aquece o material a uma temperatura (<100°C) inferior à temperatura de fusão do PEAD e por fim força o material através do sistema da matriz.

Com referência à Figura 2.17 pode ser visto que o composto é primeiramente forçado no interior de um adaptador à matriz o qual toma a massa de material e a molda de um formato em oito do final da extrusora rosca dupla para uma seção transversal circular. O material então entra numa matriz de transição onde é moldado de uma seção transversal circular para um formato aproximado ao do perfil desejado e esta matriz de transição também serve para auxiliar o balanço de fluxo para aquele do produto acabado. Neste exemplo é moldado para um quadrado com o tipo de correção de fluxo nos cantos descrito por Levy [67]. O material é então forçado através de uma matriz de filamentos (*stranding die*), a qual é composta de diversos furos paralelos de diâmetro aproximado 0,3175 cm (1/8”). O diâmetro e densidade dos furos pode ser variado para alcançar o balanço de fluxo adequado. O alto cisalhamento na matriz de filamentos funde o termoplástico na superfície de cada filamento, e estes são então forçados juntos e moldados no formato final da matriz de moldagem. A adesão é finalizada com o auxílio dos agentes de ligação cruzada.. A matriz de moldagem tem um formato de saída idêntico ao do produto acabado, isto é, o formato acabado não é alterado para corrigir o balanço de fluxo ou para considerar o inchamento. Este processo de fusão a baixa temperatura resulta em um extrudado virtualmente sem expansão na saída da matriz.

A partir da matriz de moldagem o material é forçado através de uma matriz de ajuste não aquecida, consistida de duas placas e um canal intermediário no mesmo formato do perfil final. Imediatamente ao final da matriz de ajuste o material é borrifado com água para prevenir a “formação de bolhas

e deformação” do produto acabado e fornecer uma cobertura esmaltada e endurecida. O produto é então transportado a equipamentos convencionais de resfriamento e corte.

2.8.2 Processo Trex

Muller et al [80] a partir da Trex Company delinearam um projeto de matriz para a produção de compósitos de termoplásticos com celulose. Este processo inicia com a mistura a seco de fibra de madeira de tamanho 30 mesh com polietileno de baixo índice de fluidez (< 2) em proporções aproximadamente iguais. Diferentemente do processo Strandex este método envolve a mistura do polímero fundido com a carga celulósica na extrusora.

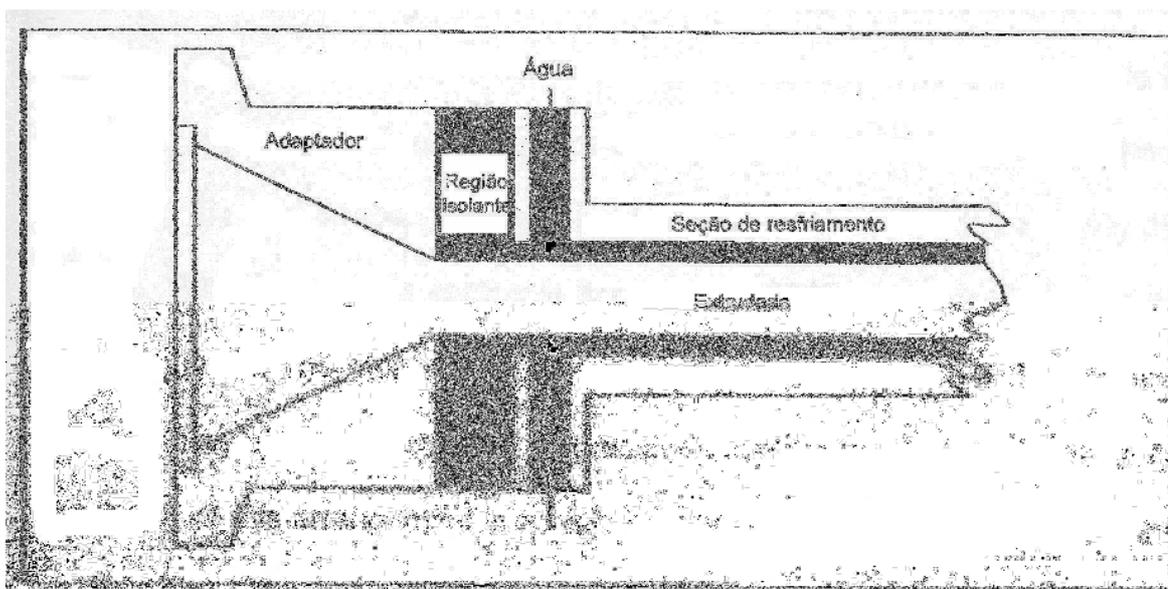


Figura 2.18 – Matriz para processo Trex

O composto homogeneizado é forçado através da matriz como mostrada na Figura 2.18. Primeiramente, o material é forçado através da matriz convergente que molda o compósito ao formato final do extrudado. Esta matriz convergente pode ser constituída de uma série de placas ou uma peça adaptadora única, e é mantida a uma temperatura entre 232 e 316°C (bem superior à temperatura de fusão do compósito). A alta temperatura na matriz forma uma camada de baixa viscosidade próxima à sua parede interna, a qual facilita altas taxas de produção e melhor qualidade de superfície. Embora não

mostrado, um paralelo de seção transversal constante entre 0,95 e 2,54 cm (0,375 a 1”) de abertura pode seguir à seção de aproximação. Isto permite a relaxação do compósito de forma que as forças normais e desgaste na seção seguinte sejam reduzidos. O compósito então é direcionado para um paralelo isolante de baixo atrito, construído em termofixo reforçado com fibra de vidro e também nas medidas entre 0,95 e 2,54 cm. A partir daí o material entra em uma seção de resfriamento com comprimento entre 1,2 e 2,1m. Esta seção é diretamente presa à região isolante e tem uma seção transversal aproximadamente 3,2mm (1/8”) maior que o produto final e o paralelo isolante. Esta diferença permite contato direto com a água e transferência de calor desde a saída do paralelo isolante. A região isolante permite que a matriz seja mantida a uma temperatura bem superior à temperatura de fusão e também permite que o lábio de saída seja mantido à temperatura da água circulante. Olhando para o fluxo do compósito através da matriz pode ser visto que a superfície do mesmo é aquecida na matriz convergente e tal aquecimento reduz as tensões de cisalhamento no compósito. Isto é importante uma vez que a tensão de cisalhamento pode levar a “rascamentos” e “rugosidade” no extrudado. O material então é conduzido através do paralelo isolante e sai em um banho de resfriamento que congela uma camada externa do compósito. De acordo com os autores esta rápida queda na temperatura previne o inchamento do compósito e fornece um bom acabamento de superfície. O contato direto com a água na seção de resfriamento gera um atrito muito baixo, o que é essencial pois o produto não pode ser tracionado devido à baixa resistência do fundido característica de compósitos de termoplásticos com celulose, sendo o perfil neste caso empurrado adiante pela pressão gerada na extrusora.

2.8.3 Processo EIN

Nishibori [81] expôs uma patente registrada para EIN Engineering para a produção de compósitos termoplásticos altamente carregados. O processo pode ser utilizado para diferentes materiais e formulações, mas em um método específico é usada a formulação contendo 43% de polipropileno, 52% farinha de madeira 20 mesh e o restante 5% de carbonato de cálcio e derivados de

uréia, compostos em um misturador por batelada. A umidade contida é reduzida preferivelmente a teores inferiores a 3% de forma que bolhas de ar não causem deformações na superfície do perfil. A mistura é resfriada e reduzida a tamanhos de partícula na faixa entre 0,1 a 8mm. Este composto é então alimentado em uma extrusora rosca única onde é fundido e forçado em uma matriz, esta última apresentada como na Figura 2.19.

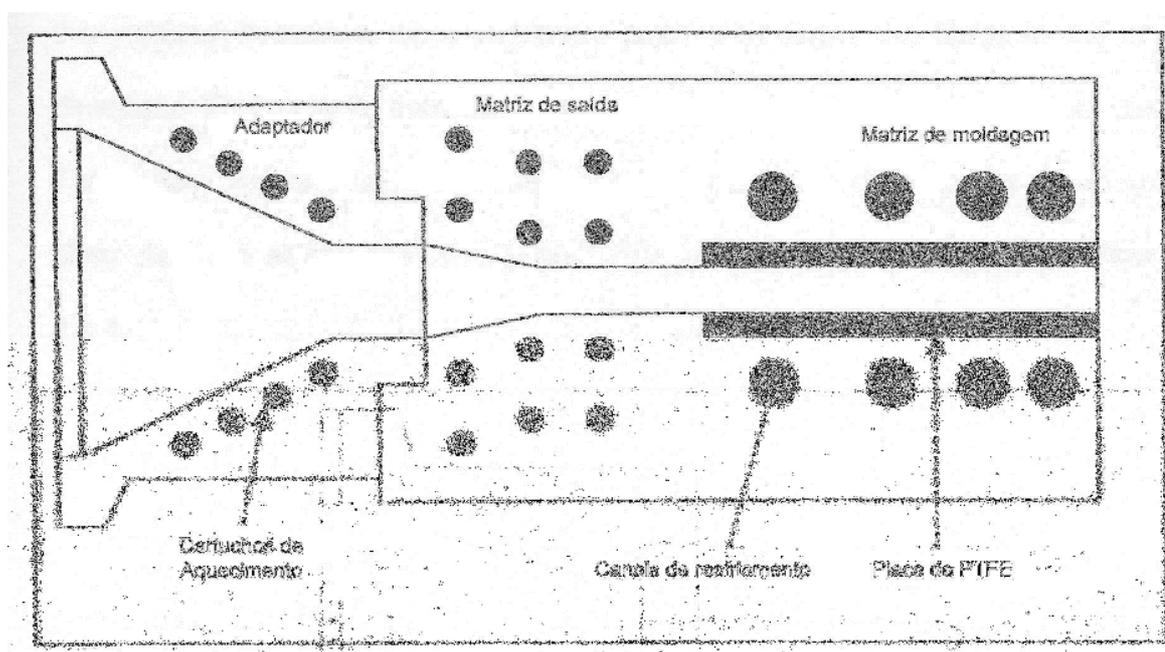


Figura 2.19 – Matriz para processo EIN

O material flui através de uma tela ou placa de quebra e para uma seção adaptadora. Esta seção adaptadora executa uma mudança na seção transversal de um círculo como na saída da extrusora para um formato adequado para entrar na matriz. Este poderia ser retangular para o caso da produção de um perfil retangular ou circular para alimentar uma matriz com um perfil distinto. Em qualquer destes casos o adaptador alimenta uma matriz de moldagem consistindo primeiro uma seção de saída e segundo uma seção de moldagem. A seção de saída é aquecida e mantida acima do ponto de fusão do material, de onde o material é moldado ao seu formato final. O material passa então para uma seção totalmente de moldagem, a qual é recoberta com uma camada de politetrafluoretileno (PTFE) ou de PTFE recoberto com fibra de vidro e resfriada com água entre 60 e 90°C. Os canais de resfriamento podem ser

espaçados de forma a resfriar progressivamente o produto. O resultado deste arranjo na saída da matriz é um perfil resfriado altamente denso. O material fundido na seção de saída é forçado em uma seção de moldagem, similar a uma operação de moldagem contínua, onde a casca do perfil resfria e solidifica em contato com a camada de PTFE. Esta camada possui uma baixa condutividade térmica que permite um resfriamento gradual do perfil de forma a prevenir congelamento de tensões residuais. O PTFE também tem como função reduzir o atrito contra o material resfriado. Aplicando-se uma força contrária contra o extrudado aumenta-se a alta pressão no sistema. A pressão da extrusora força o perfil à frente contra o atrito da matriz de moldagem e à força contrária aplicada. Este processo de moldagem permite a produção de um produto de alta densidade, livre de cavidades e com uma superfície uniformemente lisa. Entretanto, a taxa de produção é lenta se comparada a outros processos de extrusão (inferior a 2,5 cm/min). Levy [67] destaca que o projeto de uma matriz para um processo de moldagem contínua como este requer uma cuidadosa avaliação da contração do extrudado, a qual pode fazer com que o mesmo perca contato com a matriz de forma que o resfriamento se torne ineficiente.

2.8.4 Processo AERT

Goforth et al [82] delineou outro processo, registrado para Advanced Environmental Recycling Technologies Inc. (AERT), também para a produção de compósitos de celulose com termoplásticos. Este processo favorece o uso de fibras de cedro recuperadas da produção de óleo de cedro. As fibras são classificadas para um comprimento inferior a 3mm e então secas a menos de 12% de umidade. Isto é necessário para evitar a formação de poros ou bolhas no produto acabado. PEBD reciclado com resíduos de PEAD em proporções variadas são adicionados a 55% de fibras de cedro e alimentados em um misturador por batelada onde os componentes são fundidos e homogeneizados. O composto resultante é mantido acima da temperatura de fusão do polímero e transportado por uma rosca para uma extrusora de canhão curto. A rosca transportadora também tem como função quebrar o composto em pedaços do

tamanho de bolas de golfe. A extrusora de canhão curto é cônica com redução de diâmetro de 300 para 150mm (12 para 6"). Esta extrusora tem comprimento de apenas 90 cm e é resfriada para prevenir que seja excedida a temperatura de ignição do composto. A extrusora força o material através de uma "placa de alinhamento de fibras" que alinha as fibras na direção do fluxo. O material então trafega em uma cunha que ajusta as matrizes intercambiáveis. A cunha se assemelha em função como um adaptador e as matrizes aparentam-se como placas matrizes trabalhando em baixa pressão (~500 psi ou 34,5 bar). Este processo é ilustrado na Figura 2.20.

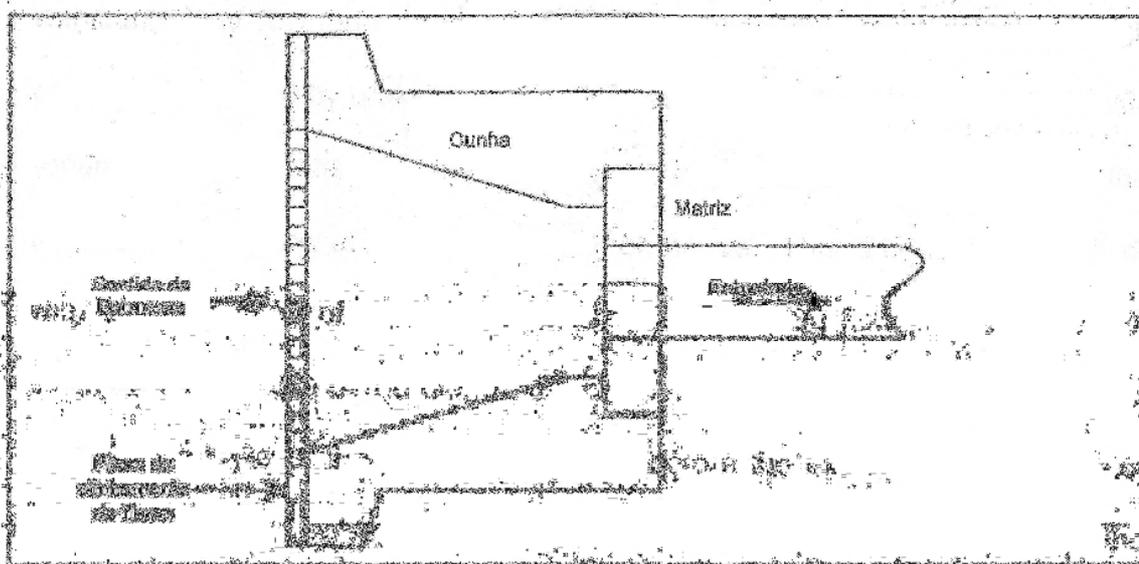


Figura 2.20 – Matriz para processo AERT

As matrizes são aquecidas a aproximadamente 385°C. Isto é muito maior que a temperatura de fusão (~225°C) e funciona para prevenir rasgamento na superfície quando esta sai da matriz. O material quando sai da matriz é conduzido a uma superfície de transporte em uma velocidade equivalente ao fluxo do produto. O material extrudado não é resfriado em água como nos processos anteriormente apresentados, e sim cortado quente e resfriado em ar em uma bancada de resfriamento bastante longa que faz o produto movimentar-se para frente e para trás numa distância total de resfriamento superior a 60 metros. O produto pode então ser fresado ou aplicado em outro

processo para alcançar uma superfície lisa ou texturizada. Este processo resulta em uma alta taxa de produção para este material ($> 5\text{m/min}$).

2.8.5 Considerações sobre Matrizes para Compósitos com Madeira

Os processos acima documentados incluem tanto o projeto de matrizes que são exigidas para resistir apenas a baixas pressões ($\sim 3,5\text{MPa}$ ou 500 psi), quanto a outras que devem suportar altas pressões impostas por meios de retardamento do fluxo. Entretanto, todas estas matrizes executam o requisito básico de balancear este fluxo, em etapas que envolvem a iniciação de um fluxo tipo “pistão” na saída da matriz, ou antes desta. Isto é conseguido por resfriamento, ou com uma combinação de resfriamento e pressão. No caso do processo EIN o perfil, ou ao menos uma camada externa do perfil, é solidificada antes da saída da matriz. Nenhum destes processos envolvem o puxamento do extrudado a uma velocidade maior que a velocidade média de saída do produto acabado, uma vez que compósitos de termoplásticos com celulose não podem ser puxados devido à baixa extensibilidade do fundido em materiais carregados [83].

2.9 Comentários Finais Sobre a Revisão da Literatura e Fundamentação Teórica

Em relação às propriedades reológicas específicas a compósitos WPC, poucos artigos científicos e bastante recentes foram encontrados nas buscas em bases de dados. No entanto, mesmo com o uso de diferentes argumentos de buscas nestas bases de dados, não foi encontrado nenhum estudo direcionado às correlações entre propriedades reológicas e parâmetros de processo direcionados à extrusão de perfis e injeção de peças com a utilização de WPCs.

O uso da reometria de torque como alternativa à reometria capilar e oscilatória para obtenção dos parâmetros de Lei das Potências, através de modelos matemáticos, deve ser investigado quanto à sua aplicabilidade em

compósitos de cargas particuladas, uma vez que existe imprecisão dos dados da reometria capilar e oscilatória quando o tamanho das partículas se aproxima aos tamanhos do diâmetro do capilar ou da distância entre as placas paralelas, fato este comum em compósitos WPC. Tais parâmetros reológicos são fundamentais para obtenção de simulações em computador de processos de extrusão de perfis mais precisas.

Outros aspectos observados na revisão da literatura são diversos estudos de propriedades mecânicas em relação a mudanças na formulação de compósitos WPC, como alteração do tipo de polímero, tipo de reforço e agentes compatibilizantes. Alguns destes fatores de influência da formulação do compósito são também investigados no decorrer deste trabalho.

A proposta de trabalho de doutoramento em desenvolvimento tecnológico consistiu então na correlação de propriedades físicas e reológicas de compósitos de PEAD, misturados com diferentes proporções de farinha de madeira e aditivos como compatibilizantes e lubrificantes, com o objetivo de compreender os fatores de influência de cada um dos componentes aplicados ao compósito nestas propriedades. Para tanto, foram utilizados métodos de estudo em reometria capilar, oscilatória entre placas paralelas, e reometria de torque com o auxílio de modelos matemáticos, para a determinação de parâmetros reológicos como viscosidade, consistência, escorregamento na parede, entre outros, que permitam aprofundar o conhecimento das correlações processamento-propriedades, visando o processo de extrusão de perfis. A simulação computacional realizada com os mesmos parâmetros reológicos foi comparada aos dados reais obtidos em extrusão, servindo também como base para um projeto e execução completos de uma matriz para extrusão de perfis de geometria complexa.

O estudo da teoria e treinamento na simulação computacional, assim como o desenvolvimento do método de obtenção dos parâmetros reológicos de compósitos WPC a partir de modelos matemáticos associados à reometria de torque foram realizados durante o período de doutorado-sanduíche entre agosto de 2007 e março de 2008, realizado na McMaster University em Hamilton, Canadá, sob supervisão do Dr. John Vlachopoulos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados e Preparação das Formulações

Polietileno de Alta Densidade (PEAD) com índice de fluidez (MFI) entre 0,2 e 1,0g/10min, medido a 190°C e 2,16 kg (ASTM D 1238), foi utilizado como matriz, uma vez que esta faixa de MFI engloba “grades” comerciais de PEAD comumente utilizados para extrusão, portanto aplicáveis à aplicação proposta. Dentro deste requisito, foi testado o grade BT-003 da Braskem, com MFI 0,3g/10 min (190°C/2,16 kg), uma vez que preliminarmente se desejava nesta etapa um estudo comparativo com outro estudo concluído do grupo de pesquisa canadense com o qual foram iniciados os estudos em parceria [4].

Farinha de madeira *Pinus*, mesh tamanho 40 (*grade* WF04c) e 80 (*grade* WF80), fornecida com umidade relativa em torno de 9% em massa (dado do fabricante) pela empresa Pinhopó – Moagem de Madeiras LTDA, foi utilizada como carga. Os lotes fornecidos utilizados nos estudos possuem distribuição de tamanho de partículas, classificados por peneiramento, como mostrados na Figura 3.1.

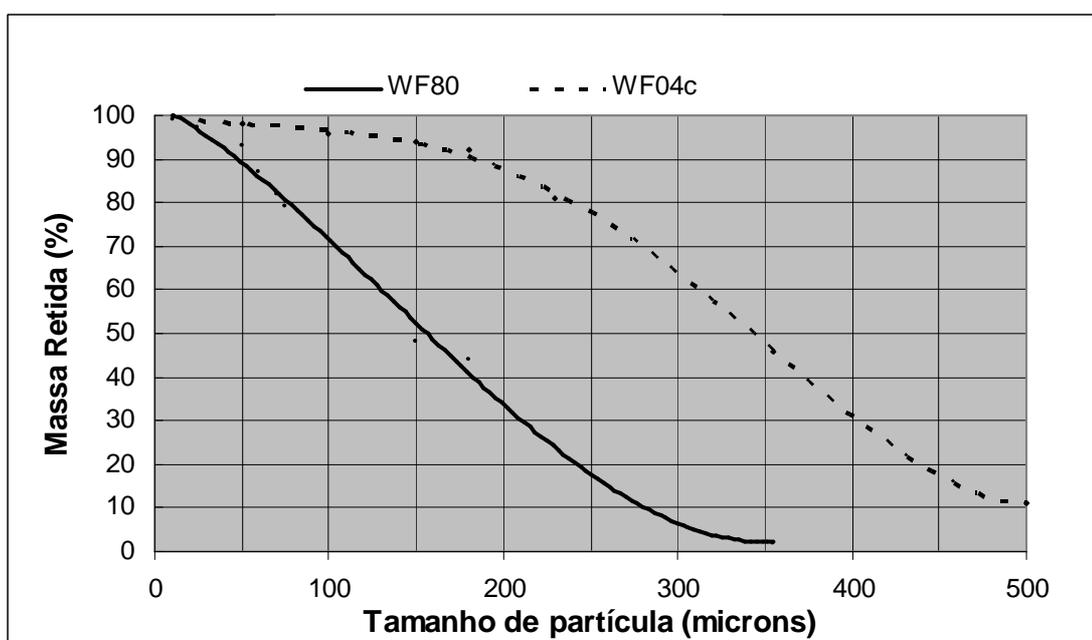


Figura 3.1 – Distribuição de tamanho de partículas da farinha de madeira (Dados fornecidos pelo fornecedor Pinhopó)

Para se evitar problemas durante a extrusão foi efetuada a redução do teor de umidade, e para tal a farinha de madeira foi seca em estufa com circulação de ar a 100°C durante 48h.

Os outros aditivos estudados em suas influências nos compósitos foram um tipo de lubrificante interno e um agente compatibilizante, ambos disponíveis comercialmente e, no caso do lubrificante, especificado pelo fabricante para o uso em WPCs. Foram utilizados o lubrificante tipo éster Struktol TPW 113, e como agente compatibilizante PEBDL modificado com anidrido maleico Orevac[®] C306, produzido pela Arkema.

Conforme apresentado na fundamentação teórica, o método utilizado para o processamento dos compósitos corresponde ao processo 2 (Madeira pré seca, alimentação polímero-madeira em separado (*Pré-dry; Split feed*), descrito no item 2. Os componentes em grânulos (polímero e compatibilizante, quando presente) foram misturados entre si e alimentados em extrusora rosca dupla corrotacional 30mm, modelo Werner-Pfleiderer ZSK-30, dotada de três alimentadores automáticos, perfil de rosca permutável e sistema de degasagem, em um perfil de temperatura ao longo do canhão entre 185°C e 200°C, com velocidade da rosca em 200 rpm e vazão programada em 8 kg/h. Para minimizar a degradação da farinha de madeira esta foi alimentada por um alimentador lateral posicionado a aproximadamente 2/3 do comprimento total do canhão. A utilização de uma extrusora rosca dupla justifica-se pela sua maior eficiência de mistura e no caso específico da utilizada neste trabalho, por tratar-se de uma extrusora dupla-rosca modular, podendo-se montar um perfil que pudesse assegurar uma mistura eficiente e também um curto tempo de exposição da farinha de madeira ao calor. Este perfil é apresentado na figura 3.2 a seguir.

A escolha deste perfil, baseado em experiência bem sucedida num trabalho anterior do grupo de pesquisa, [48] justifica-se pela necessidade de uma mistura eficiente que garanta uma excelente homogeneização inicialmente do polímero e do compatibilizante, quando este está presente na formulação. Para tal, existem duas zonas de malaxagem anteriores à alimentação da madeira, que ocorre no ponto indicado em B na Figura 3.2. A segunda zona de malaxagem é importante para criar uma dispersão máxima da mistura

PEAD/compatibilizante no momento da alimentação da madeira, criando condições para uma melhor ação do compatibilizante. Uma terceira zona de malaxagem foi situada logo após a alimentação da madeira (e lubrificante quando aplicado), quando presentes na formulação, para dispersar e homogeneizar a mistura resultante. O ponto C indica o posicionamento da degasagem, que visa permitir a retirada de voláteis, principalmente a umidade ainda presente na madeira após o seu aquecimento e homogeneização.

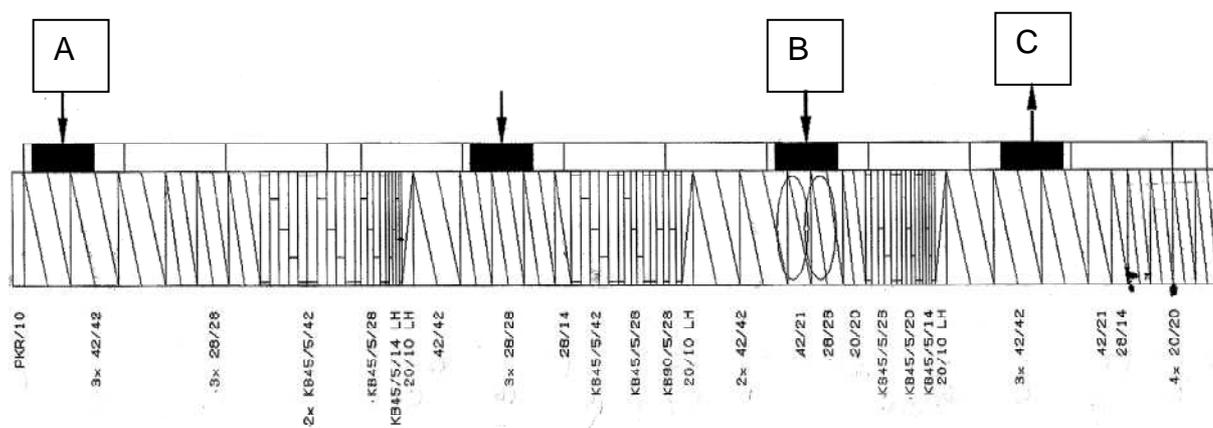


Figura 3.2 – Perfil da rosca para mistura do compósito PEAD/farinha de madeira. As regiões com elementos denominados KB são as zonas de malaxagem. A, B e C indicam os pontos de alimentação do polímero (e do compatibilizante, quando presente), da madeira (e do lubrificante, quando presente) e da degasagem, respectivamente.

Imediatamente após a saída da extrusora em matriz circular as formulações de WPC foram resfriadas em água e granuladas em um granulador de facas rotativas. A umidade presente devido ao resfriamento foi retirada em estufa com circulação de ar, a 80°C durante 48 hora s.

3.2 Reometria Capilar e Análise de Escorregamento na Parede

Ensaio de reometria capilar foram conduzidos em um reômetro Rosand Precision Series 700. Viscosidade em função da taxa de deformação foi determinada à 180°C com uma matriz de 2mm de diâmetro, L/D = 16 e 180° de ângulo de entrada. Os resultados foram ajustados para um fluido Lei das

Potências e seu expoente (n) e consistência (m) foram determinados para todas as composições. Uma matriz de seção retangular (*slit die*), mostrada na Figura 3.3, de comprimento (L) = 20mm, largura (W) = 10mm e abertura (H) = 1mm e 180° de ângulo de entrada foi adaptada ao mesmo reômetro.

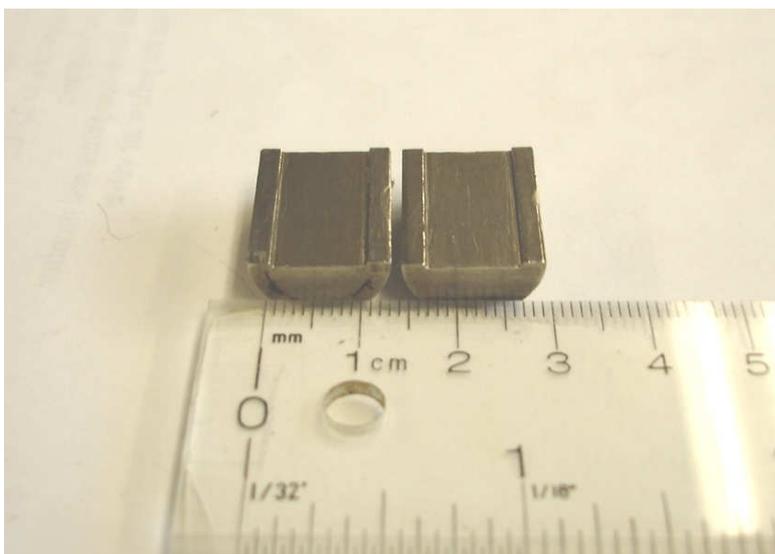


Figura 3.3 – Aspecto da matriz tipo *slit die* utilizada

Cada formulação foi extrudada através da matriz *slit die* na temperatura de 180°C. Os resultados da matriz *slit die* foram também ajustados ao modelo de Lei das Potências. Dados de pressão *versus* taxa de cisalhamento na parede foram medidos para outras análises de queda de pressão na matriz *slit die*. Os valores de taxa de cisalhamento na parede para a matriz *slit die* foram dados pela equação:

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{2Q}{H^2W} \right) \left(\frac{2n+1}{n} \right) \quad (3.1)$$

onde Q = taxa de fluxo volumétrico, n = expoente da Lei de Potências

As avaliações de escorregamento na parede foram conduzidas no mesmo reômetro também a 180°C de acordo com o método de Mooney descrito anteriormente no item 2.1.1. No nosso caso, três matrizes com

diâmetros de 1,0, 1,5 e 2,0mm (ângulo de entrada 180°), L/D = 16, foram utilizadas a taxas de cisalhamento entre 20 e 400 s⁻¹. Fica claro que a partir da Equação 2.5 que num gráfico $\dot{\gamma}_{ap} \times 1/R$ para algumas tensões de cisalhamento, a intersecção no eixo y nos dá a taxa de cisalhamento livre do escorregamento, $\dot{\gamma}_{ap}$, e sua inclinação é 4V_s. Deve ser mencionado aqui que a equação 2.5 é baseada na hipótese que a tensão de cisalhamento na parede, velocidade de escorregamento e gradiente de pressão são constantes em toda a extensão do capilar e independentes do diâmetro da matriz.

3.3 Reometria de Placas Paralelas

Medidas reológicas em modo dinâmico oscilatório foram realizadas em um reômetro de placas paralelas TA Instruments ARES sob condições de deformação controlada. O diâmetro das placas foi de 25 mm e a distância entre as mesmas foi ajustada em 2,0 mm. Amostras em formato de discos tendo o mesmo diâmetro das placas do reômetro foram produzidas através de moldagem por compressão a 180 °C durante 10 min de tempo de compressão. As amostras então foram posicionadas entre as placas e aquecidas à 180°C para eliminar o histórico anterior térmico e de deformação. Depois de ajustada a distância em 2,0 mm, o excesso de material amolecido foi cuidadosamente cortado deixando-se as bordas planas e lisas. A uma deformação de 0,1%, varreduras dinâmicas de frequência foram executadas na faixa de 0,1 a 100 rad/s. Medidas abaixo de 0,1 rad/s não foram executadas devido ao fato dos resultados se tornarem questionáveis por causa da extensiva degradação do material carregado com madeira durante os testes. O reômetro de placas paralelas oscila uma das placas a uma amplitude ϕ_0 e mede o torque M_0 e o ângulo de defasagem δ . O módulo de armazenamento em cisalhamento, G' , e o módulo de perda em cisalhamento, G'' , são calculados segundo as seguintes equações [10]:

$$G' = \frac{2M_0 h}{\pi R^4 \phi_0} \cos \delta \quad (3.2)$$

$$G'' = \frac{2M_0 h}{\pi R^4 \phi_0} \sin \delta \quad (3.3)$$

e a viscosidade complexa, η^* , é calculada como:

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad (3.4)$$

onde R é o raio da placa, h é a distância entre as placas e ω é a frequência.

3.4 Reometria de Torque

O uso da reometria de torque como alternativa à reometria capilar e oscilatória para obtenção dos parâmetros de Lei das Potências, com o auxílio de modelos matemáticos, foi investigado quanto à sua aplicabilidade em compósitos de cargas particuladas, uma vez que existe imprecisão dos dados da reometria capilar e oscilatória quando o tamanho das partículas se aproxima aos tamanhos do diâmetro do capilar ou da distância entre as placas paralelas, fato este comum em compósitos WPC e discutido na seção 2.1.4.

Os estudos de reometria de torque foram realizados no equipamento Haake PolyLab System, mod. Rheocord 300p/Rheomix 600p. Um volume constante de 50cm³, obtido a partir da somatória dos volumes individuais calculados (fração em peso de cada componente da formulação dividida pela densidade do respectivo componente), foi alimentado na câmara do reômetro e misturado a 180°C e 50rpm durante 20 minutos. Os dados de torque x tempo e temperatura x tempo foram retirados para análise. Os dados dos raios externos e equivalentes foram obtidos conforme a ilustração apresentada na Figura 3.4 [43].

Os materiais e métodos descritos nos próximos itens 3.4.1 e 3.4.2 são exclusivamente destinados ao estudo comparativo entre os dados de reometria de torque, capilar e placas paralelas, sendo descrita uma abordagem sistemática para coleta de dados a partir do reômetro de torque. O modelo de Bousmina [43] foi avaliado para diferentes tipos de polietilenos e compósitos de PEAD com diferentes tipos de cargas.

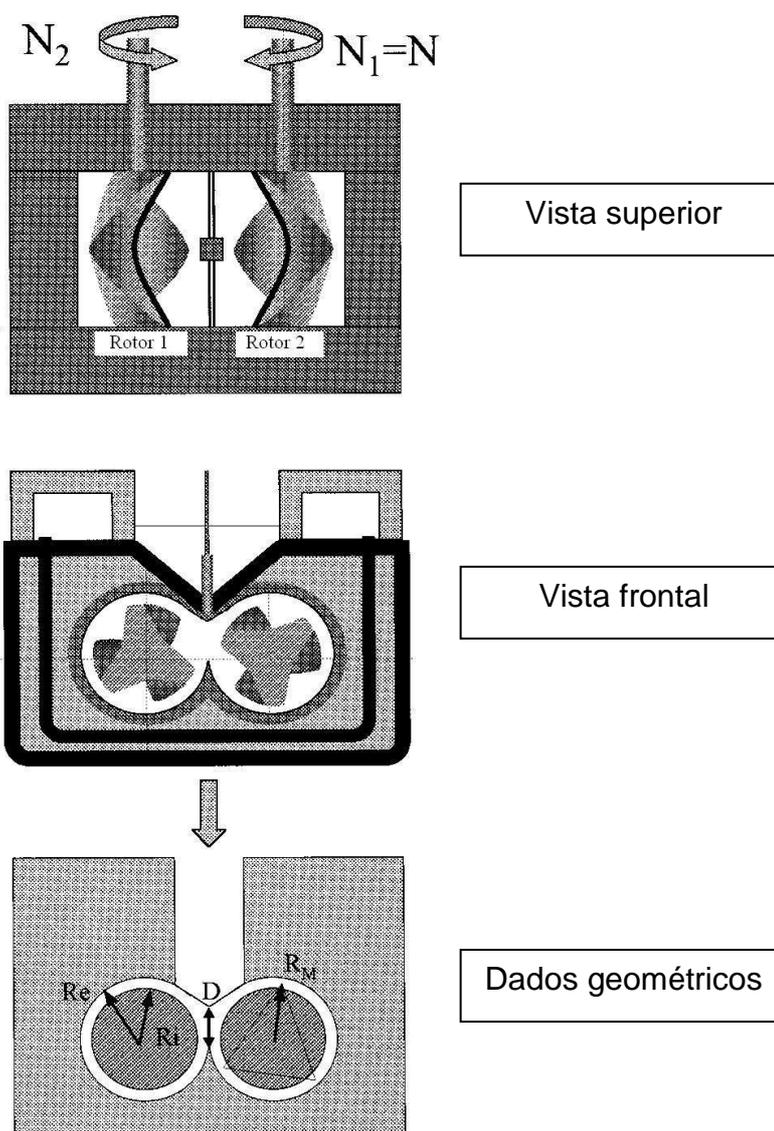


Figura 3.4 – Ilustração esquemática de um misturador de rotores duplos idênticos

3.4.1 Materiais e Composições

Dois diferentes tipos de polietilenos (PEAD-1 e PEAD-2), um polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) e um polietileno de baixa densidade (PEBD) foram empregados neste estudo. Os valores de densidade e índice de fluidez destes polietilenos são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades dos polímeros utilizados

Polímero	Densidade (kg/m ³)	MFI (g/10min) 190°C	Fabricante/ código
PEAD-1	962	0.33	Braskem BT003
PEAD-2	960	0.38	Nova Chemicals Sclair
PEBDL	917	1.0	ExxonMobil LL3001
PEBD	919	0.47	Dow Chemicals 662I

Três cargas foram também empregadas: farinha de madeira de resíduos de Pinho, com tamanho médio de partícula de 150 μ m e umidade relativa de 9%, fornecido pela Pinhopó (Brasil). A propósito de se reduzir a umidade relativa a farinha de madeira foi seca à temperatura de 100°C durante 48 horas antes de ser misturada ao compósito. Carbonato de cálcio (CaCO₃) foi fornecido pela Specialty Minerals (EUA), possuindo tamanho médio de partícula de 0,07 μ m e peso específico de 2,7 g/cm³. A terceira carga utilizada foi talco, também fornecido pela Specialty Minerals, possuindo tamanho médio de partículas de 0,8 μ m e peso específico 2,8g/cm³. Os compósitos de PEAD-1 com estas cargas foram preparados a 40% em peso.

Os polímeros puros e os compósitos foram processados em um reômetro de torque HAAKE, modelo Rheomix 3000 contendo dois rotores contrarrotantes a uma razão de velocidades de 2:3. Os parâmetros geométricos da câmara de mistura foram $R_e = 34$ mm e $L = 82$ mm. A câmara foi preenchida a 70% de seu volume total para todas as bateladas de misturas, em um total de 217cm³ por batelada tanto para os polímeros puros quanto para os compósitos.

Todos os polímeros e compósitos foram pré-misturados a 20 rpm e 180°C até que as leituras de torque se tornassem estáveis (normalmente entre 8 e 10 minutos). Este tempo é uma indicação qualitativa que todo o polímero seja fundido e as cargas estejam bem dispersas na matriz polimérica. Após, a velocidade dos rotores foi reduzida a 5 RPM e subsequentemente aumentada

para 10, 20, 30, 50 e 70 RPM e cada medida de valores de torque e temperaturas do fundido foram tomadas após um tempo mínimo de 2 minutos, quando o valor de torque e a temperatura do fundido atingiam regime permanente.

3.4.2 Dependência da Viscosidade com a Temperatura

O modelo de exponencial simples mostrado na Eq. (3.5) é válido para polímeros fundidos sobre uma faixa de temperaturas de 50°C e foi aplicado para avaliar-se a constante de sensibilidade à temperatura b e para cálculo da viscosidade de um polímero a diferentes temperaturas:

$$\eta(T) = \eta(T_0) \exp[-b(T - T_0)] \quad (3.5)$$

A partir da equação do modelo de Bousmina mostrado em Eq. (2.9) torna-se óbvio que a viscosidade é calculada a partir do torque medido, e por esta razão podemos escrever (para uma mesma taxa de cisalhamento):

$$\Gamma(T) = \Gamma(T_0) \exp[-b(T - T_0)] \quad (3.6)$$

Para os cálculos da constante de sensibilidade à temperatura b o seguinte procedimento foi seguido: primeiro, o material foi pré-misturado da mesma forma anteriormente descrita a 20 rpm, e após as leituras de torque tornarem-se estáveis a velocidade do rotor foi diminuída a 10 rpm até que o estado de equilíbrio fosse atingido. Nesta velocidade de 10 rpm o aumento de temperatura devido à dissipação viscosa não foi em nenhum dos casos maior que 2°C. Então, os valores de torque no estado de equilíbrio foram obtidos em três diferentes temperaturas programadas: 170, 190 e 210°C. Os valores da constante b tanto para os polímeros puros quanto para os compósitos foram obtidos por regressão em modo exponencial diretamente a partir de gráficos de torque *versus* temperatura a 10 rpm.

3.5 Extrusão dos Perfis em Matriz Retangular

Os perfis foram extrudados numa extrusora rosca simples com L/D 25 da LGMT, equipada com uma matriz retangular 25 x 6mm em um perfil de temperatura no canhão de 150°C a 185°C e 140°C na matriz.

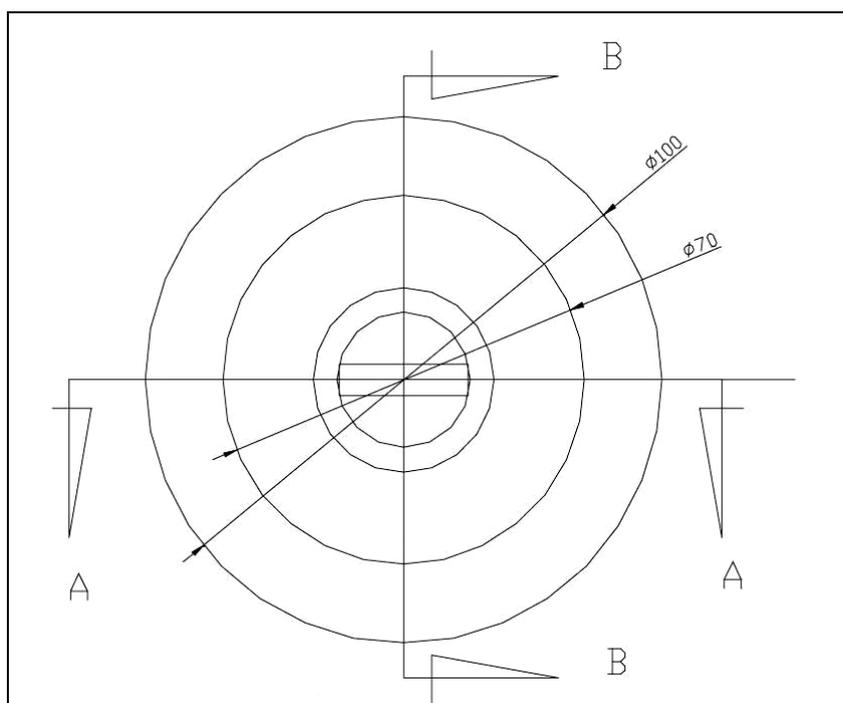


Figura 3.5 – Desenho da matriz retangular utilizada

A matriz utilizada é detalhada nas Figuras 3.5 a 3.7. Em virtude de se tratar de um perfil retangular, a execução de seu projeto foi baseada em conceitos bastante simplificados, como uma região de convergência com ângulos de aproximação suaves e um paralelo com 10 vezes o comprimento da altura da abertura, de acordo com os conceitos básicos de projeto apresentados na seção 2.6. Devido à baixa resistência dos compósitos polímero madeira a base de poliolefinas, no presente projeto optou-se pelo resfriamento da região do paralelo da matriz.

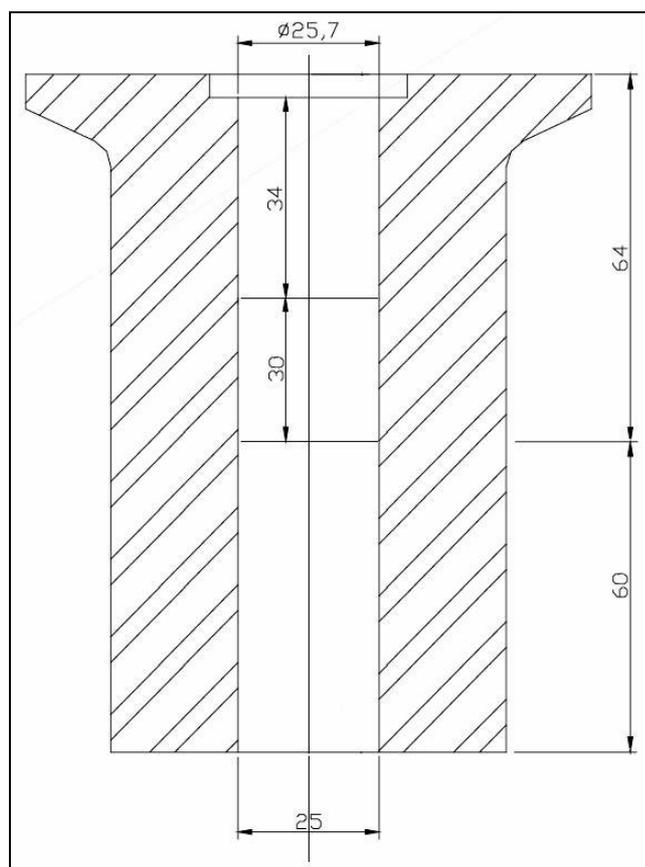


Figura 3.6 – Matriz retangular corte A:A

Após sua usinagem, procedeu-se a montagem da matriz, onde a região de convergência de comprimento total 64mm foi recoberta com uma resistência elétrica do tipo coleira, e um termopar inserido no centro da resistência, ou seja numa posição de 32mm contados a partir da entrada da matriz. Um disco de isolamento térmica foi posicionado entre o fim da região de convergência e entrada do paralelo, de forma a permitir o resfriamento de toda a extensão de 60mm do paralelo. Este resfriamento foi obtido através de serpentinas de cobre helicoidais na região externa do paralelo, pelo interior das quais circulava-se água para o resfriamento. A Figura 3.8 mostra o aspecto final da matriz nos testes iniciais de seu funcionamento.

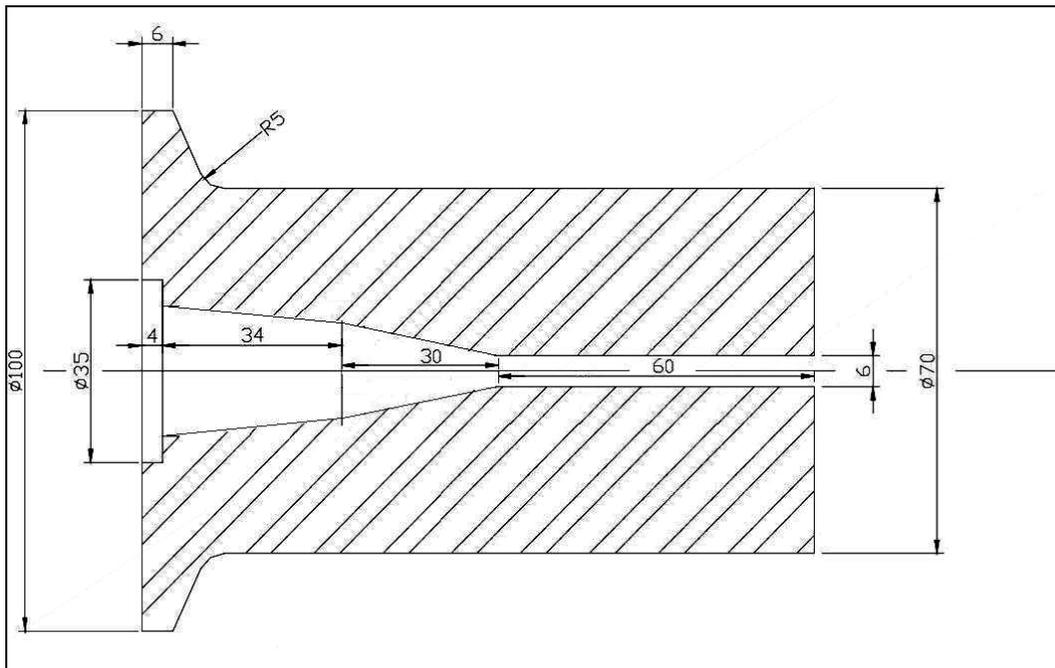


Figura 3.7 – Matriz retangular corte B:B

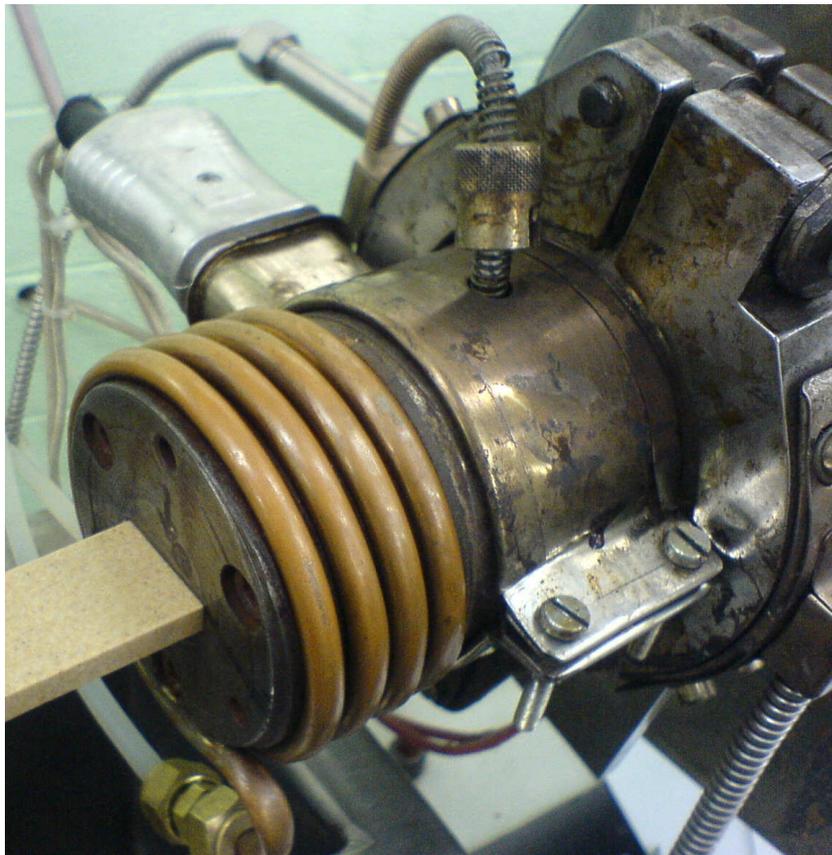


Figura 3.8 – Matriz retangular em teste após montagem

3.6 Propriedades Mecânicas em Flexão

Os testes de flexão nas amostras de perfis extrudados foram conduzidas de acordo com a norma ASTM D 790-00, em um equipamento Instron mod. 5569. cinco amostras de cada formulação foram testadas para obtenção dos valores médios.

3.7 Projeto de uma Matriz de Geometria Complexa

Nesta etapa será seguido um procedimento para confecção de uma matriz de geometria complexa para extrusão de um perfil conforme esboço da Figura 3.9. O projeto deste desenho específico de perfil visa a aplicação dos conceitos de projeto fundamentados na pesquisa bibliográfica, detalhados na seção 2.7, junto aos conceitos e resultados reológicos estudados. Tal perfil poderia ser aplicado em pisos e possui geometria complexa, com paredes finas na lateral “fêmea” e pode ser encaixado lateralmente em peças individuais formando uma superfície com a dimensão desejada, lisa numa das superfícies e com ranhuras para ser assentada sob uma superfície de base, contendo por exemplo massa corrida ou concreto.

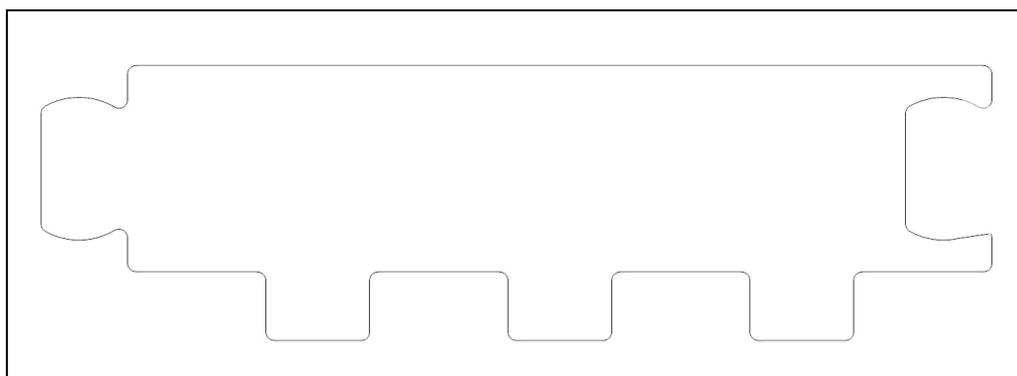


Figura 3.9 – Esboço do perfil proposto

Um procedimento a ser seguido para um projeto de matriz, visando à extrusão de compósitos de polietileno com cargas celulósicas, é proposto com ligeiras variações de métodos por diferentes autores e apresentados na revisão

bibliográfica [16,67,70-72]. Desta forma, baseando-se nos conceitos apresentados, tal procedimento foi seguido conforme as seguintes etapas:

1) Projeto do perfil, onde não foi levado em consideração apenas a utilização do produto, mas também as regras práticas apresentadas na seção 2.7.

2) Projeto da parte interna, onde o final da seção convergente deve ser igual ao formato desejado para o perfil, ajustando-se se necessário algumas dimensões para que a contração seja levada em consideração.

3) Projeto da matriz, onde foram ser aplicadas sempre que necessário correções de fluxo como as expostas por Levy [67] e Michaeli [72]. Para matrizes simples isto pode ser realizado por cálculos simples ou com a ajuda de um *software* bidimensional. A matriz deve ser longa o suficiente para administrar o fluxo do polímero até sua saída. Se a matriz é naturalmente balanceada, como por exemplo, um perfil anelar, a correção de fluxo pode ser desnecessária.

4) Projeto da região de convergência, onde esta deverá ser uma transição alinhada da saída da extrusora ou troca-telas para as dimensões da matriz, projetada para entregar um balanço de fluxo apropriado no material. Foi alcançado um ajuste entre a taxa de compressão e a queda de pressão ao se determinar o comprimento do adaptador. Um *software* de simulação bidimensional foi empregado neste projeto.

5) Projeto mecânico e manufatura, onde a forma de execução mecânica da peça deve ser considerada em todos os passos anteriores. Isto advém do conhecimento de métodos de ferramentaria, metalurgia, tratamentos de superfícies e preocupação com o posicionamento de equipamentos auxiliares (resistência, resfriadores, termopares, etc).

6) Teste da matriz, de forma a avaliar seu desempenho.

7) Ajuste da matriz, necessário se seu desempenho não atinge as metas propostas. Devemos então retornar ao passo 3. Dados experimentais podem ser utilizados de forma a aprimorar a precisão de qualquer simulação computacional anteriormente empregada.

8) Entrega à produção, uma vez que o desempenho da matriz seja considerada satisfatória, esta então pode finalmente ser aplicada à manufatura do produto desejado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As investigações realizadas visaram um levantamento dos parâmetros reológicos dos compósitos polímero-madeira em reometria capilar, oscilatória em placas paralelas e de torque, além das propriedades mecânicas em flexão, correlacionando estes parâmetros com o desempenho apresentado na extrusão em perfis retangulares. Com o intuito de entender a influência individual dos componentes estudados, uma matriz com 06 diferentes formulações para os compósitos foi gerada. Nestas formulações foram variados o tamanho médio de partícula da madeira (com 2 diferentes tamanhos) e a adição ou ausência do compatibilizante e do lubrificante, de forma a avaliar o efeito de cada componente na reologia, processabilidade e nas propriedades mecânicas do compósito. O grande volume de dados gerados nos ensaios referentes a estas formulações permitiu uma melhor compreensão dos efeitos de cada um dos componentes, compreensão esta que somada aos dados existentes expostos na revisão bibliográfica permitiram um direcionamento mais objetivo em relação aos fatores de influência da composição.

4.1 Formulação e Preparação dos Compósitos

As grades de formulações dos compósitos estudadas são mostradas na Tabela 4.1. Os códigos das formulações foram elaborados da seguinte maneira:

- W40 ou W80 – tamanho médio de partícula da farinha de madeira
- M – presença de compatibilizante PEBDL-MAH
- L – presença de lubrificante

Os compósitos foram misturados em extrusora rosca dupla nas condições descritas no item 3.2, secos em estufas e acondicionados em sacos plásticos vedados. Amostras foram enviadas à Universidade McMaster em Hamilton, Canadá, para o início dos estudos em cooperação, onde foram caracterizados em estudos de reometria capilar e placas paralelas, cujos resultados encontram-se a seguir. As demais caracterizações efetuadas, ou seja,

reometria de torque e avaliação das propriedades mecânicas em ensaio de flexão nos perfis extrudados foram realizadas na UFSCar. A extrusão dos perfis foi realizada no equipamento da Universidade São Francisco, em Itatiba, SP.

Tabela 4.1 – Formulação dos compósitos misturadas em extrusora rosca dupla e empregados nos testes de reometria e na extrusão de perfis.

Código	Polímero/compatibilizante		Cargas / Lubrificante – 40(wt%)		
	PEAD (wt%)	PEBDL-MAH (%)	W40 (%)	W80 (%)	Lubrificante (%)
W40ML	56	4	35	...	5
W80ML	56	4	...	35	5
W40M	56	4	40
W80M	56	4	...	40	...
W40	60	...	40
W80	60	40	...

4.2 Reometria Capilar e Análise de Escorregamento na Parede

As propriedades de fluxo dos compósitos PEAD/farinha de madeira foram fortemente influenciadas pela presença do lubrificante, além de também sofrerem influência das características da farinha de madeira como indicado pelas mudanças nos valores do índice da lei de potências (n) e consistência do fundido (m) mostrados na Tabela 5.2. A partir destes dados, pode ser visto que o índice da Lei das Potências mostrou uma redução expressiva com a ausência do lubrificante, o que significa que o lubrificante reduz a pseudoplasticidade do compósito e conseqüentemente reduz o comportamento de “afinamento” sob cisalhamento (*shear thinning*). O valor de m aumenta consideravelmente sem o lubrificante, mostrando que a presença deste causa uma grande redução na viscosidade do fundido.

Para as formulações com o lubrificante, a farinha de madeira com menor tamanho médio de partículas ou seja, classificadas com maior mesh, mostraram os menores valores de consistência. Por outro lado, para as formulações sem o lubrificante, uma redução granulométrica da carga de madeira mostra uma tendência de um ligeiro aumento na consistência e a presença do agente

compatibilizante também aumenta a consistência do fundido, o que está de acordo com o que seria esperado devido à maior interação entre o PEAD e a madeira devido à presença do PEBDL-MAH.

Tabela 4.2 – Índice da Lei das Potências (n) e Consistência (m), determinados em reometria capilar à 180°C com matriz de diâmetro 2 mm, $L/D = 16$ e 180° no seu ângulo de entrada.

Código	Índice n	Consistência m (Pa.s ^{n})
W40ML	0,58	$5,09 \times 10^3$
W80ML	0,70	$2,10 \times 10^3$
W40M	0,32	$3,42 \times 10^4$
W80M	0,29	$4,32 \times 10^4$
W40	0,33	$3,08 \times 10^4$
W80	0,32	$3,26 \times 10^4$

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento para as formulações obtidas. Para melhor visualização das curvas sem o lubrificante, a região marcada com um quadrado na Figura 4.1 foi ampliada na Figura 4.2.

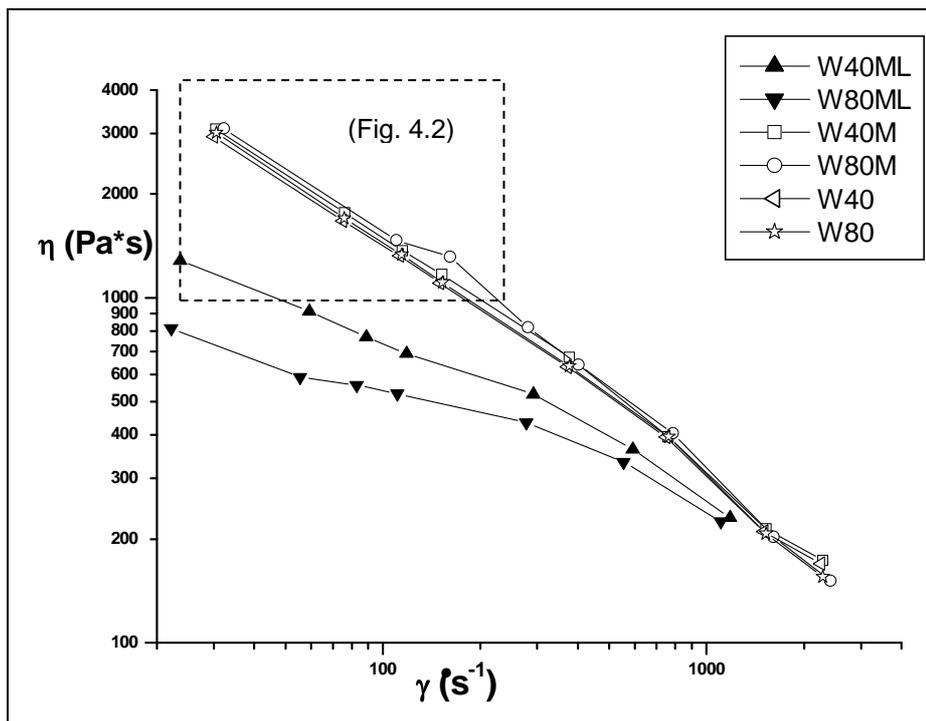


Figura 4.1 – Viscosidade sob cisalhamento para todas as formulações determinados em reometria capilar à 180°C com matriz de diâmetro 2 mm, $L/D = 16$ e 180° no seu ângulo de entrada

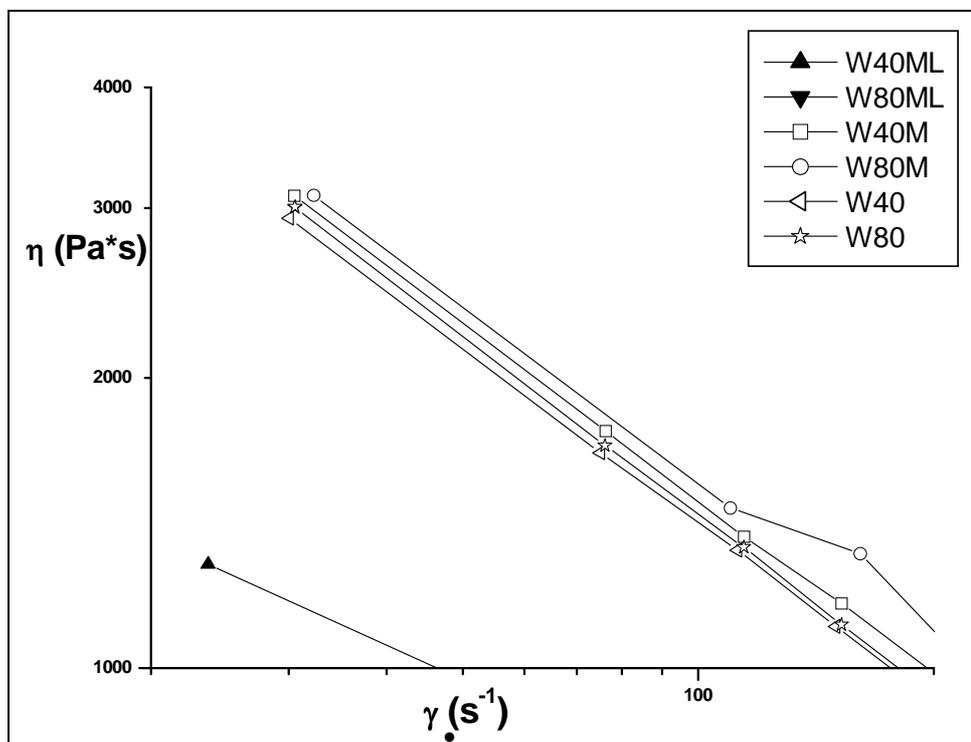


Figura 4.2 – Região demarcada na Figura 4.1 para melhor visualização das curvas

Pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2 que as formulações com lubrificante têm significativamente menores valores de viscosidade, e comparando-se estas duas formulações a taxas de cisalhamento inferiores a 200 s^{-1} há uma tendência de redução na viscosidade com a redução do tamanho médio das partículas de madeira. Pode ser ainda notado na Figura 4.2 que as formulações sem lubrificante apresentaram valores muito próximos de viscosidade a taxas de cisalhamento entre 20 e 200 s^{-1} , e para estas formulações a presença do compatibilizante causa um aumento na viscosidade observada. Este comportamento é similar ao observado para os valores de consistência e também pode ser explicado pela interação otimizada entre o PEAD e a madeira devido à presença do PEBDL-MAH. Em relação à influência do tamanho de partícula da madeira há uma ligeira tendência de aumento da viscosidade com a presença de partículas menores desta, o que está em acordo com os resultados publicados por Li e Wolcott [29].

Os resultados da *slit die* foram também ajustados ao modelo da Lei das Potências e os parâmetros obtidos são mostrados junto aos valores da matriz capilar na Tabela 4.3. Pode ser notado que os dois conjuntos de parâmetros são muito próximos para a maioria dos compostos, com exceção dos compostos com lubrificantes aparentemente devido ao fenômeno de escorregamento na parede.

Tabela 4.3 – Parâmetros da Lei das Potências à 180°C

Código	Reometria Capilar		Reometria Slit Die	
	Expoente n Lei das Potências	Consistência m (Pa.s ⁿ)	Expoente n Lei das Potências	Consistência m (Pa.s ⁿ)
W40ML	0,58	$5,09 \times 10^3$	0,55	$7,22 \times 10^3$
W80ML	0,70	$2,10 \times 10^3$	0,62	$5,38 \times 10^3$
W40M	0,32	$3,42 \times 10^4$	0,37	$3,37 \times 10^4$
W80M	0,29	$4,32 \times 10^4$	0,35	$3,85 \times 10^4$
W40	0,33	$3,08 \times 10^4$	0,36	$3,15 \times 10^4$
W80	0,32	$3,26 \times 10^4$	0,35	$3,28 \times 10^4$

O mesmo comportamento para viscosidade *versus* taxa de cisalhamento na parede foi observado para os dados de reometria em *slit die*. A Figura 4.3 mostra estes dados de queda de pressão *versus* taxa de cisalhamento na

parede. Assim como observado na reometria capilar, os dados para as formulações com lubrificante mostraram um padrão não linear tanto para baixas quanto para altas taxas de cisalhamento, sendo este comportamento também atribuído ao fenômeno de escorregamento na parede.

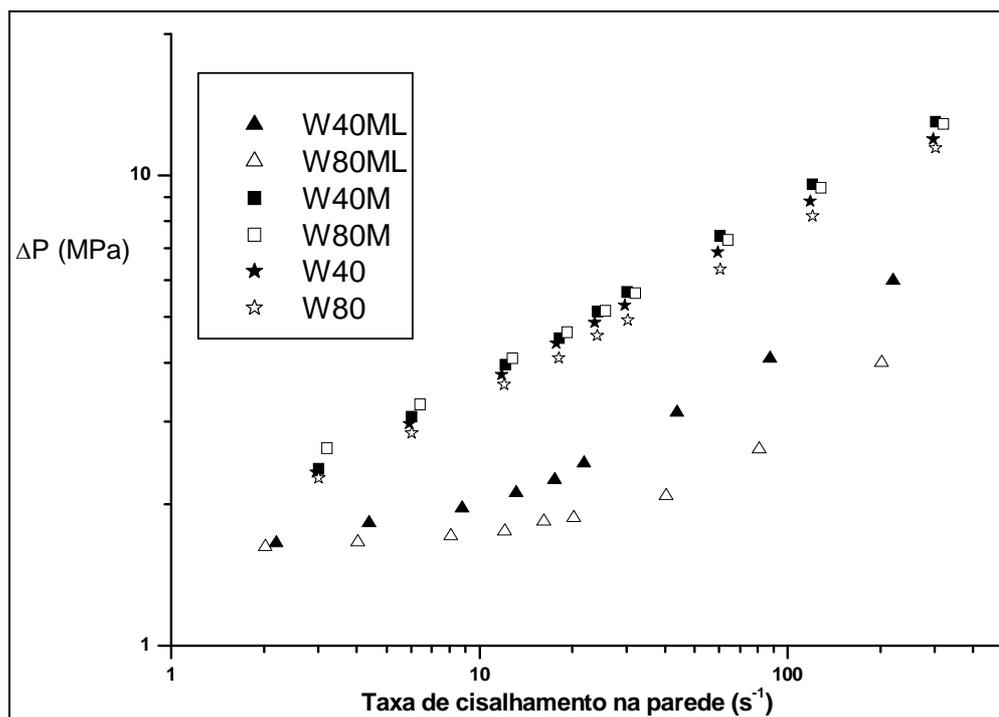


Figura 4.3 – Pressão *versus* Taxa de Cisalhamento na *Slit Die*

Embora escorregamento na parede em polímeros e suspensões tenha sido assunto de diversas pesquisas e revisões durante as décadas passadas, há pouca quantidade de dados relativos à escorregamento na parede em compósitos polímero-madeira. Para nosso conhecimento, apenas os trabalhos de pesquisa de Li e Wolcott [28,29] e Hristov e colaboradores [4] são dedicados à escorregamento na parede em compósitos de PEAD carregados com farinha de madeira. A Figura 4.4 mostra as curvas de escorregamento na parede para três diferentes formulações com farinha de madeira mesh 80.

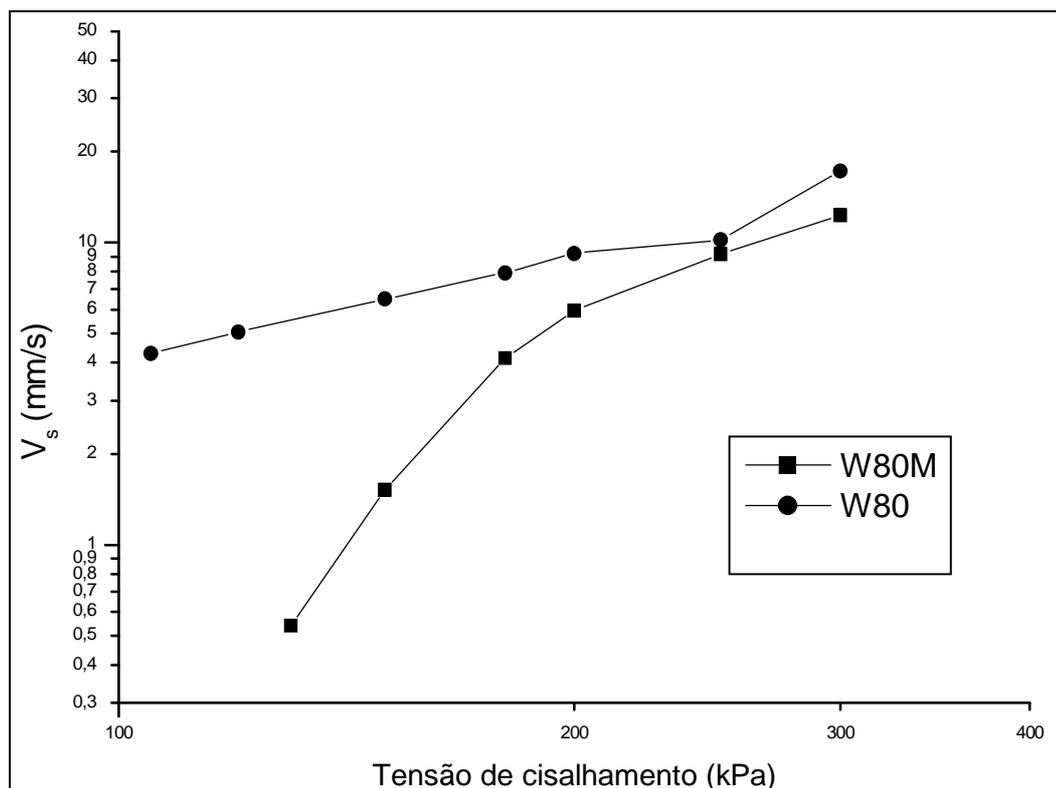


Figura 4.4 – Velocidade de escorregamento na parede dos compósitos WPC em função da tensão de cisalhamento, determinada pelo método de Mooney a partir de três matrizes com diâmetros de 1,0, 1,5 e 2,0mm (ângulo de entrada 180°), L/D = 16, e taxas de cisalhamento entre 100 e 400 s⁻¹.

A formulação W80ML (misturada com lubrificante) não é mostrada, pois a mesma exibiu escorregamento intenso e, neste caso, o método de Mooney pode conduzir a resultados sem significado físico, isto é, a velocidade de escorregamento foi encontrada como sendo maior do que a velocidade média determinada experimentalmente [13]. Então, o método de Mooney não seria válido para esta formulação uma vez que foram obtidos valores negativos para a correção do escorregamento na taxa de cisalhamento.

A menor viscosidade de alguns dos compósitos com lubrificante é devida principalmente ao escorregamento na parede, e não devida à lubrificação interna. Ingredientes de baixo peso molecular sob cisalhamento migram para a parede e substituem o PEAD (o qual é fracamente absorvido na parede) formando uma camada escorregadia de baixa viscosidade. Estes lubrificantes são geralmente polares e átomos polares possuem afinidade com o aço. Então

a camada escorregadia é menos viscosa e o escorregamento do compósito fundido com viscosidade mais alta ocorre sobre esta camada, conduzindo a menores tensões e viscosidades medidas pelo reômetro.

Os resultados de escorregamento na parede aqui apresentados para a formulação W80 (40% de farinha de madeira e 60% PEAD, sem aditivos) são bastante similares aos obtidos por Li e Wolcott [28] para um compósito PEAD/*Pinus* com 40% de farinha de madeira. Pode ser afirmado que a maior velocidade de escorregamento para esta formulação (W80), comparada às outras em uma mesma tensão de cisalhamento, teve uma forte contribuição na estabilidade do processo de extrusão de perfis desta formulação, mesmo com altas pressões observadas na matriz e discutidas adiante.

4.3 Reometria de Placas Paralelas

O tamanho médio de partícula da madeira e sua concentração são os principais parâmetros que influenciam na viscosidade complexa a baixas taxas de cisalhamento medidas em modo dinâmico oscilatório. Para um mesmo teor de madeira, os valores de η^* aumentam com a redução do tamanho médio das partículas de madeira e mostram um grande aumento com o aumento da quantidade desta na formulação, sendo esta diferença notada principalmente a baixas frequências. A Figura 4.5 mostra as curvas de η^* na faixa de baixas frequências, e a Tabela 4.4 mostra os dados de viscosidade complexa ajustados para a conhecida relação de Lei das Potências $\eta^* = m\dot{\gamma}^{n-1}$.

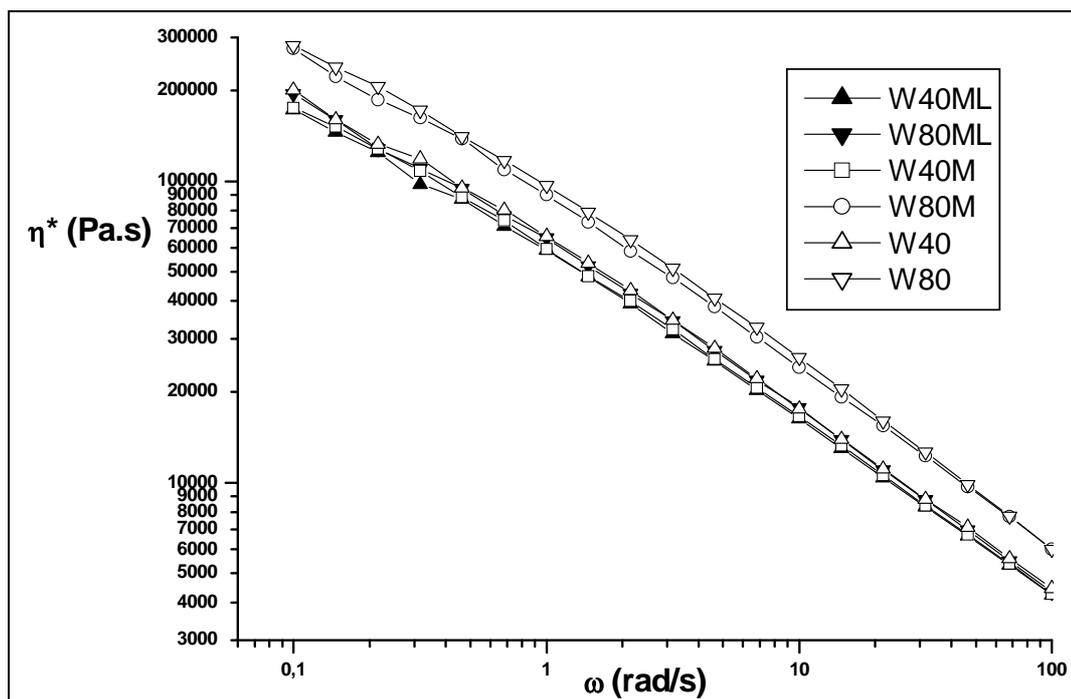


Figura 4.5 – Viscosidade complexa à 180°C, com deformação de 0,1% e varreduras dinâmicas de frequência nesta deformação executadas na faixa de 0,1 a 100 rad/s.

Tabela 4.4 – Parâmetros da Lei das Potências para Reometria de Placas Paralelas a 180°C

Código	Expoente n	Consistência m
	Lei das Potências	(Pa.s ^{n})
W40ML	0,46	$5,54 \times 10^4$
W80ML	0,45	$6,01 \times 10^4$
W40M	0,45	$5,69 \times 10^4$
W80M	0,44	$8,49 \times 10^4$
W40	0,45	$6,15 \times 10^4$
W80	0,44	$9,03 \times 10^4$
PEAD (BT003)	0,50	$1,05 \times 10^4$

Através da análise dos parâmetros da Lei das Potências obtidos por regressão apresentados na Tabela 4.4 e da Figura 4.5 torna-se claro o efeito das diversas variáveis na viscosidade dinâmica. A Figura 4.5 demonstra claramente o efeito mais destacado na viscosidade que é o teor de carga, onde o aumento deste teor aumenta a viscosidade dinâmica. Na temperatura de 180°C onde os ensaios foram executados, o índice de consistência aumenta de

10.500 Pa·s para o PEAD puro para 61.500 Pa·s para a formulação W40 e 90.300 Pa·s para a formulação W80, ambas com 40% de teor de farinha de madeira. Este efeito explica-se devido aumento da dissipação de energia por parte da carga. Em baixas concentrações as partículas de carga provavelmente têm maior liberdade de movimento (perfeitamente molhadas) e dissipam energia através de movimentos rotacionais (interações hidrodinâmicas). Já em alta concentração as partículas podem interagir uma com as outras através de contato mecânico direto e assim dissipar energia [16].

Ainda em relação à Figura 4.5, o aumento na viscosidade é mais destacado em baixas taxas de cisalhamento. Em taxas de cisalhamento maiores as viscosidades dos diferentes compostos se tornam mais similares, com todas as composições demonstrando sua natureza pseudoplástica. Isto pode ser claramente observado pela análise do parâmetro da Lei das Potências, n , na Tabela 4.4, que decai de 0,50 para o polímero puro para 0,44 para a formulação W80 com 40% de carga. O aumento no “afinamento” sob tensão pode ser atribuído à forte interação da carga em baixas taxas de cisalhamento.

A Figura 4.6 mostra apenas o efeito do compatibilizante na viscosidade dinâmica do compósito WPC. Comparando-se par a par as formulações W40 com W40M e W80 com W80M pode ser notado que a presença do compatibilizante provoca redução na viscosidade. Isto não poderia ser esperado uma vez que compatibilizantes podem agir para aumentar o “atrito” ou dissipação e transferir a energia entre a carga e a matriz. Entretanto, neste caso pode ter ocorrido de o compatibilizante ter agido para melhorar a dispersão das partículas na suspensão. Outra avaliação possível advém do fato que uma vez que a parte polimérica que carrega o grupo funcional anidrido maleico do compatibilizante tem um índice de fluidez maior que o material da matriz (entre 1,0 e 1,5 g/10min contra 0,3 g/10min do PEAD utilizado) este pode ter contribuído para reduzir a viscosidade da formulação devido à sua inerente mais baixa resistência ao fluxo.

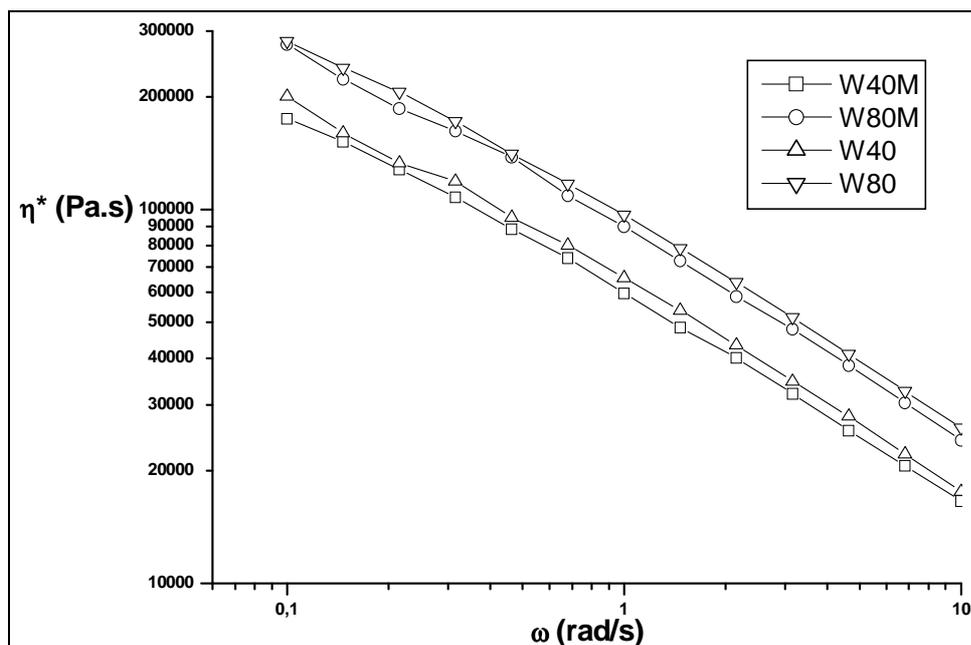


Figura 4.6 – Viscosidade complexa à 180°C, comparando-se o efeito do compatibilizante nas formulações. A escala de varredura de frequências foi reduzida para melhor visualização

O efeito do lubrificante foi também de reduzir a viscosidade, agindo como um lubrificante interno, reduzindo a viscosidade interna do sistema.

Os resultados de Hristov e colaboradores [4] mostraram que compósitos de PEAD carregados com madeira não seguem a regra de Cox-Merz [11,12]. Esta regra determina que a dependência da taxa de cisalhamento para a viscosidade em regime permanente de cisalhamento (η) é igual à dependência da frequência para a viscosidade complexa (η^*), como segue:

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right) = \left|\eta^*(\omega)\right| \quad \text{quando } \dot{\gamma} = \omega$$

Também em nossos resultados os valores da viscosidade complexa são muito superiores que os da viscosidade em regime permanente medida pela reometria capilar, o que provoca uma descontinuidade na curva de viscosidade quando duas diferentes curvas de η e η^* para um mesmo material são

sobrepostas em uma mesma escala de taxa de cisalhamento. Isto não é observado para alguns polímeros puros, como exemplo, o PEAD [4,12].

4.4 Reometria de Torque

A Figura 4.7 mostra os dados de torque em função do tempo em reometria de torque para todas as formulações.

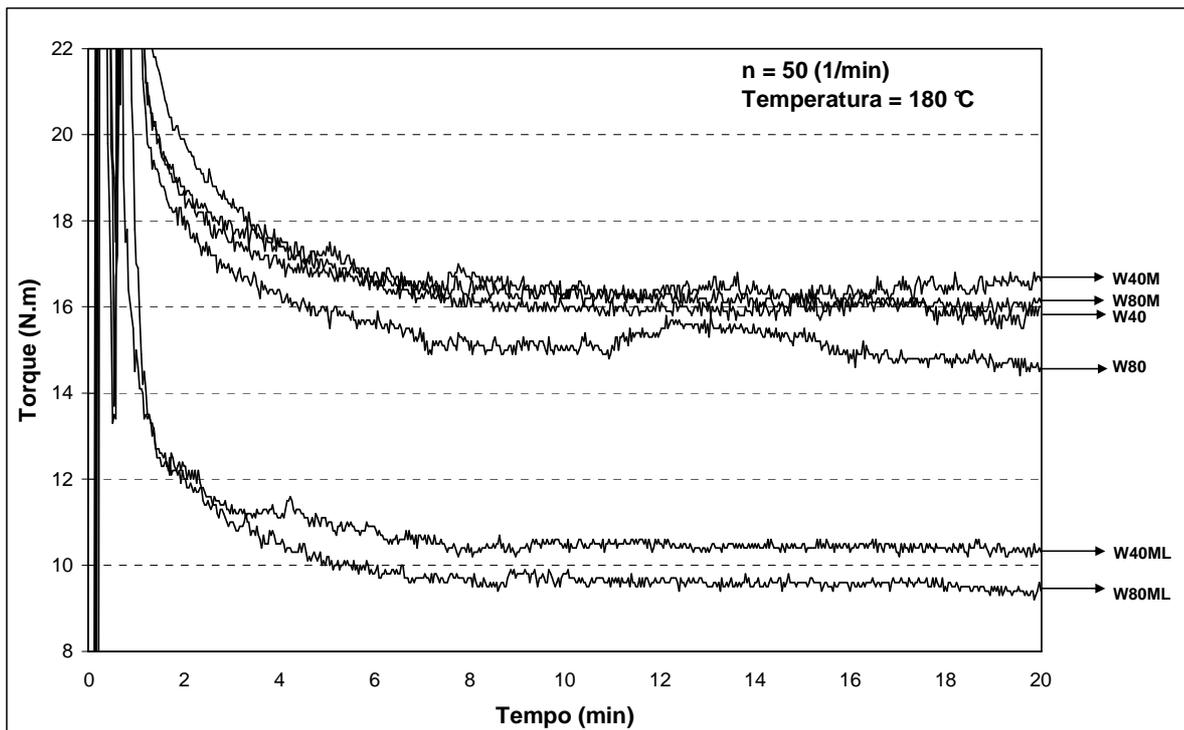


Figura 4.7 – Dados de Torque *versus* Tempo em Reometria de Torque, a um volume constante de 50 cm³ para cada formulação alimentado na câmara do reômetro e misturado a 180°C e 50rpm durante 20 minutos.

As curvas resultantes de torque x tempo confirmaram as mesmas tendências observadas na reometria capilar:

- os compostos com lubrificante solicitaram um torque muito menor se comparado às demais formulações sem lubrificante;
- todas as formulações com compatibilizante (mas sem lubrificante) mostraram os maiores valores de torque;
- comparando-se formulações com a mesma composição porém variando-se apenas o tamanho de partícula da farinha de madeira (ex. formulação

W40 com W80), no caso de maior tamanho médio de partícula foi requerido também mais torque.

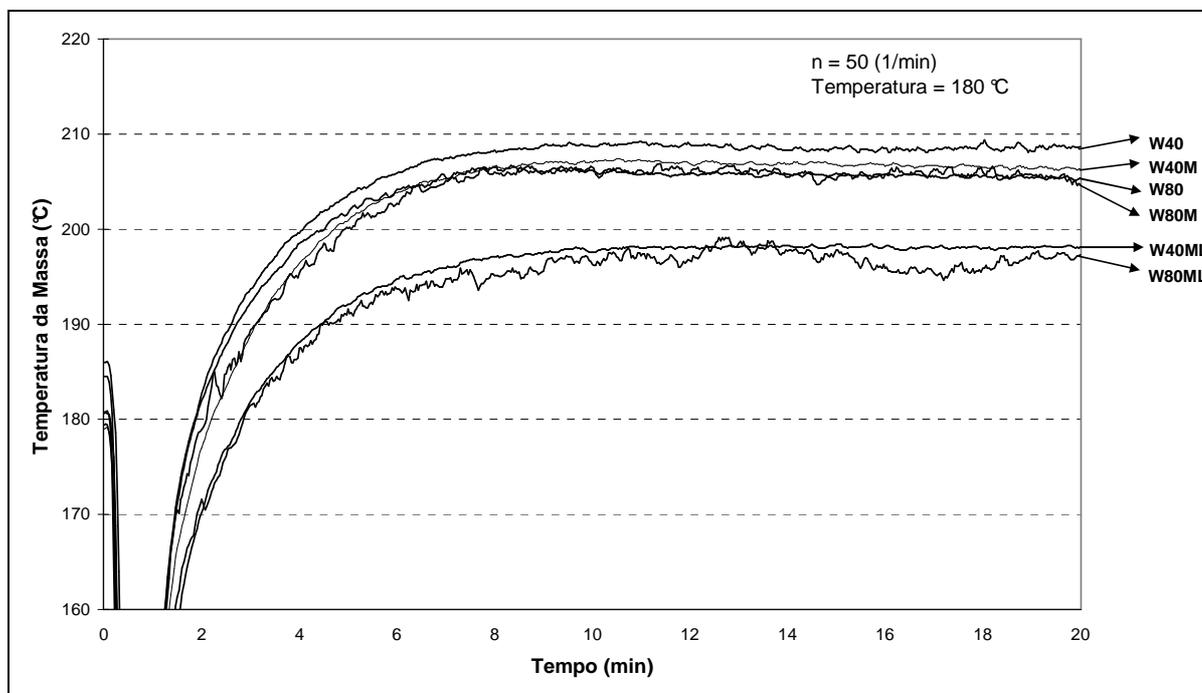


Figura 4.8 – Dados de Temperatura *versus* Tempo em Reometria de Torque, a um volume constante de 50cm^3 para cada formulação alimentado na câmara do reômetro e misturado a 180°C e 50rpm durante 20 minutos.

4.4.1 Cálculo da Constante de Sensibilidade à Temperatura

Devido à alta viscosidade de fundidos poliméricos, há um aumento na temperatura quando o polímero é submetido a cisalhamento. Este efeito já é bastante conhecido e é chamado dissipação viscosa. A Figura 4.9 mostra que, a uma velocidade dos rotores ajustada em 50 RPM, leva-se entre oito e dez minutos para que o torque e a temperatura atinjam um estado permanente e o aumento de temperatura devido à dissipação viscosa é aproximadamente 20°C .

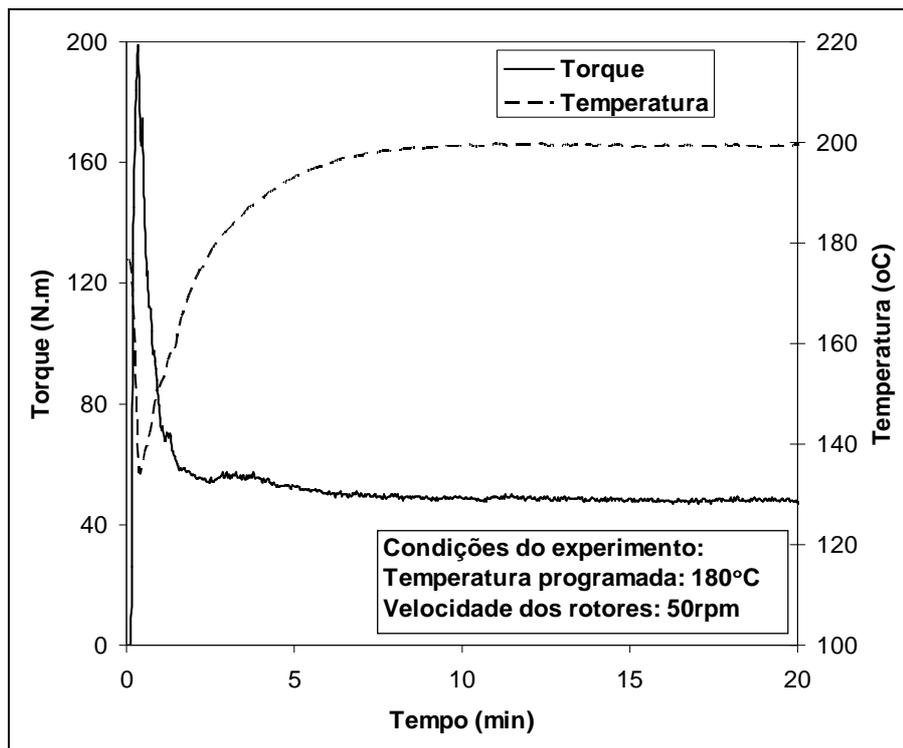


Figura 4.9 – Medidas de torque e temperatura com PEAD-1 à velocidade constante

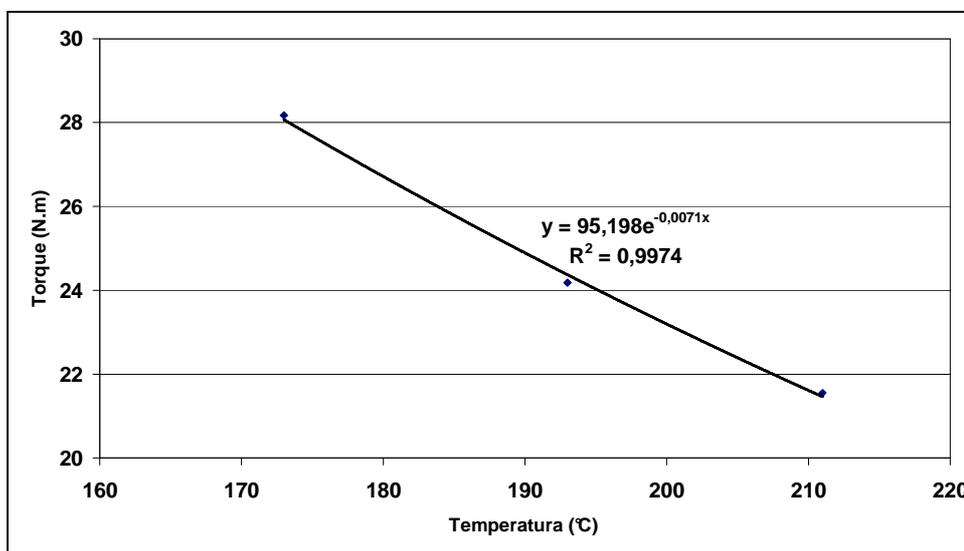


Figura 4.10 – Gráfico de regressão exponencial para PEAD-1

Os valores da constante b tanto para os polímeros puros quanto para os compósitos foram obtidos por regressão em modo exponencial diretamente a partir de gráficos de torque *versus* temperatura à 10 rpm, como o mostrado na Figura 4.10 para o PEAD-1, e são mostrados na Tabela 4.5. É interessante

observar-se que para o polímero ramificado (PEBD) o valor de b é maior que o valor avaliado para os dois polímeros lineares PEAD e PEBDL, como esperado.

Tabela 4.5 – Valores da constante de sensibilidade a temperatura b

Material	b
PEAD-1	0,007
PEAD-2	0,006
PEBDL	0,010
PEBD	0,013
60% wt PEAD-1 + 40% wt WF (W80)	0,007
60% wt PEAD-1 + 40% wt CaCO ₃	0,007
60% wt PEAD-1 + 40% wt Talco	0,007

Foi observado um aumento de temperatura superior a 30°C durante as medidas em velocidades mais altas dos rotores (em torno de 70 RPM) e todos os valores de torque obtidos durante os processos de misturas a diferentes velocidades dos rotores foram corrigidos para a temperatura de referência de 180°C utilizando-se a Eq. (3.6) para tal correção.

4.4.2 Cálculo do Raio Efetivo do Reômetro de Torque

Os parâmetros reológicos dos polímeros PEAD-1 e PEBD puros mostrados na Tabela 4.6 foram obtidos a partir de dados de reometria capilar. Para os cálculos do raio interno efetivo (R_i) através da Eq. (2.7), os parâmetros geométricos da câmara de mistura do reômetro requeridos para o cálculo foram o seu raio $R_e = 34$ mm, comprimento dos rotores $L = 82$ mm e a razão de velocidades entre os dois rotores $g = 2/3$. A partir dos dados do reômetro, Γ foi o valor de torque medido corrigido para a temperatura de referência (180°C) através da Eq. (3.6), expresso na unidade N.m, e $N = RPM/60$ a velocidade rotacional dos rotores. Os valores calculados de R_i para os dois polímeros estão listados na Tabela 4.6. Foi observado que R_i variou entre 29,44 e 30,11 mm e, como esperado a partir do trabalho de Bousmina [43], R_i é virtualmente

independente da natureza do polímero fundido sob mistura e das condições de processo, velocidade de rotação e temperatura. Então, para o misturador Haake utilizado neste trabalho, o valor médio de $R_i = 29,7$ foi adotado para os cálculos posteriores.

Tabela 4.6 – Parâmetros da Lei das Potências e dados da reometria de torque para cálculos de R_i

PEAD-1					PEBD			
Parâmetros do modelo de Lei das Potências determinados em reometria capilar a 180°C $n = 0,41; m = 14232 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$					Parâmetros do modelo de Lei das Potências determinados em reometria capilar a 180°C $n = 0,34; m = 13980 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$			
Vel. rotor (rpm)	Torque medido (N.m)	Temp. estavel (°C)	Torque corrigido a 180°C	Raio Interno (mm)	Torque medido (N.m)	Temp. estavel (°C)	Torque corrigido a 180°C	Raio Interno (mm)
5	19,9	180,9	20,0	29,69	23,2	179,6	20,3	29,59
10	26,5	182,0	26,9	29,77	28,9	181,0	25,8	29,60
20	34,2	185,2	35,5	29,73	35,9	184,6	33,5	29,80
30	39,7	188,0	42,0	29,74	39,6	188,0	38,6	29,82
50	47,4	197,3	53,6	29,99	42,5	193,2	44,3	29,52
70	51,9	206,6	62,7	30,11	43,2	200,0	49,1	29,44
Média				29,83				29,62

4.4.3 Medições de Viscosidade no Reômetro de Torque

A partir dos diversos modelos apresentados na literatura é esperado que o torque Γ e a velocidade de rotação N deve obedecer a uma relação de Lei das Potências $\Gamma = C \cdot N^n$ onde n teria o mesmo significado do expoente do modelo de viscosidade Lei das Potências. Isto foi verificado e é mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12 para dois dos polímeros estudados. R^2 é uma medida da precisão da regressão ($R^2 = 1$ significa regressão perfeita). Os valores de torque corrigidos devido à dissipação viscosa ajustam-se com bastante precisão

a uma relação de Lei das Potências e os expoentes determinados possuem valores bastante próximos àqueles determinados por viscosimetria capilar, como mostrado na Tabela 4.7. A mesma qualidade na aproximação foi alcançada com todos os outros polímeros e compósitos estudados.

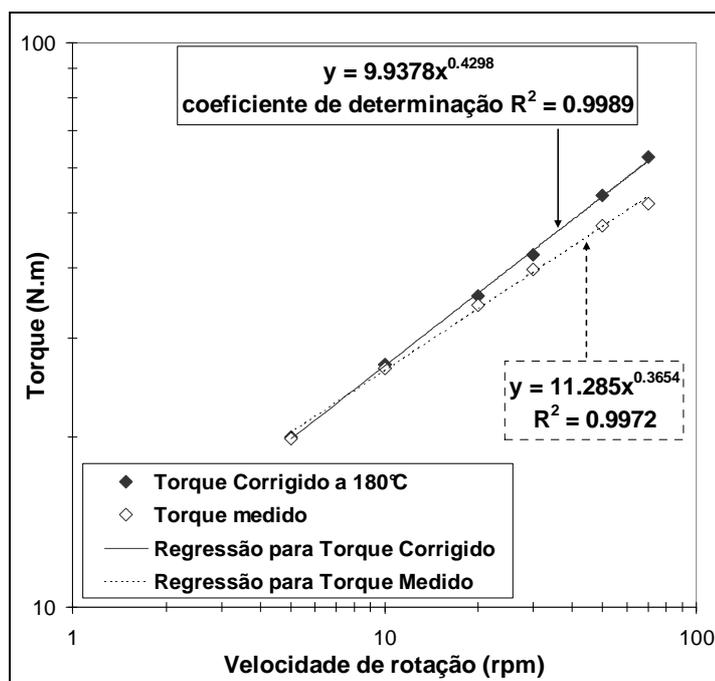


Figura 4.11 – Torque *versus* velocidade dos rotores para PEAD-1

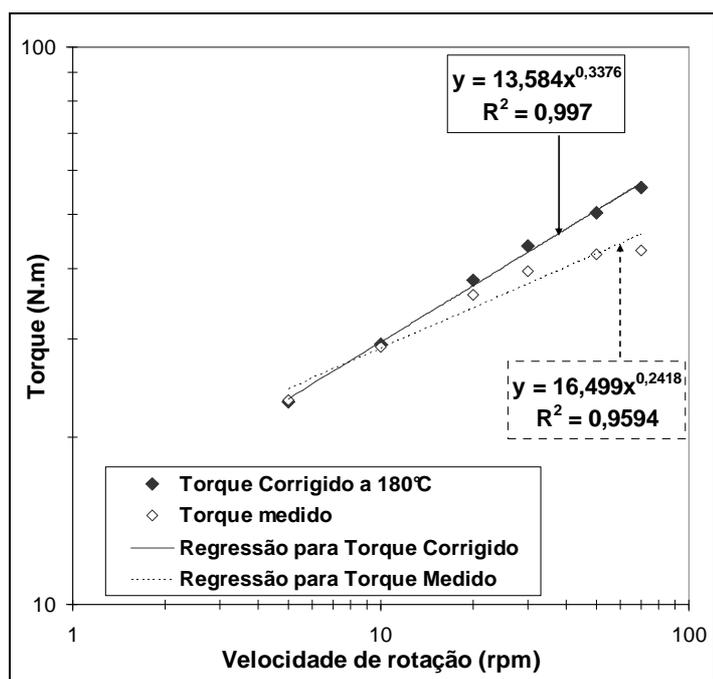


Figura 4.12 – Torque *versus* velocidade dos rotores para PEBD

Os parâmetros de Lei das Potências foram obtidos a partir dos gráficos de torque corrigido *versus* velocidade de rotação dos rotores e tais parâmetros foram subseqüentemente introduzidos no modelo de Bousmina et al. dado pelas equações (2.8) e (2.9) para a determinação da taxa de cisalhamento e viscosidade. Os resultados para as quatro amostras de polietilenos puros são mostrados na Figuras 4.13 a 4.16 junto com as medidas de viscosidade complexa (placas paralelas) e viscosidade capilar. Os dados de placas paralelas cobrem uma faixa de frequências de 0,1/s a 100/s, os de capilar em torno de 20/s a 1000/s e os dados de torque de aproximadamente 2/s a 50/s. O limite inferior dos dados de torque foi imposto pela pouca precisão do instrumento nas medidas de torque em baixas velocidades dos rotores; já o limite superior é restrito pelo aumento de temperatura devido à dissipação viscosa. Devido ao baixo índice de fluidez dos polímeros utilizados e sua conseqüente alta viscosidade, foram observados aumentos de temperatura acima de 30°C na velocidade de 70 RPM. Nas maiores velocidades de rotação o tempo demandado para atingir-se um estado de equilíbrio foi bastante longo, levando a possibilidade de degradação do polímero devido ao grande aumento de temperatura. Ainda, tal aumento de temperatura poderia ocasionar erros relevantes no procedimento de correção de torque anteriormente descrito.

Os dados de reometria capilar e oscilatória das Figuras 4.13 a 4.16 mostram que a regra de Cox-Merz geralmente é obedecida para o PEAD, PEBD e PEBDL.

Alguns desvios de uma concordância absolutamente perfeita são provavelmente devidos ao fenômeno de escorregamento na parede que foi observado, mas não foi levado em consideração nos cálculos dos pontos representados graficamente nos dados da viscosidade capilar. Os dados do reômetro de torque também estão em uma concordância muito boa com os de reometria capilar e placas paralelas e estes resultados provam que os procedimentos de calibração para a determinação de um raio interno equivalente e a correção para o aumento de temperatura provocado pela dissipação viscosa são válidos.

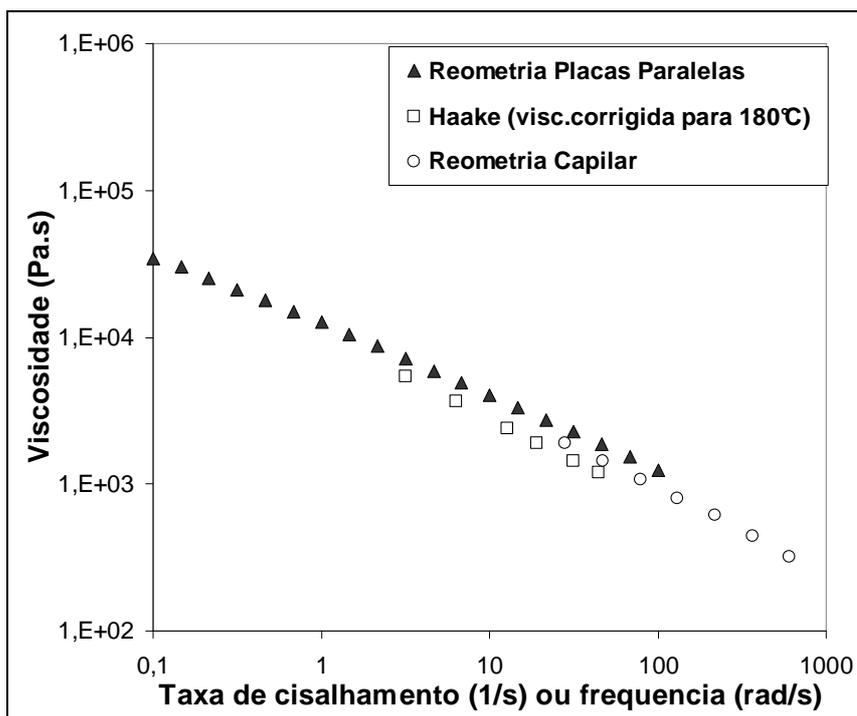


Figura 4.13 – Resultados de viscosidades para PEAD-1

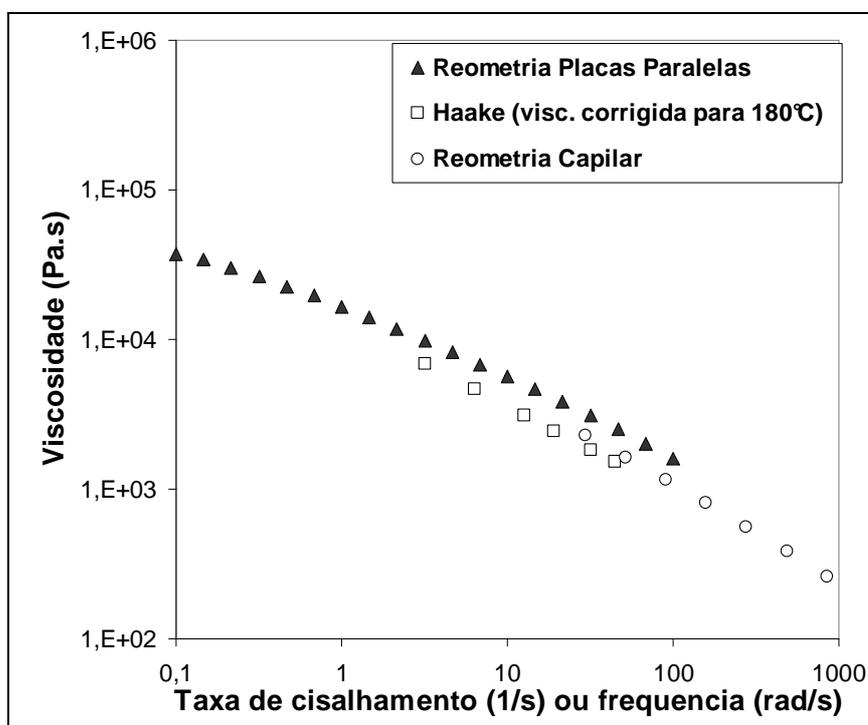


Figura 4.14 – Resultados de viscosidades para PEAD-2

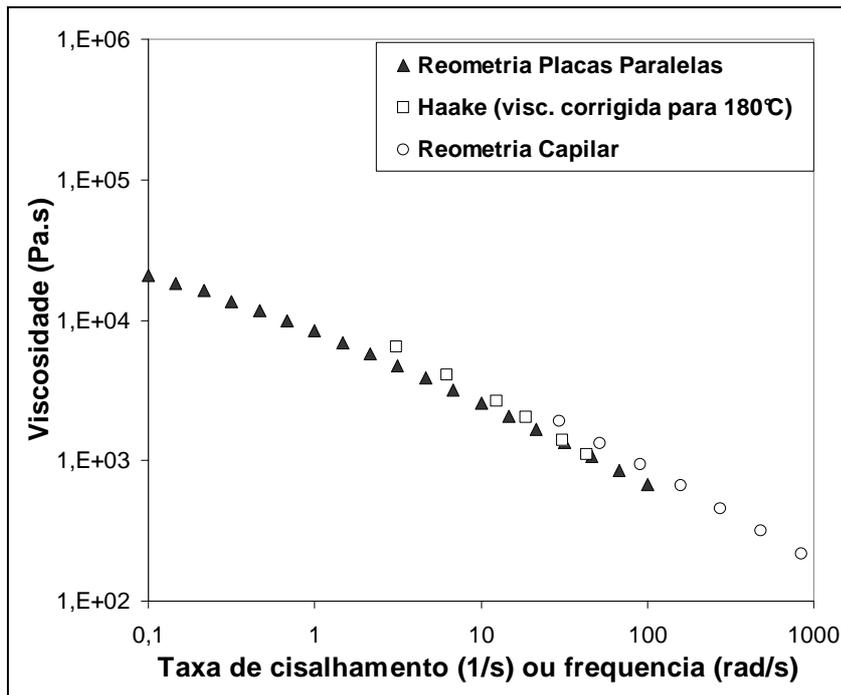


Figura 4.15 – Resultados de viscosidades para PEBD

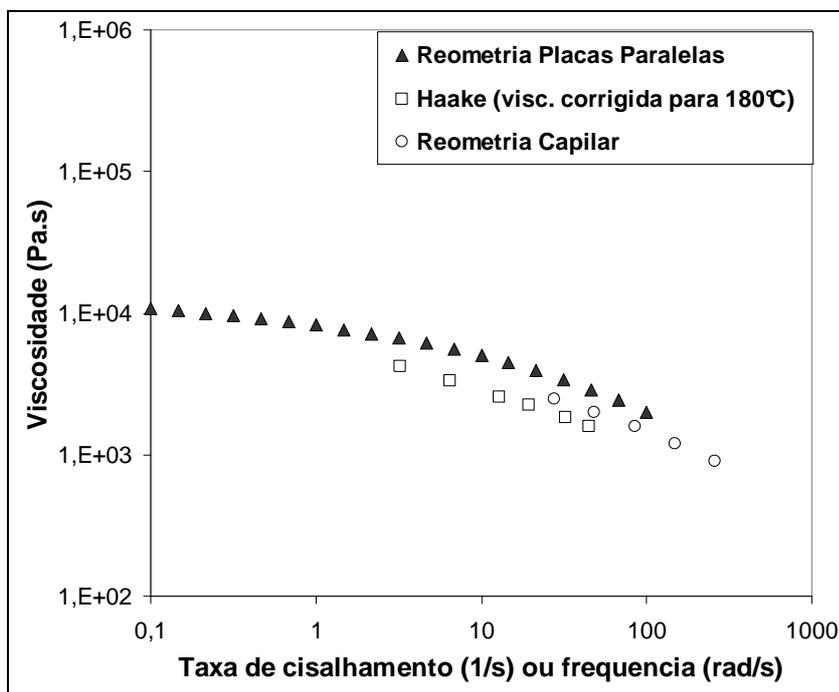


Figura 4.16 – Resultados de viscosidades para PEBDL

Os resultados para as três formulações de compósitos estudadas são mostrados nas Figuras 4.17 a 4.19. Os dados de reometria de torque estão em excelente concordância com os de reometria capilar. Todavia, os valores de

viscosidade complexa são muito mais altos que os valores de viscosidade em regime permanente, o que significa que a regra de Cox-Merz não é obedecida para estes sistemas particulados. Isto também foi observado por Hristov et al. [4] para compósitos de polímeros com madeira e para outros sistemas particulados [84,85]. Este comportamento pode ser atribuído ao fenômeno de escorregamento na parede, orientação de cargas e interações entre cargas e está além dos objetivos do presente trabalho.

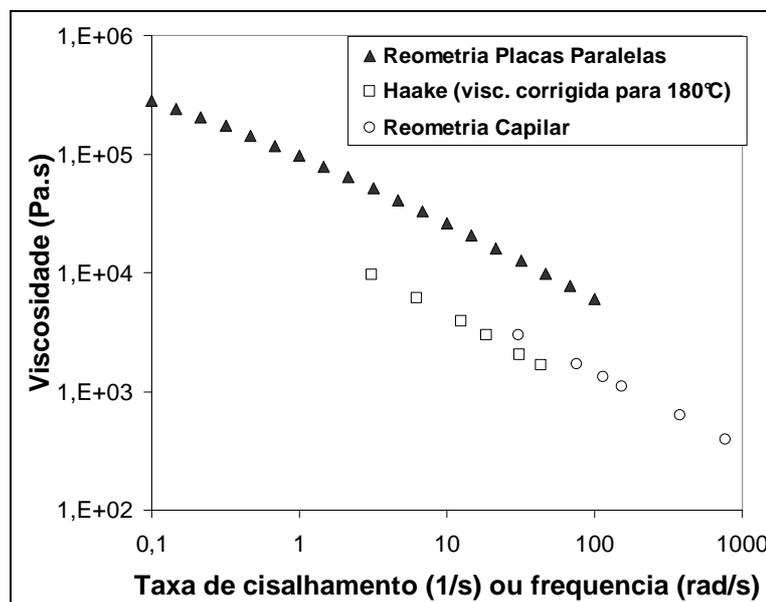
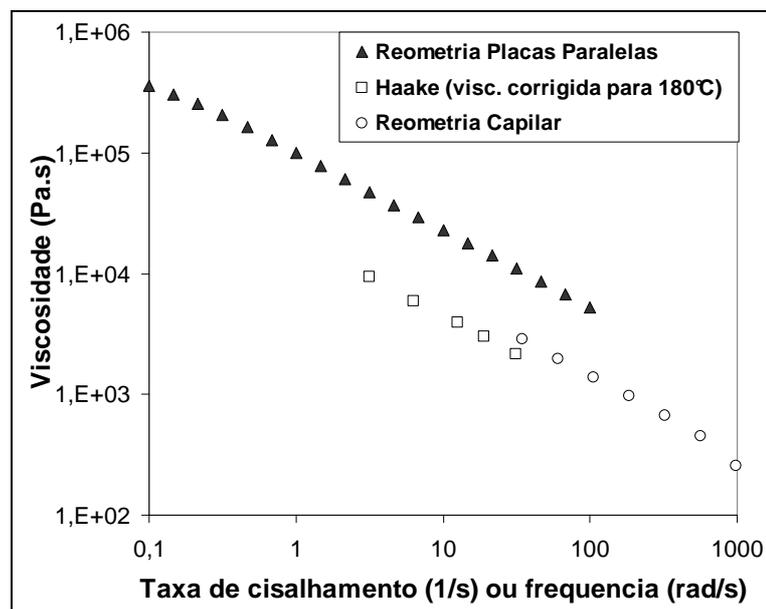


Figura 4.17 – Viscosidades compósito W80

Figura 4.18 – Viscosidades compósito PEAD-1/CaCO₃

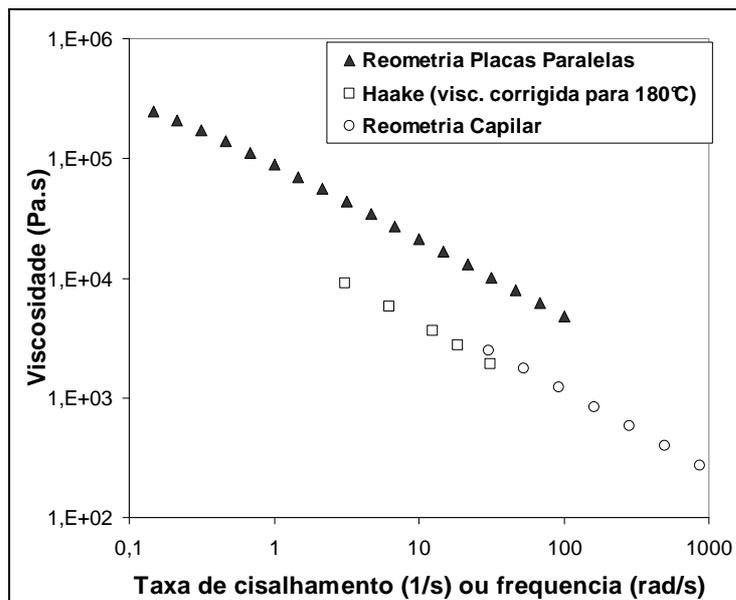


Figura 4.19 – Viscosidades composto PEAD-1/Talco

Para uma comparação mais objetiva os parâmetros da Lei das Potências a partir da melhor regressão dos dados de reometrias capilar e torque são mostrados na Tabela 4.7. Pode ser observado nesta tabela que embora a faixa de taxas de cisalhamento do reômetro capilar seja mais abrangente, os parâmetros obtidos a partir da reometria de torque estão muito próximos daqueles a partir da reometria capilar, sendo esta uma indicação da utilidade prática e viabilidade do uso da reometria de torque para os objetivos propostos.

Tabela 4.7 – Parâmetros a partir de reometria de torque e capilar

Amostras	Reometria Capilar		Reometria Torque dados modelados		Temperatura (°C)
	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	
PEAD-1	0,41	14232	0,43	10364	180
PEAD-2	0,38	17021	0,42	13382	180
PEBD	0,34	13980	0,34	13777	180
PEBDL	0,55	9898	0,63	6547	180
PEAD-1 + WF (W80)	0,31	25230	0,33	20763	180
PEAD-1 + CaCO ₃	0,34	20548	0,37	19334	180
PEAD-1 + Talco	0,32	19838	0,33	19671	180

Uma vez comprovada a viabilidade do uso do reômetro de torque, procedeu-se aos ensaios para a determinação dos parâmetros da Lei das Potências através deste método para algumas das formulações anteriormente analisadas em reometria capilar e placas paralelas. Assim escolheram-se as formulações W80M e W80ML, além da já analisada W80 que foi comparada a outros tipos de cargas, para o comparativo com os outros métodos de reometria empregados. Seguindo-se a sequência do método elaborado para a reometria de torque, foi determinado o valor da constante b para as formulações acima. Os valores estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores da constante de sensibilidade à temperatura b

Material	b
W80M	0,008
W80ML	0,005

Assim como observado na Figura 4.17 para a formulação W80, que não contém o lubrificante, também para a formulação W80M mostrada na Figura 4.20 os dados do reômetro de torque estão em excelente concordância com os dados de reometria capilar.

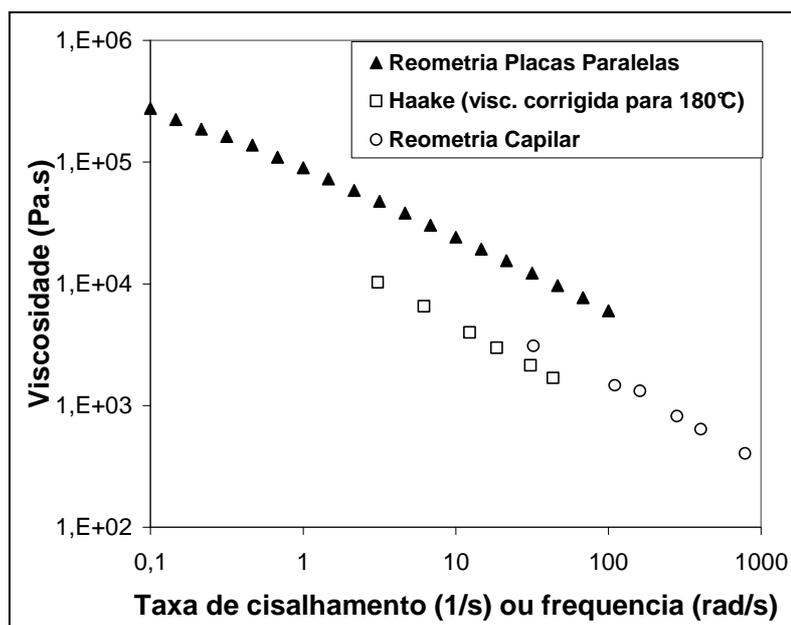


Figura 4.20 – Viscosidades compósito W80M

Já com a presença do lubrificante na formulação, apresentado na Figura 4.21, os valores de reometria capilar mostram um padrão não-linear, diferente do observado para as demais formulações e também dos polímeros puros. Isto pode ser atribuído à uma pequena contribuição de lubrificação externa proporcionada pelo lubrificante tipo éster utilizado, o qual acentua o fenômeno de escorregamento na parede no canal de fluxo da matriz do reômetro capilar. Tal comportamento foi também verificado no trabalho de Li e Wolcott [86].

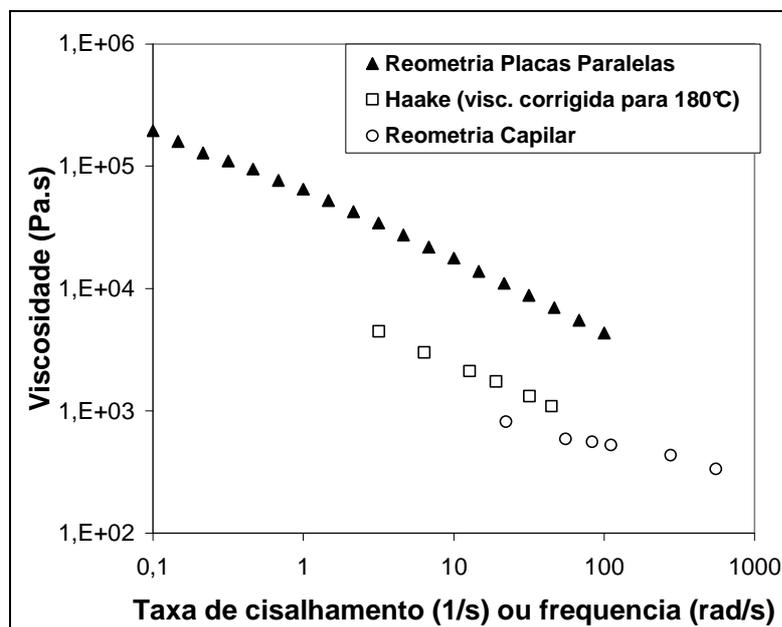


Figura 4.21 – Viscosidades compósito W80ML

Para efeitos de uma comparação mais clara, os parâmetros da Lei das Potências obtidos matematicamente pela regressão do tipo potência dos dados obtidos tanto no reômetro capilar quanto no reômetro de torque são mostrados na Tabela 4.9. Pode ser notado que embora a faixa de taxa de cisalhamento do reômetro capilar seja bem mais ampla, os parâmetros obtidos a partir do reômetro de torque são muito próximos aos dados do reômetro capilar, sendo este fato mais uma indicação da utilidade prática do reômetro de torque na avaliação dos parâmetros reológicos em compósitos WPC. Novamente, a única exceção é observada para a formulação lubrificada W80ML, na qual o padrão não-linear das leituras obtidas e acima discutido conduz a uma regressão

matemática de baixa qualidade, a qual leva a uma leitura imprecisa do expoente n .

Tabela 4.9 – Parâmetros de Lei das Potências obtidos por reometria capilar e torque

Amostras	Reometria Capilar		Reometria de Torque (dados modelados)		Temperatura (°C)
	n	m	n	m	
W80	0,31	25230	0,33	20763	180
W80M	0,31	27279	0,31	22464	180
W80ML	0,70	2057	0,47	8132	180

4.5 Extrusão dos Perfis

É bastante conhecido a partir de práticas industriais que a extrusão de compósitos de polímeros com madeira com o uso de matrizes resulta em defeitos superficiais severos e distorções no formato desejado. Tal fenômeno foi estudado em detalhes por Hristov et al. [4,87]. As extremidades dos perfis mostram o pior fenômeno de rasgamento como o mostrado na Figura 2.4. Em práticas industriais, entretanto, o resfriamento da matriz é frequentemente utilizado para a produção de perfis com superfícies lisas. Este método de extrusão livre de distorções é descrito em diversas patentes [79-81]. Através do resfriamento uma casca é formada, a qual não permite que as fibras de madeira projetem-se da superfície extrudada e produzam os defeitos superficiais e rasgamento das extremidades acima mencionados.

Após as caracterizações reológicas, neste ponto da análise os perfis foram extrudados nas condições acima descritas no item 3.5 e o comportamento de cada formulação é resumido na Tabela 4.10 abaixo.

Tabela 4.10 – Comportamento na extrusão dos perfis, extrudados numa extrusora rosca simples equipada com uma matriz retangular 25 x 6mm em um perfil de temperatura no canhão entre 150°C a 185°C e 140°C na matriz.

Formulação ⁽¹⁾	Produtividade linear (m/h)	Pressão na matriz (psi)	Condição limitante para aumento da produtividade
W04ML	6 ~ 7	42	Inchamento do perfil ⁽²⁾
W80ML	6 ~ 7	42	Inchamento do perfil
W04	< 2	160	Pressão
W80	< 2	165	Pressão

⁽¹⁾ Para W04M and W80M a pressão na matriz alcançou o limite de segurança do equipamento em 170 psi.

⁽²⁾ Com a produtividade sendo aumentada, o tempo de resfriamento do perfil extrudado no final da matriz torna-se cada vez menor, fazendo com que a camada interior do perfil, mais veloz e aquecida, pressione a camada sólida resfriada na superfície, gerando o inchamento.

As duas formulações com lubrificante foram extrudadas através de uma matriz de seção retangular como mostrada na Figura 4.22 e perfil extrudado na Figura 4.23, sendo extrudados a uma produtividade bastante satisfatória, em torno de 6 m/h e à uma pressão na matriz entre 40 e 50 psi. Uma tentativa de aumentar esta produtividade nos conduziu a inchamentos nos perfis atribuídos ao limite de resfriamento da matriz, como mostrado na Figura 4.24, sendo necessários ajustes minuciosos tanto na velocidade da rosca quanto no perfil de temperaturas para se atingir a condição limite de extrusão.

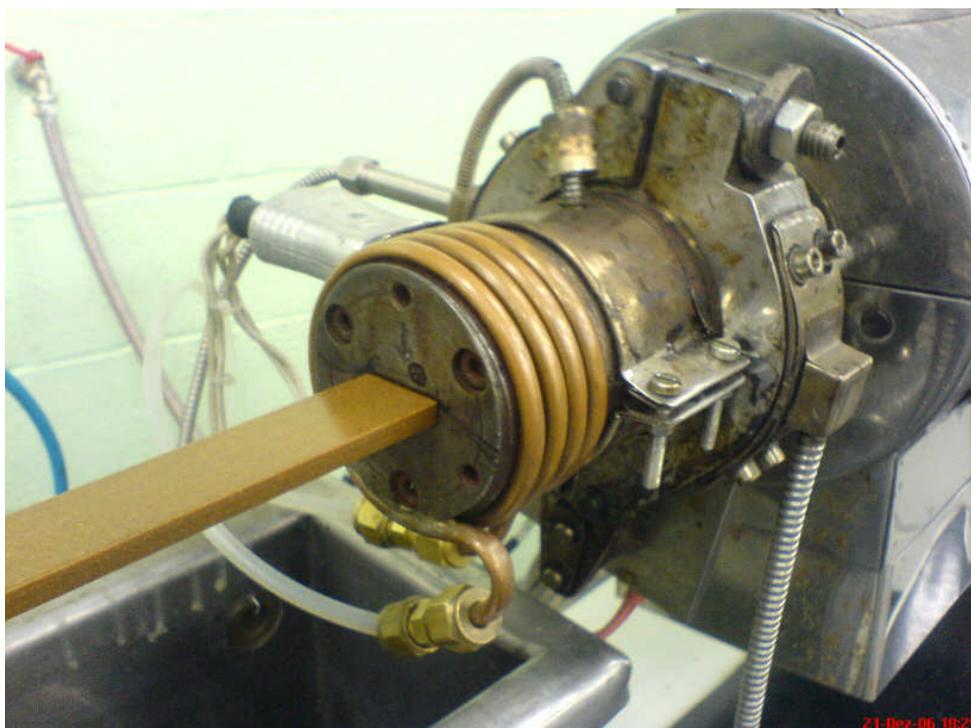


Figura 4.22 – Aspecto da matriz e perfil extrudado



Figura 4.23 – Perfil extrudado

Para as duas formulações com compatibilizante, mas sem lubrificante, os perfis não puderam ser extrudados devido ao aumento excessivo de pressão na matriz, acima de 170 psi, atingindo o limite de segurança do equipamento. Para as outras duas formulações, sem lubrificante e sem compatibilizante, os perfis ainda puderam ser extrudados, mas a uma produtividade inferior a 2 m/h e pressão na matriz em torno de 160 a 165 psi, quase atingindo o limite do equipamento. Esta redução na produtividade foi devida à tentativa de se

alcançar uma estabilidade na extrusão dos perfis, mantendo-se a pressão na matriz sob controle.

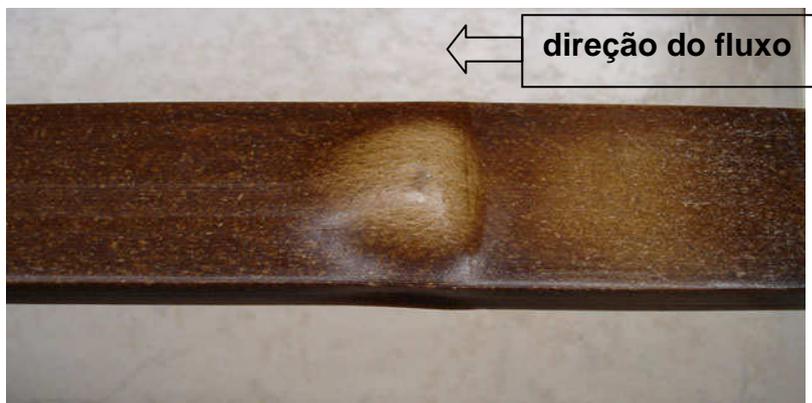


Figura 4.24 – Inchamento localizado no perfil extrudado

Foi observada uma correlação direta entre os dados de reometria de torque com o desempenho do processamento das formulações na extrusão dos perfis; todos os compostos que apresentaram valores de torque acima de 16 N·m após 20 minutos na câmara do reômetro não puderam ser extrudados em perfis devido aos altos valores de pressão na matriz.

Realizou-se uma simulação computacional assumindo-se um fluxo completamente desenvolvido utilizando-se o *software* de elementos finitos Profilecad da Polydynamics, Inc. Os contornos de velocidades desta simulação são mostrados na Figura 4.25. Próximos dos cantos da matriz existem grandes regiões de fluxo excessivamente lento, as quais seriam responsáveis pelo severo rasgamento nas extremidades no caso da matriz não ser resfriada.

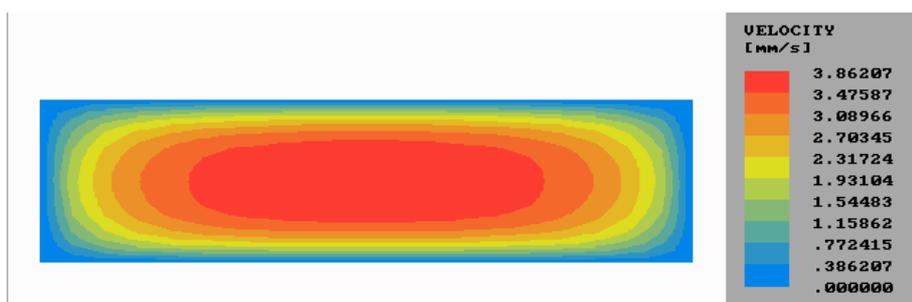


Figura 4.25 – Contornos de velocidades na matriz

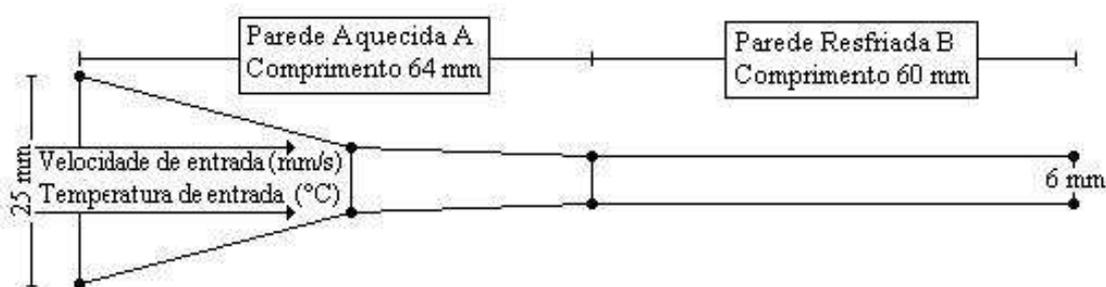


Figura 4.26 – Condições de contorno para a simulação por elementos finitos do final da extrusora á saída da matriz.

Para o estudo computacional do gradiente de temperaturas o *software* de fluxo bidimensional Polycad 2D também da Polydynamics, Inc. foi utilizado. Assumiu-se que o fluxo entre duas placas planas seja uma aproximação aceitável para a presente matriz. As condições de contorno são mostradas na Figura 4.26 e correspondem à extrusão da composição W80ML. A velocidade média de entrada do material na matriz foi 0,4mm/s e foi assumido que este material tenha uma temperatura uniforme de 190°C. A seção convergente da matriz foi aquecida à 145°C e a seção final resfriada à 80°C. A queda de pressão calculada nestas condições de contorno foi 0,29 MPa (42 psi), a qual foi a mesma medida de 42 psi obtida experimentalmente no final da extrusora. O gradiente de temperaturas é mostrado na Figura 4.27 e a distribuição das temperaturas ao longo da seção transversal da saída da matriz é mostrado na Figura 4.28. Sob estas condições o perfil extrudado tem uma superfície uniforme sem quaisquer distorções.

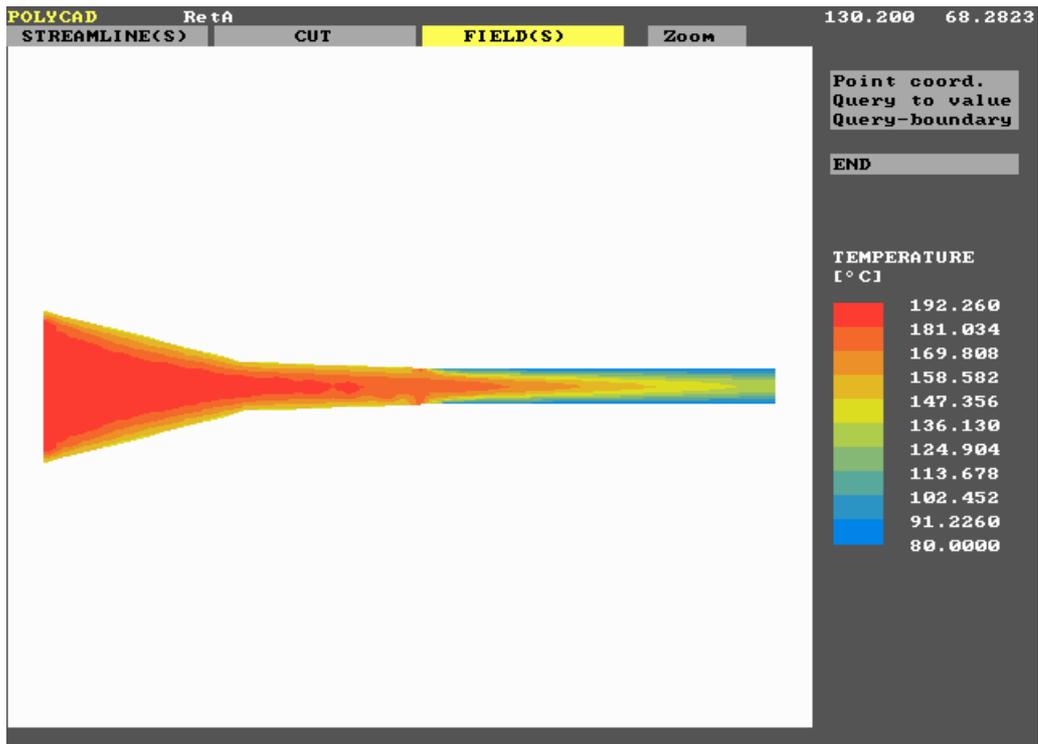


Figura 4.27 – Simulação de temperaturas para W80ML a 0,4 mm/s

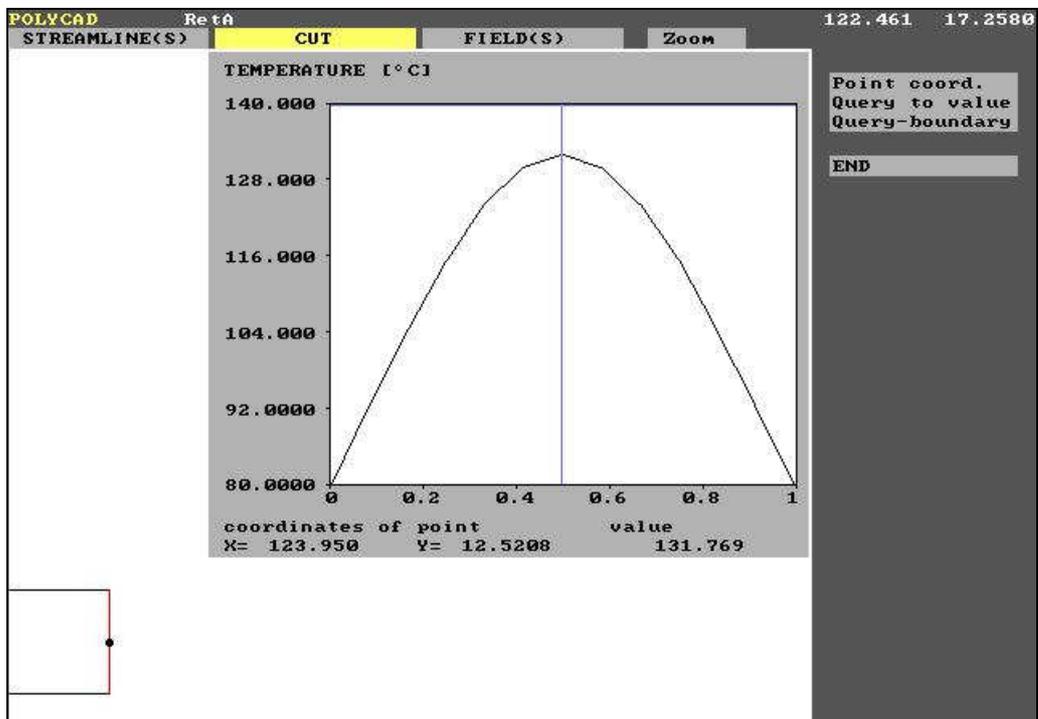


Figura 4.28 – Perfil de temperatura na seção de saída da matriz

O inchamento do perfil é aparentemente devido ao amolecimento da “casca” externa do perfil e pôde ser demonstrado em simulação do fluxo quando a velocidade de entrada do material na matriz é aumentada para 1 mm/s, sendo mantidas inalteradas todas as outras condições de contorno. Os resultados desta simulação são mostrados nas Figuras 4.29 e 4.30. Neste caso a temperatura no ponto central da seção de saída da matriz alcança 169,4°C, enquanto que na simulação anterior onde a velocidade de entrada era 0,4 mm/s a temperatura no mesmo ponto atingia 131,8°C.

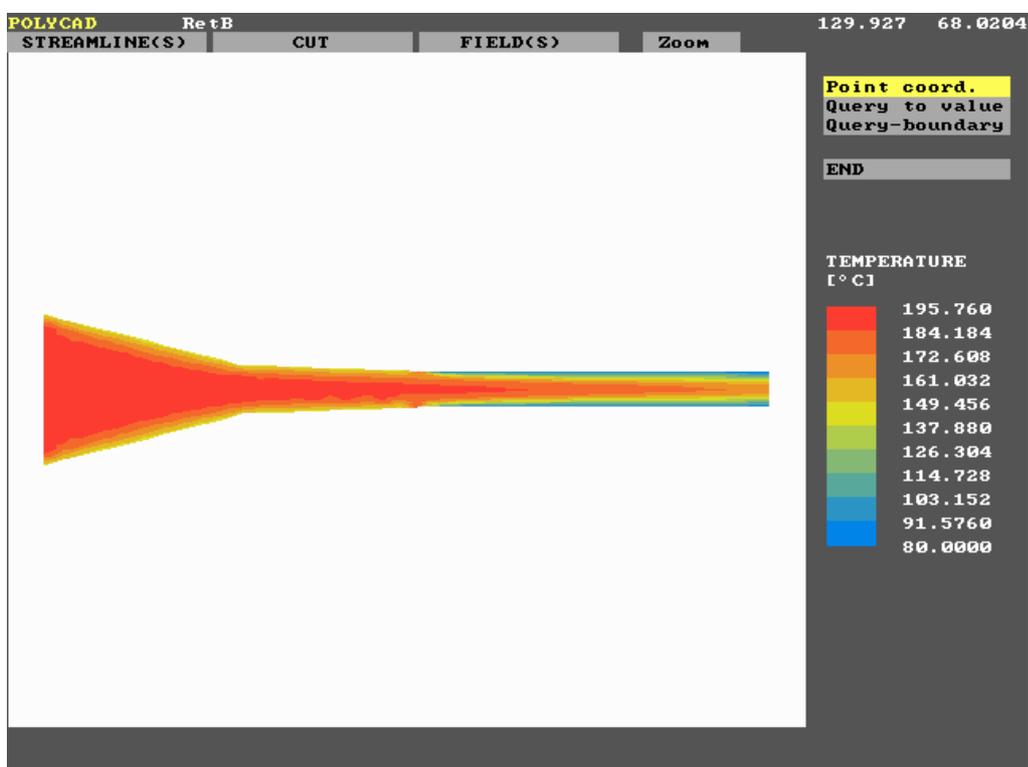


Figura 4.29 – Simulação de temperaturas para W80ML a 1,0 mm/s

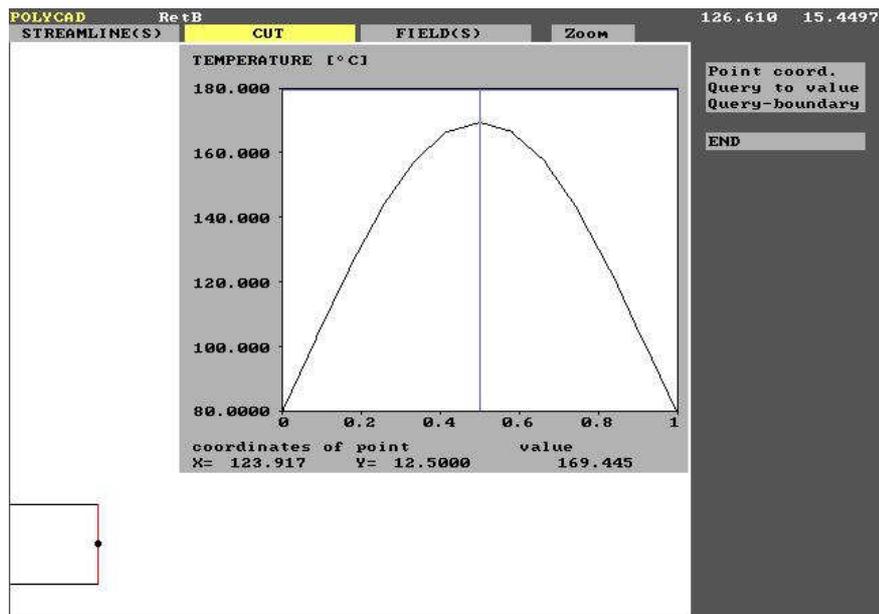


Figura 4.30 – Perfil de temperatura na seção de saída da matriz

Com o intuito de se verificar resultados diferentes da simulação, outras condições de contorno além da velocidade de entrada do material foram testadas e são resumidas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Condições de contorno para simulação na matriz retangular

Condição	Material	Parede Aquecida A (°C)	Parede Resfriada B (°C)	Velocidade de entrada (mm/s)	Temperatura de entrada do material(°C)
A	W80ML	145	80	0,4	190
B	W80ML	145	80	1,0	190
C	W80M	145	80	0,4	190
D	W80	145	80	0,4	190

Basicamente nestas diferentes condições, além da já discutida diferença de velocidade de entrada do material na matriz para um mesmo composto (condições A e B), pode-se comparar os efeitos das diferentes composições utilizadas. Os dados reológicos inseridos no *software* (parâmetros da Lei das Potências) e o coeficiente de sensibilidade à temperatura b foram obtidos através do procedimento proposto em reometria de torque discutido na seção

4.4.3. Os demais parâmetros físicos requeridos para simulação como densidade do fundido e capacidade e condutividade térmica foram obtidos a partir da literatura [5].

Tabela 4.12 – Resultados obtidos a partir da simulação para a matriz retangular

Condição	Material	Temperatura no ponto central (°C)	Pressão na entrada da matriz MPa / psi
A	W80ML	131,8	0,29 / 42
B	W80ML	169,4	0,61 / 88
C	W80M	134,8	0,85 / 123
D	W80	134,4	0,78 / 113

A Tabela 4.12 resume os resultados gerados na simulação. Entre as condições A e B verifica-se um significativo aumento de pressão na entrada da matriz, de acordo com o esperado uma vez que a maior quantidade de material sendo inserida na matriz levará a um aumento de pressão, uma vez que não existe qualquer alteração na geometria dos canais de fluxo desta matriz. Já o comparativo entre as condições A, C e D, onde a única diferença são as composições caracterizadas e suas diferentes propriedades reológicas, é bastante elucidativa no que pode ser observado claramente aos seguintes aspectos:

- A presença do compatibilizante, sem lubrificante, na condição C faz com que esta apresente os maiores valores de pressão;
- A presença do lubrificante na condição A reduz a pressão na matriz a patamares bastante inferiores aos de C e D;
- A menor temperatura no ponto central da seção de saída do material da formulação W80ML é decorrente da menor sensibilidade à temperatura provocada pela presença do lubrificante, o qual reduz ligeiramente a dissipação viscosa do composto fundido.

As observações acima apresentadas a partir dos dados de simulação são bastante coerentes aos mesmos pontos observados e mensurados no processo real de extrusão dos compósitos, sendo as condições de contorno em “A” simulada baseada nos dados reais coletados durante o processo de extrusão. Como anteriormente destacado, a queda de pressão entre a entrada e saída da matriz observada na simulação foi a mesma lida durante o processo de extrusão.

Para efeitos ilustrativos, as Figuras 4.31 e 4.32 mostram, para a condição A, os gradientes de queda de pressão e velocidades, respectivamente. A Figura 4.31 mostra a perda de pressão gradativa ao longo da seção transversal da região de convergência e paralelo, sendo constante ao longo deste. Já a Figura 4.32 ilustra o perfil de velocidades, onde este se acentua em direção ao centro do eixo de simetria da matriz, desde a região de convergência.

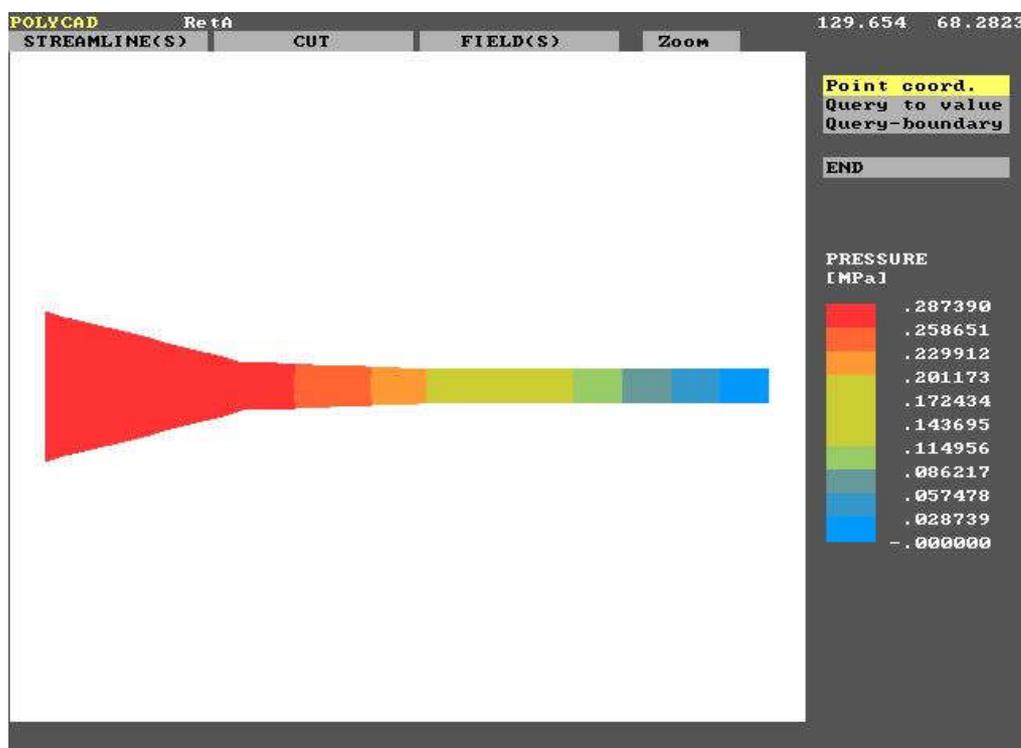


Figura 4.31 – Perfil de pressões na seção de saída da matriz

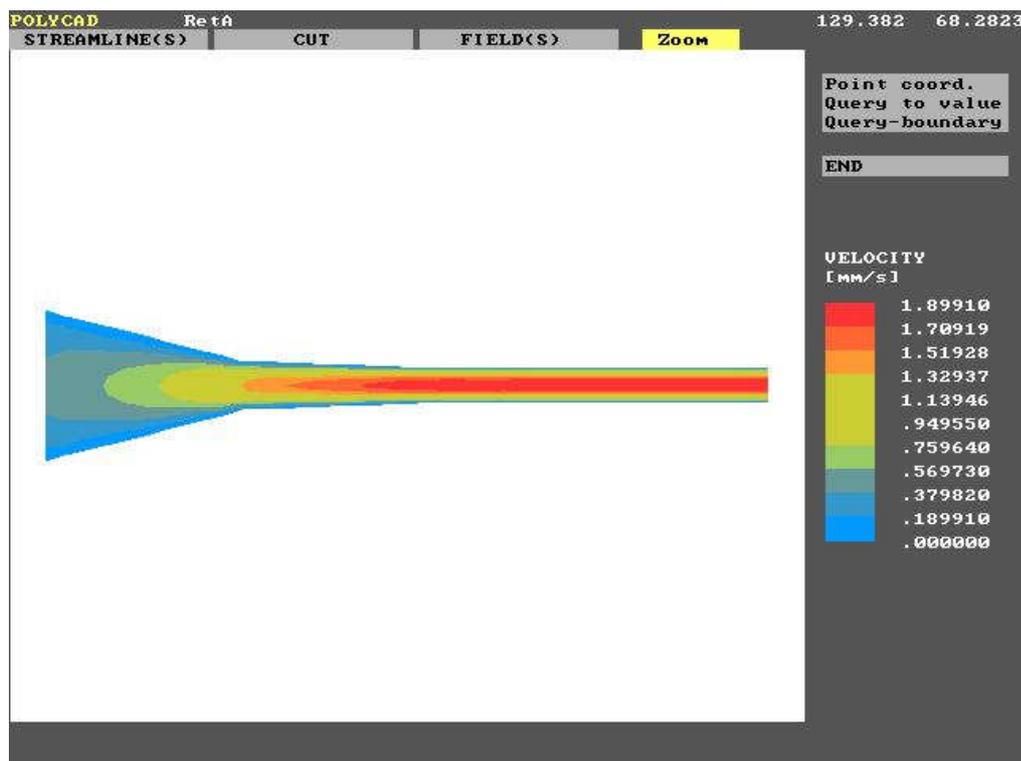


Figura 4.32 – Perfil de velocidades na seção de saída da matriz

A coerência dos dados de simulação com os dados reais provam mais uma vez que a obtenção dos parâmetros reológicos a partir do reômetro de torque e do modelo de Bousmina é válido. Ainda a simulação mostrou com bastante precisão o motivo do amolecimento da “casca” externa resfriada e consequente inchamento em forma de bolha quando o fluxo de material é aumentado, o que não permite um resfriamento adequado nas dimensões do paralelo da matriz e sendo este o fator limitante para sua produtividade.

4.6 Propriedades Mecânicas em Flexão

Os testes de flexão nas amostras de perfis extrudados foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D 790-00, em um equipamento Instron mod. 5569. Este procedimento é um dos mais amplamente utilizados para testes de propriedades mecânicas em WPCs [5], uma vez que a geometria do corpo de prova é bastante simples assim como o equipamento de testes é facilmente encontrado em laboratórios e indústrias. Entretanto, as propriedades do material, obtidas por este método, não necessariamente correspondem às

propriedades do produto, como por exemplo uma tábua em WPC para aplicação em terraços. Produtos feitos a partir de compósitos são muitas vezes não precisamente uniformes em sua composição; algumas vezes estes contêm vazios em sua estrutura e sua superfície (particularmente as não escovadas) quase sempre contêm mais plástico se comparada ao compósito bruto ainda não moldado, entre outros.

Cinco amostras de cada formulação foram testadas para obtenção dos valores médios. Os valores do módulo de flexão e resistência à flexão para os perfis extrudados são mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34, respectivamente.

Pode ser notado a partir da Figura 4.33 que o módulo de flexão tem uma tendência de aumento com o aumento do tamanho médio de partículas da farinha de madeira, mas a presença do lubrificante reduz o valor do módulo em torno de 30%.

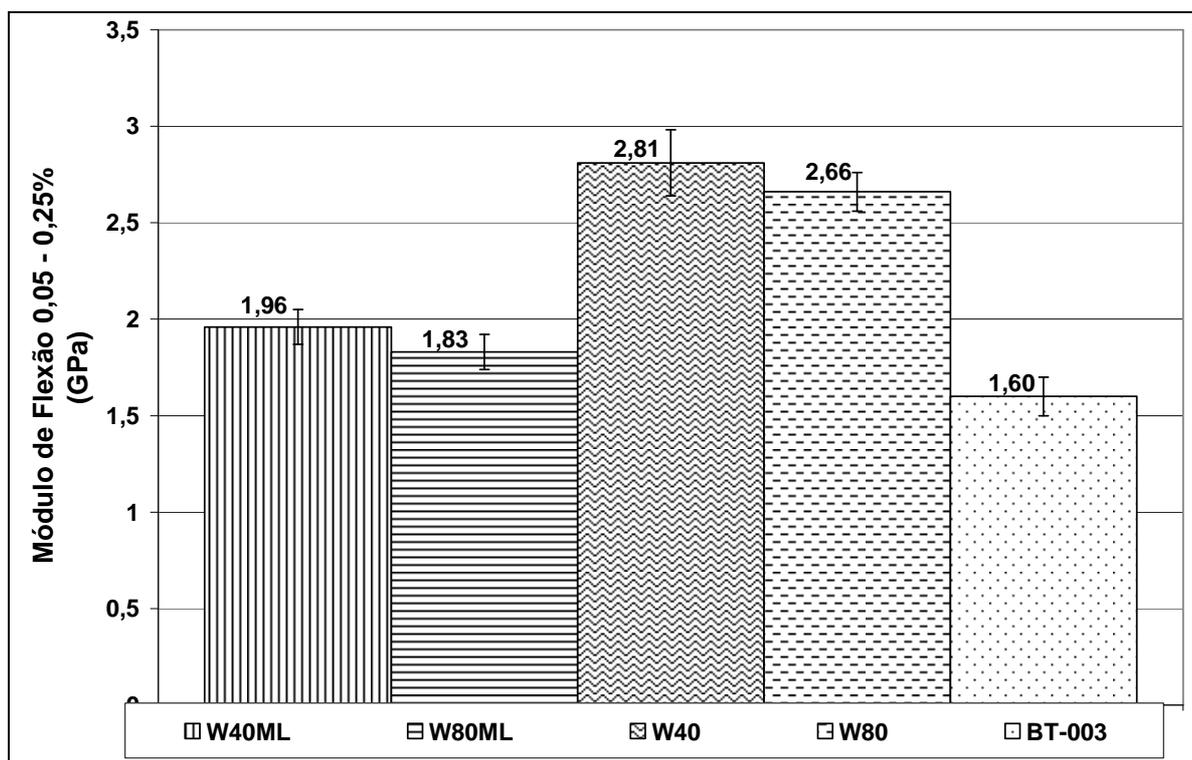


Figura 4.33 – Módulo de Flexão – ASTM D 790-00

Comportamento idêntico foi observado para os valores de resistência à flexão para diferente tamanho de partículas de farinha de madeira e presença do lubrificante quando comparamos diferentes formulações com o mesmo tipo

de madeira. Estes resultados e tendências foram bastante semelhantes a outro trabalho publicado por este mesmo grupo de pesquisa, também para compósitos PEAD/farinha de madeira [27].

Assim como mostrado no trabalho de Li et al [25], a adição de um lubrificante interno conduz a uma redução significativa tanto no valor do módulo quanto na resistência à flexão. Isto é esperado uma vez que a presença do lubrificante interno pode resultar em um decréscimo na adesão da interface entre o PEAD e a farinha de madeira, devido ao fato do seu peso molecular ser usualmente muito menor ao peso molecular médio do polímero utilizado. A consequência disto é que as propriedades de resistência à flexão são prejudicadas. Neste caso, para que seja minimizado o impacto negativo do lubrificante em tais propriedades mecânicas, a adição do compatibilizante torna-se impreterível, desde que sejam observadas as limitações que surgem quando do uso de lubrificantes e compatibilizantes incompatíveis entre si como por exemplo lubrificantes à base de estearatos metálicos junto a compatibilizantes baseados em poliolefinas com anidrido maleico.

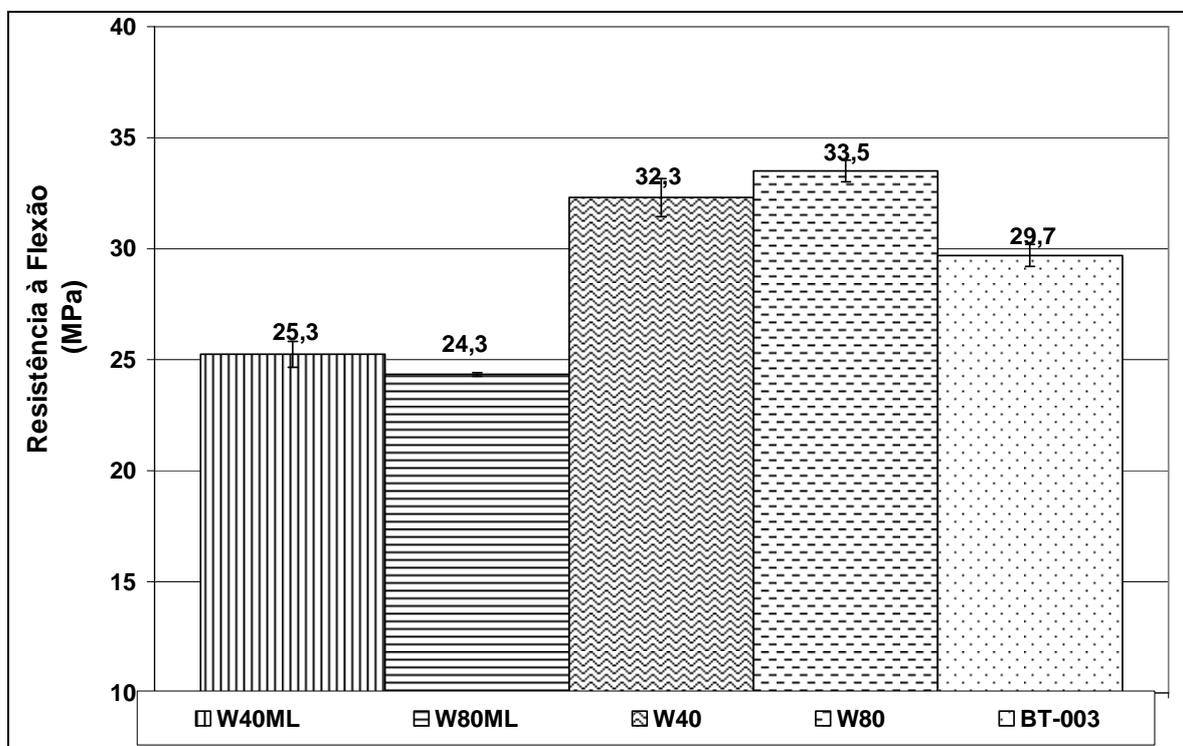


Figura 4.34 – Resistência à Flexão – ASTM D 790-00

Estes resultados permitiram uma melhor compreensão dos efeitos das diferentes composições em relação às contribuições individuais de cada um dos componentes das formulações propostas, assim como da viabilidade em se correlacionar parâmetros reológicos com o desempenho na extrusão do produto final. Tal compreensão foi fundamental para o delineamento da etapa seguinte, que consistiu do projeto de uma matriz para extrusão de perfis com geometria complexa.

4.7 Projeto e Simulação de uma Matriz de Geometria Complexa

O perfil desejado para o produto final foi apresentado na Figura 3.7. Suas dimensões e formatos foram determinados através de considerações estruturais para o uso planejado do produto, ou seja, como um protótipo de perfis encaixáveis de forma a formar uma superfície lisa, podendo ser montada para diversas aplicações possíveis, como pisos, móveis, etc. Os propósitos de mercado de tal aplicação estão fora do escopo deste trabalho. Entretanto, analisando o projeto do perfil desejado pode ser notado que alguns dos princípios destacados na seção 2.7 foram seguidos, como larguras de paredes nos “dentes” do lado inferior de dimensões iguais e cantos arredondados.

O comprimento do paralelo da matriz é mais difícil de ser determinado neste estágio. No entanto, regras práticas também destacadas na seção 2.7 sugerem que tal comprimento deve ser dez vezes a espessura do canal de fluxo. Isto serve para assegurar a relaxação do fundido e o balanço do fluxo. Com base neste princípio, sendo a espessura do canal de fluxo 8 mm, foi adotado um comprimento do paralelo de 80mm, portanto acima do mínimo sugerido de 10 vezes o tamanho da abertura.

A matriz proposta tem geometria de grau médio de complexidade. De imediato, pode ser notado que o principal foco de preocupação quanto ao fluxo nesta matriz é a lateral “fêmea”, vista do lado direito da Figura 3.7. As pontas que se projetam nesta lateral têm em sua seção mais fina uma abertura de 1,25mm, fato que deverá gerar preocupação em relação à correção do fluxo do compósito fundido nesta região. Como apresentado na seção 2.7, o fluxo para cada seção da matriz deve ser corrigido através do ajuste das dimensões do

canal de fluxo antes da entrada do paralelo da matriz, podendo ser ajustado tanto o comprimento do canal de fluxo antes do paralelo quanto sua abertura de forma a aumentar-se o fluxo na região desejada. No caso da lateral direita na Figura 3.7, por exemplo pode-se aumentar o fluxo na seção anterior à esta lateral, procedimento este que pode ser analisado quanto à sua eficiência através de simulação computacional.

Com o auxílio de um *software* de simulação bidimensional por malha de elementos finitos (FEM), denominado Profilecad (Polydynamics, Hamilton, ON, Canadá), foi realizada a análise preliminar do fluxo na geometria apresentada na Figura 3.7. As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam detalhes do procedimento de simulação no Profilecad, onde inicialmente o desenho do perfil final é transportado ao *software*, para que sejam inseridas as divisões de seções que serão analisadas individualmente. Uma vez definidas tais seções, o *software* gera as subdivisões de malhas de elementos finitos, mostradas na Figura 4.35, que serão utilizadas para resolução das equações de conservação da massa e da quantidade de movimento que gerarão os dados de saída tais como velocidades locais, taxas de fluxo, tensões e taxas de cisalhamento e queda de pressão.

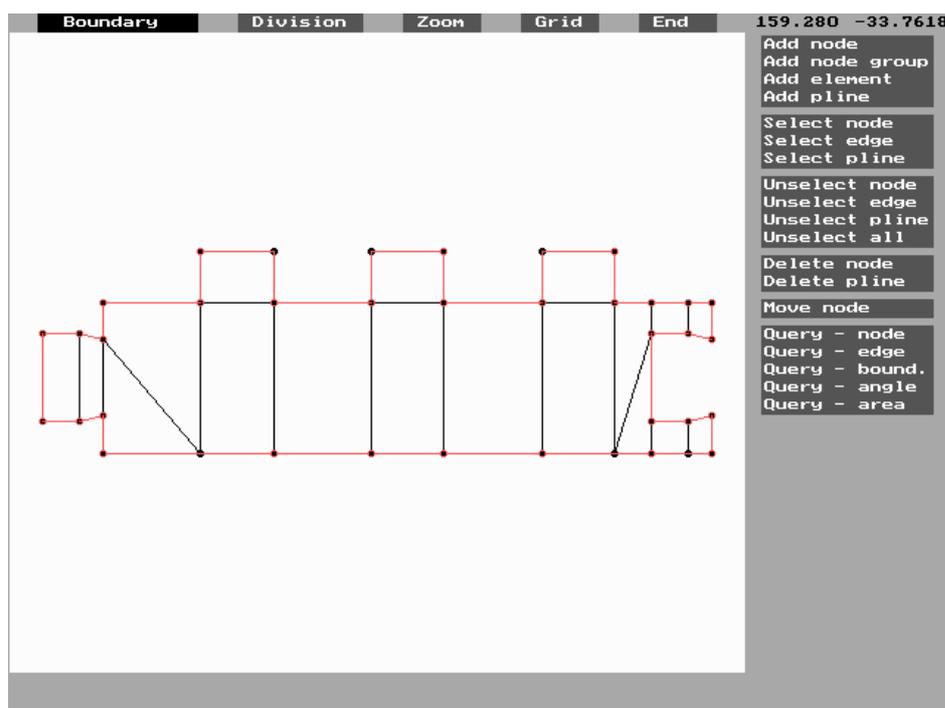


Figura 4.35 – Geometria da matriz inserida no Profilecad

Como pode ser visualizado na Figura 4.35, o perfil foi dividido em 18 quadriláteros, chamados elementos, sendo este número o mínimo necessário para garantir que todas as variações geométricas na seção transversal do perfil pudessem ser claramente expostas. Cada um dos lados opostos dos elementos pode ser subdividido entre 1 e 10 subdivisões. Foi estipulado nas seções centrais entre 5 e 6 subdivisões em cada lado dos elementos, para efeitos de geração da malha, sendo este número de subdivisões também suficientes para os elementos nos cantos do perfil, onde busca-se concentrar os resultados devido ao alto cisalhamento nestes pontos.

Uma vez determinado o número de subdivisões em cada elemento, a malha é gerada conforme mostrado na Figura 4.36. Neste caso específico, uma vez determinada entre 5 e 6 subdivisões em cada elemento, a malha consiste de 2061 células a serem individualmente calculadas pelo Profilecad.

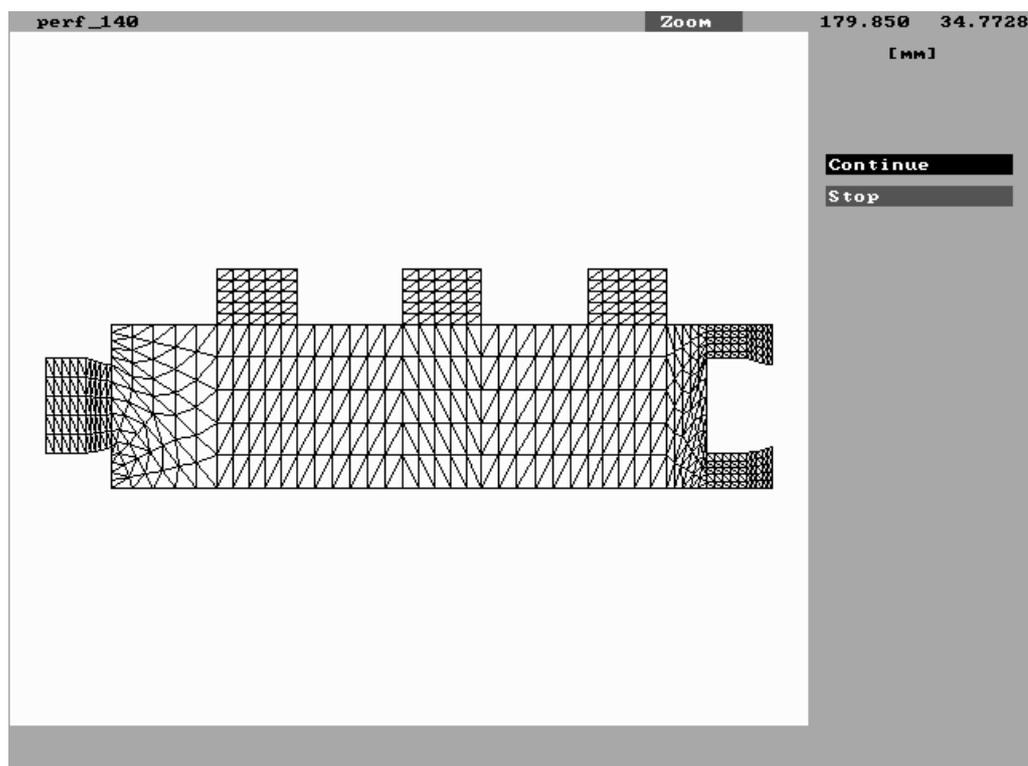


Figura 4.36 – Malha FEM gerada

O Profilecad aceita nos dados de entrada a viscosidade do polímero analisado na forma de Lei das Potências. A partir dos dados discutidos na seção 4.4.3, relativa aos parâmetros reológicos obtidos no reômetro de torque,

os parâmetros da Lei das Potências para a formulação W80ML foram inseridos no Profilecad. A temperatura do fundido foi ajustada para 180°C, assim como a temperatura da matriz foi também determinada para o mesmo valor. O fluxo de massa inserido para simulação foi o mesmo obtido nos resultados reais da extrusão do perfil retangular (seção 4.5), a saber 0,79 kg/h.

A simulação pôde então ser executada e os resultados visualizados. As Figuras 4.37 e 4.38 mostram os gráficos de contornos para velocidade do fluxo e taxa de cisalhamento, respectivamente. A análise da Figura 4.37 evidencia a dificuldade encontrada para escoamento do fluxo na lateral de encaixe fêmea do perfil, onde a velocidade do fluxo nesta região é praticamente nula. Isto acarreta uma necessidade clara de correção na seção de convergência antes do paralelo nesta região. Os contornos ainda mostram que a velocidade na linha central atinge um valor máximo, valor este que tende a zero nas paredes uma vez que a simulação assume uma condição de escorregamento na parede nulo.

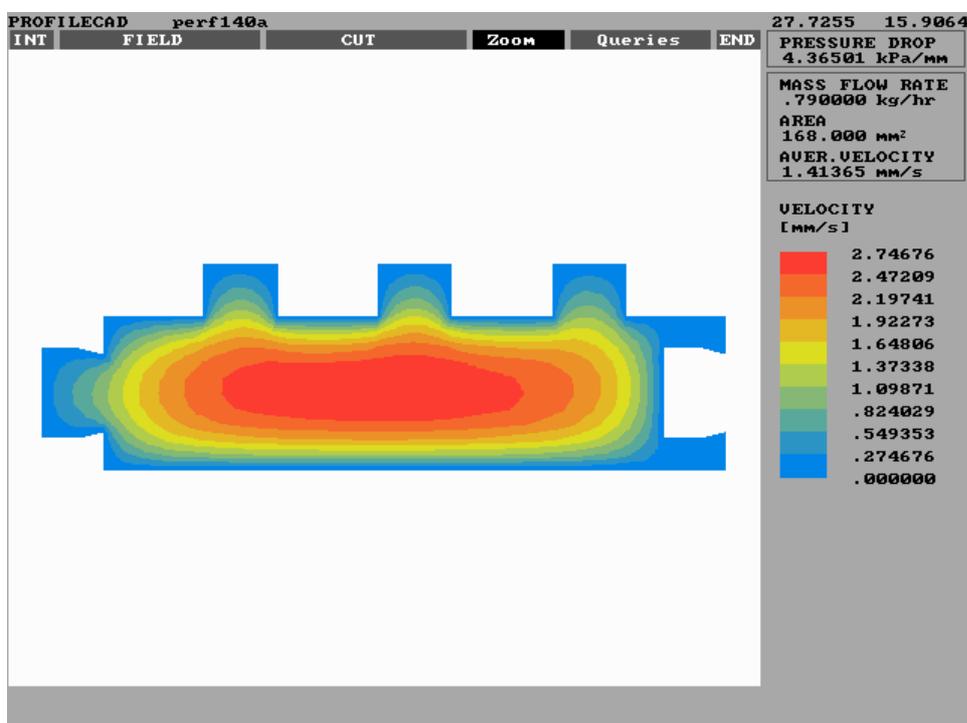


Figura 4.37 – Análise da velocidade do fluxo no perfil desejado

As demais protuberâncias em relação à seção principal do perfil desejado não apresentam preocupação em relação ao fluxo, uma vez que nota-se que as linhas de contorno de velocidade penetram nestas regiões. Isto em

nossa experiência mostra que será gerado uma condição de fluxo suficiente para que não haja estagnação, condição contrária à observada nas bordas de encaixe da lateral fêmea. Deve ser ainda observado que devido às simplificações necessárias na leitura geométrica do perfil pelo Profilecad, a simulação não contém os pequenos arredondamentos nos cantos que existem no perfil real. Estes arredondamentos reduzem levemente o ponto de estagnação do fluxo nestes cantos, reduzindo a tensão e a taxa de cisalhamento o que favorece uma melhor condição para um fluxo mais suave e conseqüentemente um melhor desempenho da matriz em conformar tais regiões.

A Figura 4.38 mostra a taxa de cisalhamento no campo de fluxo. A taxa de cisalhamento atinge seus valores máximos perto das paredes, conforme esperado. A exceção mais uma vez é observada nos cantos do encaixe da lateral fêmea, onde a baixa velocidade do fluxo faz com que a taxa de cisalhamento também seja significativamente reduzida.

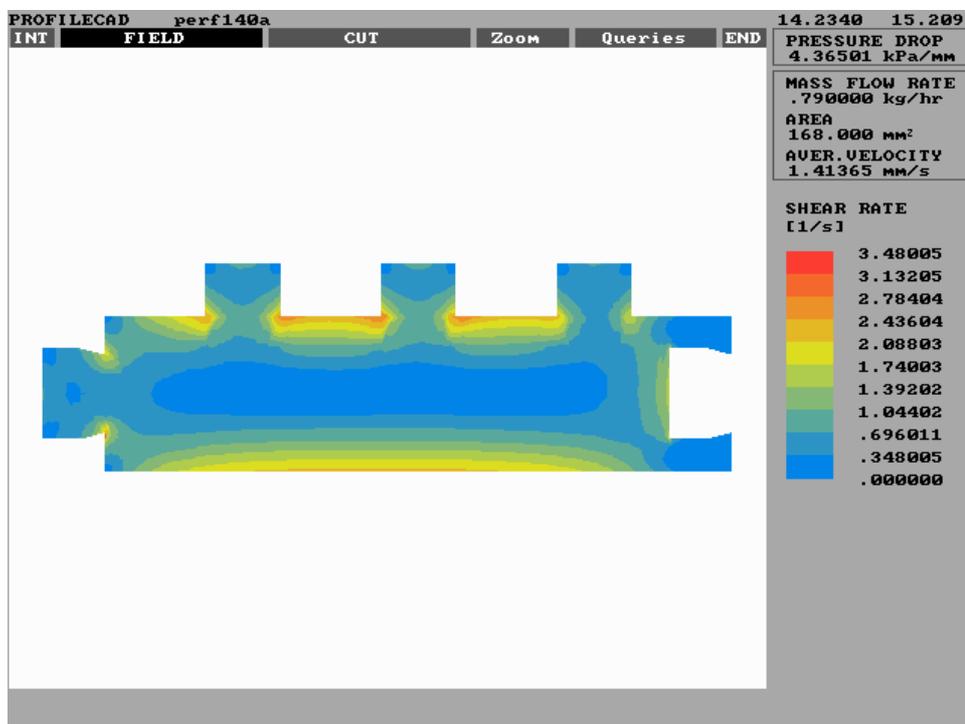


Figura 4.38 – Análise da taxa de cisalhamento no perfil final

Ainda conforme já discutido, os arredondamentos nos cantos que existem no perfil real reduzem os pontos de máxima taxa de cisalhamento

observado na cor vermelha nos cantos das protuberâncias superiores do perfil. Esta suavização do fluxo através dos arredondamentos é fundamental para evitarem-se defeitos na superfície do extrudado ocasionado pela alta taxa de cisalhamento localizada. Tais defeitos são normalmente caracterizados por “rasgamentos” na superfície.

Uma vez identificados os pontos críticos de desempenho do fluxo na seção transversal de saída do perfil, inicia-se o processo de correção do fluxo através de testes sequenciais de geometrias prováveis para os cortes transversais da região anterior ao paralelo da matriz. A Figura 4.39 mostra dois destes cortes transversais gerados. Em ambos, buscou-se aumentar as dimensões dos encaixes do lado fêmea da matriz, de forma a aumentar o fluxo do material fundido nesta região. Proporcionalmente, o aumento das dimensões nas demais protuberâncias do perfil são em menor escala da proporcionada no encaixe fêmea, mas tais aumentos em todas as protuberâncias são necessários para o direcionamento do fluxo a estas regiões, o que deve melhorar consideravelmente o desempenho da matriz no que tange a produtividade e qualidade do produto.

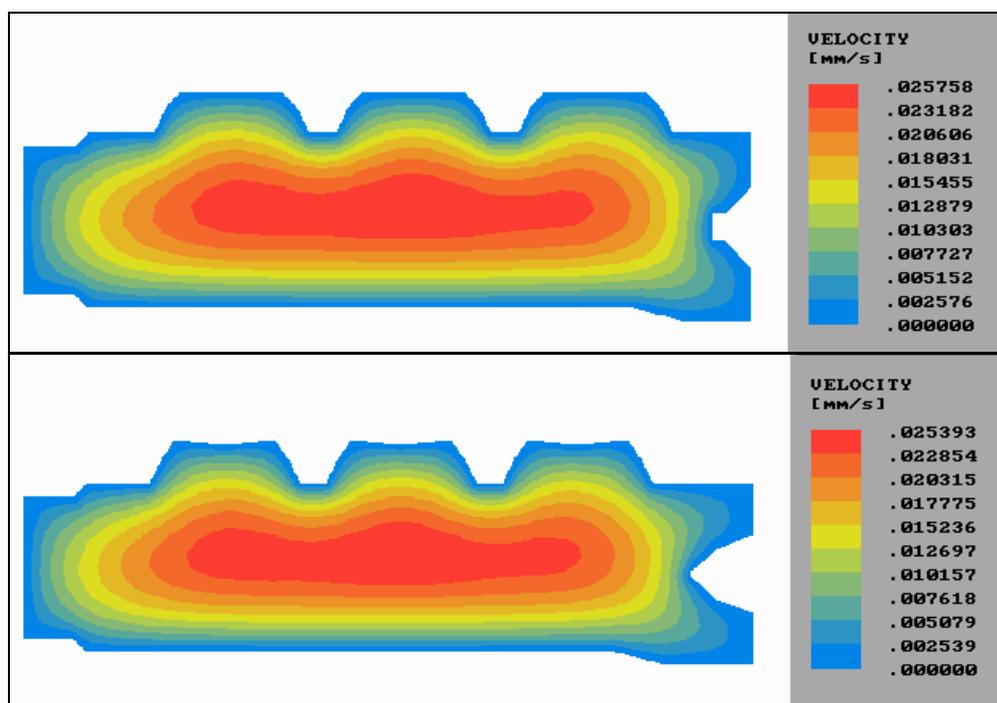


Figura 4.39 – Testes de fluxo em seções da matriz

Nota-se através das curvas de contorno de velocidades do material fundido nas seções transversais geradas na simulação que estas passam a “entrar” na cavidade do encaixe fêmea, aumentando-se portanto a velocidade do material fundido nesta região o que deverá favorecer um aumento de pressão localizado que empurrará o material fundido de maneira mais homogênea, fazendo o mesmo fluir e conformar-se nas dimensões desejadas e determinadas pelo paralelo da matriz.

As seções transversais sugeridas e testadas em simulação expostas na Figura 4.39 foram então encaminhadas a um desenhista especializado em ferramental para extrusão de perfis, que fez a adaptação e correções dos desenhos em um formato de arquivo compatível para ser aplicado em um equipamento de usinagem por eletroerosão a fio. Tais desenhos corrigidos são mostrados na Figura 4.40, onde as setas que ligam as figuras sequenciais indicam a direção do fluxo do material através das diferentes seções transversais da seção de convergência da matriz.

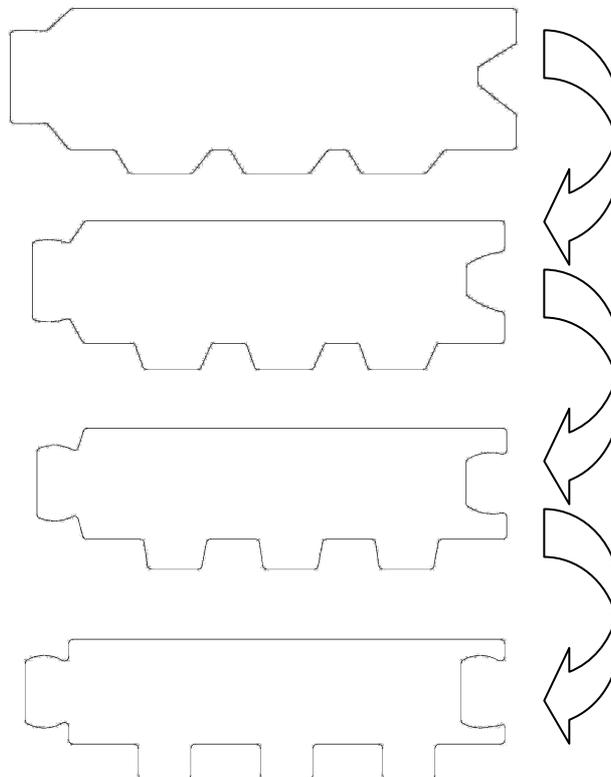


Figura 4.40 – Desenhos para confecção da seção de convergência da matriz

O comprimento da seção de convergência da matriz deve ser determinado em combinação, ou iteração, com o projeto do adaptador. Se o fluxo vindo do adaptador não estiver balanceado, a seção de convergência deve ser longa o suficiente de forma que a maior parte da queda de pressão da matriz ocorra nesta seção. Isto fará com que o balanceamento do fluxo nesta seção seja determinante no desempenho da matriz. Porém, se o fluxo no adaptador é razoavelmente bem balanceado, o comprimento da matriz pode ser reduzido para permitir uma menor queda de pressão enquanto mantém uma boa distribuição do fluxo. A partir da simulação realizada no Profilecad, a queda de pressão para seção transversal da Figura 4.37 é calculada em 4,4 kPa/mm para um fluxo de massa de 0,79 kg/h. Levando-se em consideração a regra prática sobre o comprimento do paralelo, onde o mesmo deve ser de 10 vezes o tamanho de sua abertura, teríamos um comprimento mínimo do paralelo de 80mm, e uma queda de pressão ao longo do paralelo estimada em 0,35MPa (51 psi). Considerando ainda que haja uma queda de pressão adicional através do adaptador e da seção de convergência, cujas dimensões serão definidas quando da construção da matriz, a queda de pressão total simulada posiciona-se na escala de grandeza dos valores observados para o perfil retangular e deve ser suficiente para uma operação estável da matriz, uma vez que esta pressão gerará a força motriz necessária para a saída do perfil.

O adaptador é necessário para fornecer uma transição da seção transversal circular do final da extrusora para o perfil aproximado, como o da Figura 4.39, da entrada da seção de convergência da matriz. A maneira mais simples de se alcançar tal transição é através de um canal de fluxo onde exista a combinação entre as duas geometrias de forma suave e gradual. Através do estudo destas geometrias, a distância mínima da transição entre estas foi definida em 37mm. Tal distância foi estimada baseando-se principalmente na experiência acumulada da confecção de matrizes mais simples, como a matriz de perfil retangular anteriormente utilizada neste trabalho. Da mesma forma, a seção de convergência da matriz foi inicialmente definida num comprimento em torno de 23mm.

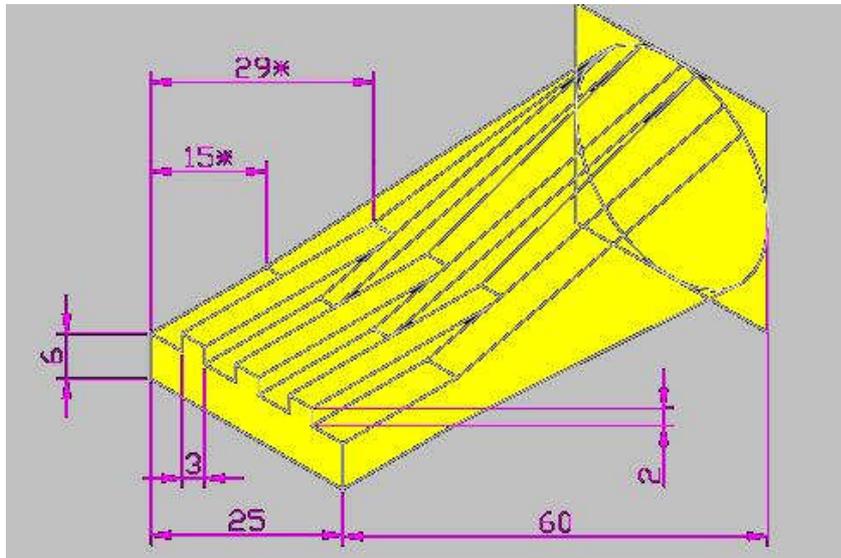


Figura 4.41 – Desenho simplificado de estudo para confecção da seção de convergência da matriz, retirando-se as abas laterais

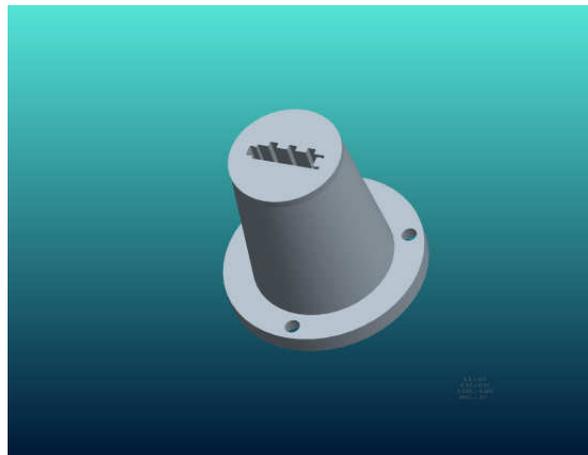


Figura 4.42 – Desenhos tridimensionais para confecção da seção de convergência da matriz

4.8 Confeção da Matriz de Geometria Complexa

Definidas as dimensões internas iniciais da matriz, procedeu-se a sua confecção. A geometria interna do adaptador, seção de convergência e paralelo foi usinada por eletroerosão a fio. A dimensão externa dos 60mm iniciais, os quais acomodam internamente o adaptador e a seção de convergência, foi feita em um único diâmetro, de forma a ser recoberta com uma resistência elétrica no formato de coleira. Ainda, um termopar foi adaptado nesta região. Todo o comprimento do paralelo foi recoberto por uma câmara de formato retangular, a qual contém dutos para circulação de água para refrigeração. Duas entradas e duas saídas de água foram adaptadas para permitir a sua circulação, além de um pequeno furo para inserção de um termopar que permita o controle da temperatura nesta seção. O aspecto final é mostrado na Figura 4.43.

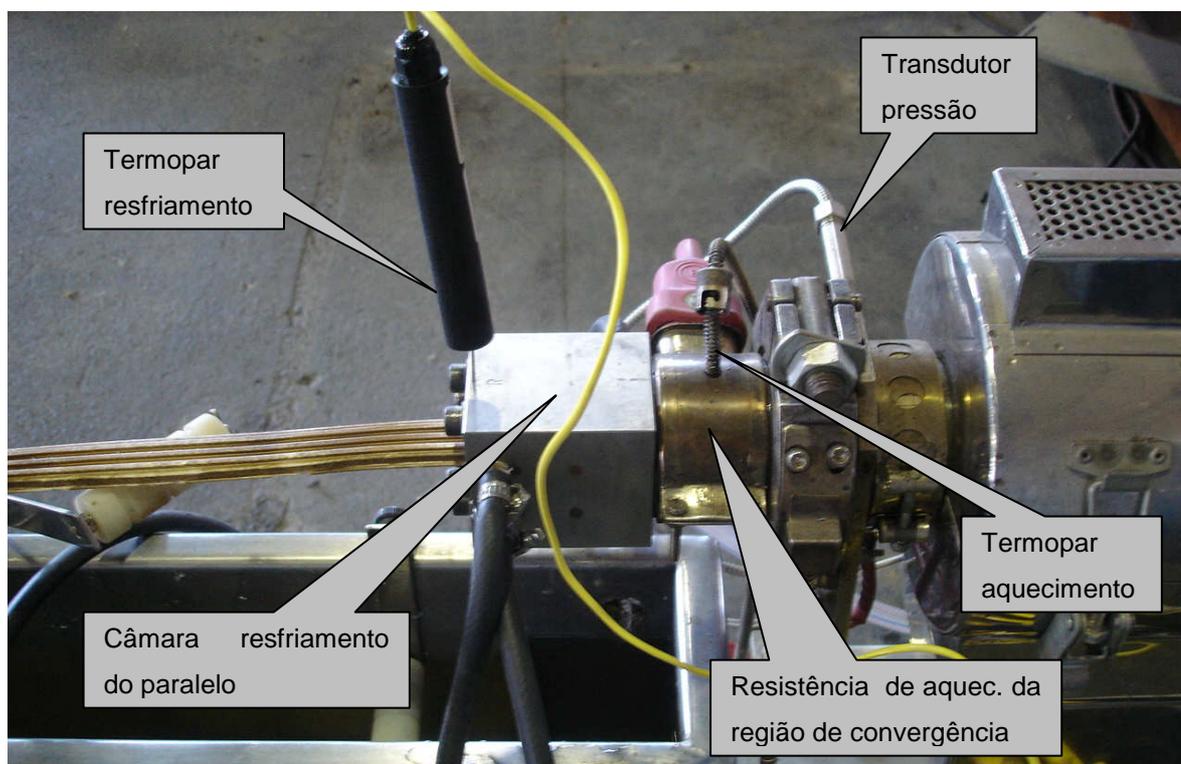


Figura 4.43 – Posicionamento dos acessórios da matriz

4.9 Extrusão Através da Matriz de Geometria Complexa

Uma vez concluída sua confecção, a matriz foi conectada à mesma extrusora anteriormente utilizada para obtenção dos perfis retangulares (LGMT, rosca simples $\varnothing 25\text{mm}$ e L/D 25), com um perfil de temperaturas ao longo da rosca variando entre 165°C e 185°C e 160°C na seção aquecida da matriz. Nestas condições, mesmo após diversas tentativas de ajuste, apenas as duas formulações com lubrificante W40ML e W80ML puderam ser extrudadas, a uma produtividade linear média de $1,5\text{m/h}$ para ambos. Assim como já ocorrera com as formulações com compatibilizante e sem lubrificante W40M e W80M na extrusão dos perfis retangulares, nos testes com a nova matriz as formulações W40 e W80 (composições apenas com PEAD e farinha de madeira) também não puderam ser extrudadas devido à pressão na entrada da matriz superar o limite de segurança da extrusora. A Figura 4.44 mostra uma fotografia do perfil em extrusão.



Figura 4.44 – Perfil em processo de extrusão

O controle da temperatura na seção de resfriamento da matriz, ou seja, ao longo de toda extensão de seu paralelo, mostrou ser de fundamental importância para o desempenho do processo de extrusão e para a obtenção de perfis de boa qualidade. Devido ao fato da matriz possuir, em sua seção transversal, diferentes dimensões e conseqüentemente diferentes tensões e

taxas de cisalhamento, e tendo como ponto crítico anteriormente discutido as abas do encaixe do lado fêmea na lateral do perfil, a chamada “janela de processamento” encontrada foi ainda mais estreita que a observada na extrusão do perfil de seção retangular e tendo como parâmetro de controle desta janela a temperatura da seção de resfriamento. As Tabelas 4.13 e 4.14 resumem as variáveis de controle junto à avaliação qualitativa do perfil extrudado. Todas as demais variáveis de ajuste de máquina, como temperaturas e velocidade da rosca, permaneceram fixas. Uma amostra do perfil extrudado é mostrada na Figura 4.45.



Figura 4.45 – Aspecto do perfil extrudado

Tabela 4.13 – Variáveis de controle na extrusão dos perfis com uso da matriz de geometria complexa para a formulação W40ML

Temperatura no paralelo (°C)	Pressão na matriz (psi)	Avaliação qualitativa do perfil extrudado
< 104	170	Interrupção por excesso de pressão
104	160	Perfil em boa condição
106	152	Perfil em boa condição
108	144	Perfil em boa condição
110	134	Perfil em boa condição
112	130	Perfil em boa condição
> 112	< 40	Inchamento do perfil

A comparação das pressões observadas para as duas formulações estão em concordância ao observado em suas propriedades reológicas, nas quais comparando-se como único fator de influência o tamanho médio de partícula da

madeira, as formulações com maiores partículas apresentaram maiores valores de viscosidade. No caso da extrusão, as menores pressões (a uma mesma temperatura de resfriamento) da formulação menos viscosa W80ML permitiram uma janela de processamento 4°C maior que a formulação W40ML. No outro extremo, as duas formulações apresentaram inchamento do perfil quando o resfriamento da matriz era ajustado acima de 112°C.

Tabela 4.14 – Variáveis de controle na extrusão dos perfis com uso da matriz de geometria complexa para a formulação W80ML

Temperatura no paralelo (°C)	Pressão na matriz (psi)	Avaliação qualitativa do perfil extrudado
< 100	170	Interrupção por excesso de pressão
104	150	Perfil em boa condição
106	141	Perfil em boa condição
108	135	Perfil em boa condição
110	128	Perfil em boa condição
112	122	Perfil em boa condição
> 112	< 40	Inchamento do perfil

A queda de pressão acentuada observada quando o perfil extrudado apresenta inchamento decorre do fato anteriormente discutido da característica deste inchamento, também mostrado em simulação, aonde por insuficiente resfriamento da matriz o compósito chega ao final do paralelo ainda fundido no centro da seção transversal do perfil, permitindo a formação de um canal central de fluxo que pressiona internamente a parede resfriada formando, primeiramente, um inchamento uniforme da seção transversal e logo em seguida é observada a bolha característica deste inchamento, como na Figura 4.24. Neste momento, a saída do perfil é paralisada e o material continua fluido pelo canal central de fluxo formado, vazando disformemente, como apresentado na Figura 4.46, ao romper a parede resfriada da bolha e provocando a queda de pressão na entrada da matriz, uma vez que o material passa a fluir livremente ao longo de todo o comprimento desta.



Figura 4.46 – Aspectos do perfil extrudado com rompimento na superfície

Os dados de simulação no Profilecad previram uma queda de pressão ao longo de todo o comprimento de 140mm da matriz estimado 0,62MPa ou 89 psi. Tal diferença pode encontrar diversos fatores de influência possíveis, dentre eles imprecisas condições de contorno inseridas na simulação ou condições reológicas locais não previstas. No entanto, no propósito único de projeto da matriz, os dados de pressão reais e de simulação podem ser considerados em boa concordância.

4.10 Discussão Geral dos Resultados

As caracterizações reológicas determinadas no decorrer deste estudo mostraram que a velocidade do escorregamento na parede determinada a partir do método de Mooney é fortemente afetada pela presença do lubrificante e reduzida quando há a presença do compatibilizante. Também, o aumento da viscosidade devido à presença do compatibilizante, quando não há lubrificante na formulação, torna o processo de extrusão dos perfis inviável nas condições e

equipamentos utilizados nesta pesquisa. Ensaio de reometria de torque e de reometria capilar em matriz do tipo *slit die* puderam ser diretamente correlacionados com o desempenho do processo de extrusão dos perfis, onde todas as formulações que apresentaram valores de torque e pressão acima de um determinado patamar não puderam ser extrudadas em perfis devido à pressão excessiva na matriz de extrusão.

Devido a dificuldades experimentais encontradas nos métodos de reometria capilar e placas paralelas, quando na presença de cargas de grande tamanho médio de partículas ou em sistemas altamente carregados, uma abordagem sistemática para coleta de dados reológicos a partir de um reômetro de torque foi avaliada, desenvolvida a partir do trabalho de Bousmina et al onde um modelo matemático é empregado para obtenção da viscosidade e taxa de cisalhamento, e conseqüentemente de parâmetros da Lei das Potências a partir destes dados. Nesta avaliação, experimentos foram conduzidos utilizando-se de quatro tipos de polímeros puros e compósitos de PEAD com farinha de madeira, carbonato de cálcio e talco, todos com 40% em peso de carga. Os experimentos mostraram um significativo aumento de temperatura devido à dissipação viscosa em altas velocidades de rotação. Para obtenção das curvas de viscosidade pela taxa de cisalhamento as medições de torque lidas no reômetro foram corrigidas para a redução do torque devido à dissipação viscosa. Os resultados do reômetro de torque foram observados como em excelente concordância com as medidas de reometria capilar e de placas paralelas para os polímeros puros. Para os compósitos, os resultados das reometrias de torque e capilar virtualmente coincidem, mas as viscosidades são menores que aquelas medidas pelo instrumento de placas paralelas, indicando que a regra de Cox-Merz é inválida neste caso. Embora existam algumas limitações em altas taxas de cisalhamento, devido à dissipação viscosa, a avaliação deste método para compósitos com cargas celulósicas forneceu uma prova e uma metodologia para a utilidade prática do reômetro de torque para medições de viscosidades.

De posse dos parâmetros reológicos do modelo da Lei das Potências obtidos no método de reometria de torque, as formulações estudadas foram modeladas matematicamente e inseridas num software de simulação

bidimensional por elementos finitos, o qual forneceu resultados importantes para o projeto completo de uma matriz de extrusão de perfis de geometria complexa. Os resultados da simulação foram coerentes aos dados reais obtidos durante os testes de processamento nesta matriz, comprovando a viabilidade da técnica da reometria de torque.

Em relação ao processamento dos perfis em extrusora rosca simples, utilizando-se de matrizes dotadas de resfriamento na região do paralelo, foi verificado que a queda de pressão ao longo da matriz, assim como nos ensaios reológicos, é fortemente influenciada pela presença do lubrificante e aumenta na presença do compatibilizante à base de anidrido maleico. O resfriamento da matriz foi necessário para a produção de perfis com boa aparência e em um processo estável. O aumento na viscosidade dos compósitos devido à presença de PEBDL modificado com anidrido maleico como compatibilizante tornou impossível o processo de extrusão de perfis quando um lubrificante interno não está presente na formulação. Entretanto, embora o lubrificante seja bastante efetivo em facilitar o processo de extrusão este também prejudicou a rigidez e resistência à flexão dos perfis extrudados. Simulações de fluxo por elementos finitos forneceram informações importantes de mudanças de temperatura entre o interior e a superfície dos perfis com mudanças na velocidade do fluxo a qual resulta na formação de inchamentos em forma de bolhas na superfície durante o processo de extrusão.

5 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que uma combinação adequada de fatores como formulação, propriedades reológicas e condições de processamento são necessários para a produção de perfis em WPC com alta produtividade e boas propriedades de uso final. A correta formulação do compósito é determinada pela sua aplicação, e o conhecimento dos fatores de influência de cada componente nas propriedades reológicas torna-se essencial para o sucesso de sua processabilidade, produtividade e qualidade do produto obtido.

A ferramenta de simulação computacional em duas dimensões foi demonstrada como sendo de grande utilidade no projeto de matrizes para perfis, auxiliando no processo de sua confecção onde se almeja o balanceamento do fluxo de material fundido no interior da matriz. No entanto, a precisão dos resultados da simulação é fortemente dependente dos parâmetros reológicos do material a serem inseridos no software, de forma que estes devem mensurados de maneira precisa. Para tanto, foi demonstrado que o comportamento reológico das formulações de WPC estudadas obedece ao modelo de Lei das Potências.

O modelo matemático para obtenção dos parâmetros da Lei das Potências a partir de dados coletados em um reômetro de torque, desenvolvido por Bousmina et al, foi avaliado como viável para aplicação em compósitos WPC, sendo no presente trabalho proposto um procedimento completo para obtenção dos parâmetros da Lei das Potências através deste modelo, levando-se em consideração as correções necessárias devido ao aumento de temperatura provocado pela dissipação viscosa do compósito sob cisalhamento no interior do reômetro de torque. Tal procedimento é apresentado como solução às dificuldades experimentais encontradas na caracterização reológica por outros métodos de reometria quando na presença de cargas de grande tamanho médio de partículas ou em sistemas altamente carregados.

A extrusão de perfis em WPC foi caracterizada por uma janela de processamento bastante estreita e fortemente influenciada pelas condições de formulação do compósito e parâmetros de processo. A adequação das condições de resfriamento na matriz é um fator decisivo na janela de

processamento específica de cada matriz, para a manutenção de uma produtividade razoável sem o comprometimento das propriedades de uso final dos perfis.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo detalhado da dependência da janela de processamento com as condições de refrigeração da matriz;
- Utilização de bombas de engrenagens (*gear pumps*) para aumentar a pressão de saída na matriz;
- Correlação das medidas realizadas na reometria de torque com reometria on-line durante a extrusão;
- Avaliação do uso de resinas com diferentes índices de fluidez como matriz e também a utilização, em conjunto com o compatibilizante, de outros tipos de lubrificantes;
- Estudo dos efeitos de espumação (*foaming*) nas propriedades reológicas e mecânicas de compósitos WPC;
- Avaliação dos parâmetros reológicos obtidos pela reometria de torque em simulação de processos de injeção.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 “Aproveitamento de Resíduos da Indústria da Madeira”. Revista da Madeira, Lettech Editora e Gráfica, Ano 12, No. 69, Fevereiro 2003.
- 2 McCRUM, N.G; BUCKLEY, C.P.; BUCKNALL, C.B., “Principles of Polymer Engineering”, Oxford University Press, New York, 1997.
- 3 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J., “Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres”, Progress in Polymer Science, 24, p.221-274, 1999.
- 4 HRISTOV, V.; TAKÁCS, E.; VLACHOPOULOS J., “Surface Tearing and Wall Slip Phenomena in Extrusion of Highly Filled HDPE/Wood Flour Composites”, Polymer Engineering and Science, 46, p.1204-1214, 2006.
- 5 KLYOSOV, A.A., “Wood-Plastic Composites”, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2007.
- 6 MCGRAW, D.F.; SMITH, P.M., “Opportunities for Woodfiber-Plastic Composites in the U.S. Recreational Bridge Market”, Forest Products Journal, 57, p.76-83, 2007.
- 7 RAJ , R.G.; KOKTA, B.V.; DANEALT C., “A Comparative Study on the Effect of Aging on Mechanical Properties of LLDPE-Glass Fiber, Mica, and Wood Fiber Composites”, Journal of Applied Polymer Science, 40, p.645-655, 1990.
- 8 HRISTOV, V.N.; LACH, R.; GRELLMANN W., “Impact Fracture Behavior of Modified Polypropylene/Wood Fiber Composites”, Polymer Testing, 23, p.581-589, 2004.

- 9 HRISTOV, V.N.; KRUMOVA, M.; VASILEVA St.; MICHLER G.H., "Modified Polypropylene Wood Flour Composites. II. Fracture, Deformation, and Mechanical Properties", Journal of Applied Polymer Science, 92, p.1286-1292, 2004.
- 10 DEALY, J.; WISSBURN, K.F., "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- 11 MACOSKO, C.W., "Rheology – Principles, Measurements and Applications", VCH, Weinheim, NY, 1994.
- 12 BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A., "Reologia de Polímeros Fundidos", EdUFSCar, São Carlos, 2005, p.124.
- 13 CARREAU, P.J.; de KEE, D.C.R.; CHHABRA, R.P., "Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications, Hanser/Gardner, Cincinnati, OH, 1997.
- 14 MOONEY, M., "Explicit Formulas for Slip and Fluidity", Journal of Rheology, 2, p.211-222, 1931.
- 15 MANRICH, S.; "Processamento de Termoplásticos", 1ª ed., Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2005.
- 16 CHARLTON, J.Z., "Profile Extrusion of Highly Filled Cellulose-Polyethylene Composites", Dissertação de Mestrado, McMaster University, 2001.
- 17 SUNDARARAJAKUMAR, R.R.; KOCH, D.L., "Structure and Properties of Sheared Fiber Suspensions with Mechanical Contacts", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 73, p.205-239, 1997.

- 18 EINSTEIN, A., "A New Determination of Molecular Dimensions", *Annalen der Physik*, 19, p.289-306, 1906.
- 19 KRIEGER, I.M., "Rheology of Monodisperse Lattices", *Advances in Colloid Interface Science*, 3, p.111-136, 1972.
- 20 MOONEY, M., "The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles", *Journal of Colloid Science*, 6, p.162-170, 1951.
- 21 MARON, S.H.; PIERCE, P.E., "Application of Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Suspensions of Spherical Particles", *Journal of Colloid Science*, 11, p.80-95, 1956.
- 22 MAITI, S.N.; SUBBARAO, R.; IBRAHIM M.N., "Effect of Wood Fibers on the Rheological Properties of i-PP/Wood Fiber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 91, p.644-650, 2004.
- 23 MAITI, S.N.; HASSAN, M.R., "Melt Rheological Properties of Polypropylene-Wood Flour Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 37, p.2019-2032, 1989.
- 24 CHARLTON, Z.; VLACHOPOULOS, J.; SUWANDA D., "Profile Extrusion of Highly Filled Recycled HDPE", *Proceedings of SPE Annual Technical Conference (ANTEC)*, Orlando, FL, May 7-11, 2000.
- 25 LI, H.; LAW, S.; SAIN M., "Process Rheology and Mechanical Property Correlationship of Wood Flour-Polypropylene Composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23, p.1153-1158, 2004.
- 26 LI, T.Q.; WOLCOTT, M.P., "A Rheology Study of HDPE-Maple Composites", *Proceedings of the Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Forest Products Society, Madison, 199, 2003.

- 27 CORREA, C.A.; RAZZINO, C.A.; HAGE Jr, E.; VLACHOPOULOS, J., "Processing-Property Correlations in Extruded WPC Profiles", Proceedings of Progress in Wood & Fibre Plastic Composites, Toronto, 2006.
- 28 LI, T.Q.; WOLCOTT, M.P., "Rheology of HDPE-Wood Composites. I. Steady State Shear and Extensional Flow", Composites: Part A, 35, p.303-311, 2004.
- 29 LI, T.Q.; WOLCOTT, M.P., "Rheology of Wood Plastics Melt. Part 1. Capillary Rheometry of HDPE Filled with Maple", Polymer Engineering and Science, 45, p.549-559, 2005.
- 30 MONGRUEL, A.; CLOITRE M., "Shear Viscosity of Suspensions of Aligned non-Brownian Fibres", Rheologica Acta, 38, p.451-457, 1999.
- 31 ALLENDE, M.; KALYON, D.M., "Assessment of Particle-Migration Effects in Pressure-Driven Viscometric Flows", Journal of Rheology, 44, p.79-90, 2000.
- 32 SHULER, S.F.; BINDING, D.M.; PIPES, R.B., "Rheological Behavior of Two- and Three-Phase Fiber Suspensions", Polymer Composites, 15, p.427-435, 1994.
- 33 VAXMAN, A.; NARKIS, M.; SIEGMANN, A.; KENIG S., "Fibre Orientation and Rheology in Short Fibre Reinforced Thermoplastics", Journal of Materials Science Letters, 7, p.25-30, 1988.
- 34 BAYRAM, G.; YILMAZER Ü.; ORBEY N., "Linear Viscoelastic Properties of Polymeric Suspensions", SPE Antec'99 Conference Proceedings, p.1260-1264, 1999.

- 35 SOLTANI, F.; YILMAZER, Ü., "Slip Velocity and Slip Layer Thickness in Flow of Concentrated Suspensions", *Journal of Applied Polymer Science*, 70, p. 515-522, 1998.
- 36 MARCOVICH, N.E.; REBOREDO, M.M.; KENNY, J.; ARANGUREN, M.I., "Rheology of Particle Suspensions in Viscoelastic Media: Wood Flour-Polypropylene Melt", *Rheologica Acta*, 43, p.293-303, 2004.
- 37 GOODRICH, J.E.; PORTER, R.S., "A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer Data", *Polymer Engineering and Science*, 7, p.45-51, 1967.
- 38 BLYLER, L.L.; DAANE, J.H., "An Analysis of Brabender Torque Rheometer Data", *Polymer Engineering and Science*, 7, p.178-181, 1967.
- 39 LEE, G.C.N.; PURDON, J.R., "Brabender Viscometry. I. Conversion of Brabender Curves to Instron Flow Curves", *Polymer Engineering and Science*, 9, p.360-364, 1969.
- 40 MARQUEZ, A.; QUIJANO, J.; GAULIM, M., "A Calibration Technique to Evaluate the Power-Law Parameters of Polymer Melts Using a Torque-Rheometer", *Polymer Engineering and Science*, 36, p.2556-2563, 1996.
- 41 MALLETT J.G.; SOBERANIS, R.R., "Evaluation of Rheological Properties of Non-Newtonian Fluids in Internal Mixers: an Alternative Method Based on the Power Law Model", *Polymer Engineering and Science*, 38, p.1436-1442, 1998.
- 42 CHENG, B.; ZHOU, C.; YU, W.; SUN, X. "Evaluation of Rheological Parameters of Polymer Melts in Torque Rheometers" *Polymer Testing*, 20, p.811-818, 2001.

- 43 BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J.B., "Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data", *Journal of Rheology*, 43, p.415-433, 1999.
- 44 VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R.; TOFFOLI, S.M., "Effect of Filling Factor on the Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer", *Journal of Polymer Engineering*, 24, p.409-433, 2004.
- 45 XU, X.; HILMAS, G.E., "The Rheological Behavior of Ceramic/Polymer Mixtures for Coextrusion Processing", *Journal of Materials Science*, 42, p.1381-1387, 2007.
- 46 BERGMANN, I.; WIPPLINGER, K. ; ECKMANN, R.; PUTZ, R., "Influence of Wood Quality on the WPC-Extrusion Process and Product Properties", *Wood Kplus*, Austria, 2008.
- 47 NISKA, K.O.; SAIN, M., "Wood-Polymer Composites", CRC Press, Washington, 2008.
- 48 RAZZINO, C.A., "Influência de Modificações Interfaciais nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Farinha de Madeira", *Dissertação de Mestrado*, UFSCar, 2004.
- 49 CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; HAGE Jr, E., "Compósitos Termoplásticos com Madeira", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, p.154-165, 2003.
- 50 SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON; R.E., "Agro-Fiber Thermoplastic Composites, Paper and Composites from Agro-Based Resources", Eds. Rowell, R.M, Young, R.A. e Rowell, J.K., p.377-401, Lewis Publishers, 1997.

- 51 SANADI, A. R., "Natural Fiber–Thermoplastic Composites: A Review", Proceedings of the Natural Polymers and Composites IV, p.409-415, Águas de São Pedro, SP, 2002.
- 52 MARKOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M. M., "Some Aspects Related to the Processing of Natural Fibre-Polymer Composites", Proceedings of the Natural Polymers and Composites IV, p.416-421, Águas de São Pedro, SP, 2002.
- 53 GASSAN, J.; BLEDZKI, A.K., "The Influence of Fiber-Surface Treatment on the Mechanical Properties of Jute-Polypropylene Composites", Composites: Part A, 28, p.1001-1005, 1997.
- 54 KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; MATUANA, L.M., "Surface Modification and Adhesion Mechanisms in Woodfiber-Polypropylene Composites", Journal of Materials Science, 34, p.6189-6199, 1999.
- 55 STARK, N. M., "Wood-Fiber Derived from Scrap Pallets Used in Polypropylene Composites", Forest Products Journal, 49, 1999.
- 56 MATUANA, L.M.; BALATINECZ, J.J.; SODHI, R.N.S.; PARK, C.B., "Surface Characterization of Esterified Cellulosic Fibers by XPS and FTIR Spectroscopy", Wood Science and Technology, 35, p.191-201, 2001.
- 57 LAI S.; YEH F.; WANG, Y.; CHAN H.; SHEN H., "Comparative Study of Maleated Polyolefins as Compatibilizers for Polyethylene/Wood Flour Composites", Journal of Applied Polymer Science, 87, p.487-496, 2003.
- 58 KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K., "Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites", Composites: Part A, 35, p. 357-362, 2004.

- 59 LI, T.; NING, Y., "Mechanical Properties of Wood Flour/HDPE/Ionomer Composites", *Composites: Part A*, 38, p.1-12, 2007.
- 60 CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L., "Woodflour as Reinforcement of Polypropylene", *Materials Research*, 5, p.405-409, 2002.
- 61 KARMAKER, A.C; YOUNGQUIST, J.A., "Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 62, p.1147-1151, 1996.
- 62 JIANG, L.; WOLCOTT M.P.; ZHANG, J.; ENGLUND, K., "Flexural Properties of Surface Reinforced Wood/Plastic Deck Board", *Polymer Engineering and Science*, 47, p.281-288, 2007.
- 63 STARK, N.M.; BERGER, M.J., "Effect of Particle Size on Properties of Wood-Flour Reinforced Composites", *Proceedings of the Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, Wisconsin, USA, p.134-143, 1997.
- 64 MASSON, T.J., "Desenvolvimento e Reciclagem do Polipropileno Modificado pela Presença de Cargas Híbridas", *Tese de Doutorado*, Universidade Mackenzie, São Paulo, SP, 1998.
- 65 MACHADO, A.; STUART, K., "A Comparison of Process Configuration for Compounding Wood-Plastics Composites", *Proceedings of the Wood-Plastic Conference*, Baltimore, USA, p. 73-85, 2000.
- 66 KOZIEY, B.L.; VLACHOPOULOS, J., "Profile Die Design by Pressure Balancing and Cross-Flow Minimization", *Profilecad® Technical Information Package*, Ver. 2, Polydynamics Inc, 1997.

- 67 LEVY, S., "The Technology of Plastics Profile Tooling", *Advances in Polymer Technology*, 1:1, p.8 – 53, 1981.
- 68 CORREA, C.A., "Compósitos Termoplásticos com Resíduo de Madeira: Simulação de Processos, Otimização de Ferramental e Correlação de Propriedades em Perfis Extrudados e Componentes Moldados por Injeção", *Relatório Científico de Auxílio Regular à Pesquisa - Processo FAPESP 2006/02478-1*, 2009.
- 69 KOZIEY, B.L.; VLACHOPOULOS, J.; VLCEK, J.; SVABIK, J., "Profile Die Design by Pressure Balancing and Cross-Flow Minimization", *Antec'96 Proceedings, SPE, Indianapolis*, p.247-252, 1996.
- 70 LEVY, S., "Extrusion Die Design for Thermoplastic Materials Comparison of Extrusion Ease with PVC Materials", *Advances in Polymer Technology*, 1:4, p.24 – 31, 1981.
- 71 LEVY, S., "Plastics Extrusion Technology Handbook", *Industrial Press Inc., NY*, 1981.
- 72 MICHAELI, W., "Extrusion Dies for Plastics and Rubber: Design & Engineering Computations", 2nd Edition, *Hanser Publishers, NY*, 1992.
- 73 AZAIEZ, J.; GUENETTE, R.; AIT-KADI, A., "Investigation of the Abrupt Contraction Flow of Fiber Suspensions in Polymeric Fluids", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 73, p.289-316, 1997.
- 74 KARAGIANNIS, A.; HRYMAK, A. N.; VLACHOPOULOS, J., "Three-Dimensional Non-Isothermal Extrusion Flows", *Rheologica Acta*, 28, p.121-133, 1989.

75 RAUWENDAAL, C., "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, 1994.

76 Polycad 2-D 3.0 User's Reference Manual, Polydynamics Inc., Hamilton-ON, Canada, 2001.

77 DINIZ, A.E.; MARCONDES, F.C.; COPPINI, N.L., "Tecnologia da Usinagem dos Materiais", Artliber, São Paulo, 2002.

78 MEROZ, R.; CUENDET, M., "As Estampas: a Eletroerosão – os Moldes", Hemus, São Paulo, 2004.

79 LAVER, T.C., "Extruded Synthetic Wood Composition and Method for Making Same", US Patent 5516472, 1996.

80 MULLER, J.J., WITTENBERG, R.A., "Process for Making a Wood-Thermoplastic Composite", US Patent 5851469, 1998.

81 NISHIBORI, S., "Synthetic Wood Meal, Method and Apparatus for Manufacturing the Same; Synthetic Wood Board Including the Synthetic Wood Meal, Method and Apparatus of Extrusion Molding Therefor", US Patent 5725939, 1998.

82 GOFORTH, B.D.; GOFORTH, C.L.; BROOKS, J.G., "System and Process for Making Synthetic Wood Products from Recycled Materials", US Patent 5096046, 1990.

83 GOETTLER, L. A.; SEZNA, J. A.; DIMAURO, P. J., "Short Fiber Reinforcement of Extruded Rubber Profiles", Rubber World, October, p.33-42, 1982.

- 84 DI, Y.; IANNACE, S.; NICOLAIS, L., "Thermal Behavior and Morphological and Rheological Properties of Polypropylene and Novel Elastomeric Ethylene Copolymer Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 86, p.3430-3439, 2002.
- 85 KIM, K.; WHITE, J.L.; SHIM, S.E.; CHOE, S., "Effects of Stearic Acid Coated Talc, CaCO₃, and Mixed Talc/CaCO₃ Particles on the Rheological Properties of Polypropylene Compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, 93, p.2105-2113, 2004.
- 86 LI, T.Q.; WOLCOTT, M.P., "Rheology of Wood Plastics Melt. Part 2. Effects of Lubricating Systems in HDPE/Maple Composites", *Polymer Engineering and Science*, 46, p.464-473, 2006.
- 87 HRISTOV, V.; VLACHOPOULOS, J., "A Study of Viscoelasticity and Extrudate Distortions of Wood Polymer Composites", *Rheologica Acta*, 46, p.773-783, 2007.
- 88 TANNER, R.I., "Engineering Rheology", Oxford, New York, 1985.

ANEXO A

Fundamentação Teórica – Polycad 2D

Equações de conservação

O software Polycad 2D, fabricado pela empresa canadense Polydynamics Inc. é utilizado para a solução de equações de conservação para fluxo em fluência não-isotérmico em regime permanente para um fluido incompressível em geometrias planares em 2D ou com eixo de simetria. Para fluxos planares em 2D, as equações de conservação de energia são:

$$\begin{aligned}\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} &= 0 \\ 0 &= -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \\ 0 &= -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \\ \rho C_p \left(V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) &= K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \tau_{xx} \frac{\partial V_x}{\partial x} + \tau_{yy} \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) + \tau_{xy} \frac{\partial V_y}{\partial y}\end{aligned}$$

Para um fluido Newtoniano generalizado, as componentes de tensão podem ser expressas como:

$$\begin{aligned}\tau_{xx} &= \eta(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}_{xx} \\ \tau_{yy} &= \eta(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}_{yy} \\ \tau_{xy} &= \eta(\dot{\gamma}, T) \dot{\gamma}_{xy}\end{aligned}$$

onde as taxas de deformação são::

$$\dot{\gamma}_{xx} = 2 \frac{\partial V_x}{\partial x}; \quad \dot{\gamma}_{yy} = 2 \frac{\partial V_y}{\partial y}; \quad \dot{\gamma}_{xy} = \frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x}$$

Para fluxos com eixo de simetria, as equações de conservação são:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r V_r) + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r}$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}$$

$$\rho C_p \left(V_r \frac{\partial T}{\partial r} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = K \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \tau_{rr} \frac{\partial V_r}{\partial r} + \tau_{\theta\theta} \frac{V_r}{r} + \tau_{zz} \frac{\partial V_z}{\partial z} + \tau_{rz} \left(\frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right)$$

onde as taxas de deformação são:

$$\dot{\gamma}_{rr} = 2 \frac{\partial V_r}{\partial r}; \quad \dot{\gamma}_{zz} = 2 \frac{\partial V_z}{\partial z}; \quad \dot{\gamma}_{rz} = \frac{\partial V_r}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial r}; \quad \dot{\gamma}_{\theta\theta} = 2 \frac{V_r}{r}$$

Os seguintes modelos de viscosidade podem ser utilizados:

Newtoniano: $\eta = m_0 e^{-b(T-T_0)}$

Lei das Potências: $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$, onde $m = m_0 e^{-b(T-T_0)}$

Carreau: $\eta = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$, onde $\eta_0 = m_0 e^{-b(T-T_0)}$, $\lambda = \lambda_0 e^{-b(T-T_0)}$

Log-polinomial: $\ln \eta = A_0 + A_1 \ln \dot{\gamma} + A_2 (\ln \dot{\gamma})^2 + A_3 (T - T_0) + A_4 (T - T_0)^2 + A_5 (T - T_0) \ln \dot{\gamma}$

Formulação de Elementos Finitos

Polycad 2-D utiliza o método de elementos finitos de Galerkin para resolver numericamente as equações de conservação para os componentes de velocidade, pressão e temperatura (variáveis primárias). São utilizadas as seguintes aproximações:

$$V_x = \sum_i N_i V_x^i; \quad V_y = \sum_i N_i V_y^i; \quad P = \sum_i N^P_i P^i; \quad T = \sum_i N_i T^i$$

onde V_x^i , V_y^i , P^i e T^i são variáveis nodais para o ponto nodal i , e N_i e N^P_i são as funções de interpolação correspondentes. As funções de interpolação são definidas sobre pequenas porções do domínio de solução, chamados elementos. Elementos triangulares de seis nós são utilizados pelo programa,

com interpolação quadrática para velocidade e temperatura e interpolação linear para pressão.

Quando as aproximações são substituídas nas equações governantes deverá haver um residual, isto é, as aproximações não satisfazem exatamente as equações governantes. O método de Galerkin requer que estes residuais desapareçam. Os residuais da quantidade de movimento são ponderados através das funções de interpolação de velocidade N_i , os residuais de continuidade são ponderados através das funções de interpolação de pressão N_i^p , e os residuais de energia através das funções de interpolação de temperatura N_i . Os residuais ponderados são integrados sobre o domínio de solução Ω e zerados, deste modo fornecendo um conjunto discreto de equações algébricas para a determinação da velocidade, pressão e temperatura nodais desconhecidas (V_x^i , V_y^i , P^i e T^i). Em formato vetorial nós temos:

$$\bar{R}(\bar{X}) = 0$$

onde R é o vetor dos residuais e X é o vetor das incógnitas.

O sistema algébrico de equações não-linear acima é solucionado utilizando um esquema quasi-Newton acelerado. Uma vez que uma solução convergente é obtida, o fluxo e os campos de temperatura podem ser visualizados através de vários gráficos de vetores, contornos e perfis. As “streamlines”, ou linhas paralelas ao fluxo, são obtidas pela utilização da definição de “streamfunction” ou função de fluxo Ψ a qual para fluxo planar é:

$$V_x = \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad V_y = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

Utilizando a equação de continuidade obtém-se:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x}$$

Esta equação é solucionada utilizando o método de elementos finitos com ponto de partida no campo de velocidades calculado (isto é, as variáveis primitivas V_x, V_y).

Viscoelasticidade

O número de Deborah é um parâmetro adimensional definido como a razão de um tempo característico de material (λ) por um tempo característico de processo (θ):

$$De = \frac{\lambda}{\theta}$$

Quando $De \rightarrow \infty$, o material se comportará como um sólido (elástico) enquanto para $De = 0$, o material se comportará como um fluido (viscoso). Para valores do número de Deborah entre os dois extremos, o material é denominado viscoelástico. Para o fluxo do polímero fundido através de um equipamento de processamento, uma escolha óbvia de um tempo característico de processo seria o inverso da taxa de cisalhamento na parede. Neste caso, têm-se:

$$De = \lambda \dot{\gamma}_w = Ws$$

Este segundo parâmetro adimensional é usualmente referido como número de Weissenberg (Ws).

A partir da teoria de equações constitutivas, verifica-se que uma boa escolha de um tempo característico de material para um polímero fundido submetido a um fluxo de cisalhamento em regime estacionário é:

$$\lambda = \frac{N_{1w}}{2\tau_w^2} \eta$$

onde N_{1w} é a primeira diferença de tensão normal na parede ($= (\tau_{11} - \tau_{22})_w$) e η é a viscosidade correspondente do polímero. Deste modo nós temos:

$$De = Ws = S_R = \frac{N_{1w}}{2\tau_w} = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_w}$$

onde τ_w é a tensão de cisalhamento na parede. Este terceiro grupo adimensional é conhecido como Quociente de Tensão (S_R).

As quantidades adimensionais acima são idênticas devido às escolhas feitas para os tempos característicos λ e θ . Esta é a definição mais comum para o número de Deborah. O grupo adimensional mais popular entre analistas numéricos envolvidos em simulações de problemas de viscoelasticidade é o número de Weissenberg. Em tais simulações, o tempo característico de material é escolhido como um dos tempos de relaxação incluído em uma equação constitutiva de viscoelasticidade. Entretanto, tal escolha é arbitrária; esta varia significativamente de modelo para modelo, e na literatura, cálculos viscoelásticos são relacionados por valores de número de Weissenberg variando do unitário a vários milhares.

No Polycad 2-D as equações de fluxo em fluência em regime permanente são resolvidas, e é bem conhecido que polímeros fundidos em regime permanente tornam-se instáveis (devido a fratura de fundido) quando o Quociente de Tensão atinge em torno de 10 unidades ou mais. Assim, com a correta escolha do tempo característico o resultado da simulação pode ser comparado aos dados experimentais sem ambiguidade.

Outra questão controversa é a escolha de uma equação constitutiva apropriada. Entre dúzias de “chamadas” equações constitutivas disponíveis na literatura, a maioria falha ao prever o comportamento do polímero fundido em fluxo elongacional, picos de pressão (stress overshoot) ou relaxação. Uma avaliação de vários modelos estabelecidos é disponibilizada em formato tabular por Tanner [88]. Aparenta-se que o modelo K-BZK é provavelmente a melhor escolha com a maior habilidade para ajustar dados de viscosidade em cisalhamento, tensão normal e viscosidade elongacional. Este modelo, entretanto, requer quantidades exorbitantes de tempo no computador para solucionar problemas relacionados ao processamento de polímeros. São necessários tempos computacionais da ordem de 100 horas um único cálculo

viscoelástico à altas taxas de cisalhamento e Quocientes de Tensão da ordem de 5.

No Polycad 2-D segue-se uma aproximação diferente. Em vez de utilizar-se qualquer equação de viscosidade não-newtoniana, introduzem-se apenas os parâmetros viscoelásticos que desempenham papel importante no fluxo em fluência em regime permanente. Tais parâmetros são: viscosidade sob cisalhamento, viscosidade elongacional e primeira diferença de tensões normais. A viscosidade elongacional é introduzida no formato:

$$\eta_e = E \dot{\epsilon}^{q-1}$$

onde E é a viscosidade elongacional à uma taxa elongacional de 1 s^{-1} , e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de estiramento.

As tensões normais são apresentadas na forma:

$$N_1 = A \tau_w^b$$

onde A e b são constantes. Esta aproximação assume que a resposta viscoelástica depende dos valores locais de viscosidade elongacional e da primeira diferença de tensões normais, e conseqüentemente não leva em consideração os efeitos da memória elástica. Embora este procedimento seja limitado a fluxos nos quais a direção predominante possa ser identificada sem ambigüidade, este aplica-se em uma grande variedade de problemas em processamento de polímeros. Podem ser encontradas dificuldades de convergência numérica em altos valores de Quociente de Tensão; entretanto, este método é quase sempre estável em condições de processamento encontradas na prática. De maneira geral, as previsões numéricas de simulação encontram-se em excelente acordo com os dados experimentais como por exemplo para inchamento do extrudado em matrizes longas, perdas de pressão na entrada e padrões de vórtices produzidos por contrações do fluxo.

Fluxos em Superfície Livre

Problemas de fluxo em superfícies e interfaces livres são de difícil solução devido à posição da superfície ou interface livre não ser conhecida a priori. O Polycad 2-D utiliza um procedimento iterativo para localizar a

superfície ou interface livre, utilizando a condição que a fronteira separando os dois fluidos imiscíveis deveria ser uma superfície de fluxo (stream surface), o que significa que nenhum fluido pode fluir através desta. Matematicamente, isto é escrito como:

$$\bar{n} \cdot \bar{V} = 0$$

onde \bar{n} é o vetor normal em direção ao lado de fora da superfície e V é a velocidade.

O método de elementos finitos é bastante atrativo para problemas de superfície livre devido à habilidade dos elementos em acomodar o formato do fluido fluindo livremente. O procedimento comum é assumir primeiro uma posição para a superfície livre e então solucionar as equações de conservação. Uma vez que o campo de velocidade seja encontrado, uma linha de fluxo pode ser construída para a superfície ou interface livre com o auxílio da equação que define uma linha de fluxo:

$$\frac{V_x}{dx} = \frac{V_y}{dy}$$

A integração desta equação pode ser realizada (no Polycad 2-D isto é executado numericamente pela aplicação da regra de Simpson) para localizar-se uma nova superfície $h(x)$, a qual é dada por:

$$h(x) = h_0 + \int_0^x \frac{V_y}{V_x} dx$$

onde h_0 é a posição y inicialmente assumida da superfície/interface livre e x é o comprimento na direção x .

As equações são então resolvidas uma vez mais para o novo domínio. As velocidades mais recentes são utilizadas para calcular uma nova superfície ou interface e o processo é repetido até que a mudança na posição da superfície livre seja menor que a tolerância especificada. Três a cinco iterações são normalmente suficientes para convergência se a superfície ou interface livre inicial é prudentemente escolhida.

O Polycad 2-D permite cálculos de mais de três camadas. Entretanto, apenas uma interface desconhecida pode ser determinada com cada conjunto

de iterações, isto é, todas as outras devem ser mantidas fixas, e este procedimento deve ser repetido para cada uma das interfaces.

ANEXO B

Estrutura da Madeira [3,5,47]

Introdução

A madeira é um material proveniente do tecido formado pelas plantas lenhosas com funções de sustentação mecânica. É um material orgânico, sólido, de composição complexa, onde predominam as fibras de celulose e hemicelulose unidas por lignina. Sua estrutura eficiente e anatomia a torna um material rígido, robusto, resistente e leve que pode executar eficientemente funções como o transporte de umidade que é crítico para a sobrevivência da árvore. O excelente desempenho deste material e seu baixo custo o tem feito um conveniente material estrutural durante milênios.

Do ponto de vista de compósitos poliméricos, a madeira é mais barata, rígida e resistente do que muitos polímeros sintéticos, tornando-a uma candidata para ser usada como carga ou reforçando tais polímeros. Entretanto, alguns dos mesmos comportamentos deste material como a absorção de umidade que tem uma função nobre em sua natureza pode tornar-se problemática em um material compósito. De qualquer maneira, para usar-se com eficiência a madeira como carga ou reforço em polímeros, a compreensão de tais comportamentos deste material torna-se imprescindível.

Composição Química

A madeira como substância em si é um compósito polimérico complexo e tridimensional, primariamente composto por celulose, hemicelulose e lignina. Estes três polímeros contendo hidroxilas são distribuídos através das paredes celulares da madeira, sendo a celulose o componente que menos varia em estrutura química dentre estes três componentes principais.

A celulose é um polissacarídeo, tendo uma estrutura polimérica linear cristalina altamente regular com um grau de cristalinidade tipicamente entre 60 e 90% composta de milhares de depósitos de glicose ligados covalentemente

numa estrutura “cabeça-cauda”, como mostrada na Figura B.1.a e B.1.b abaixo. É o principal componente que fornece a resistência e estabilidade estrutural da madeira.

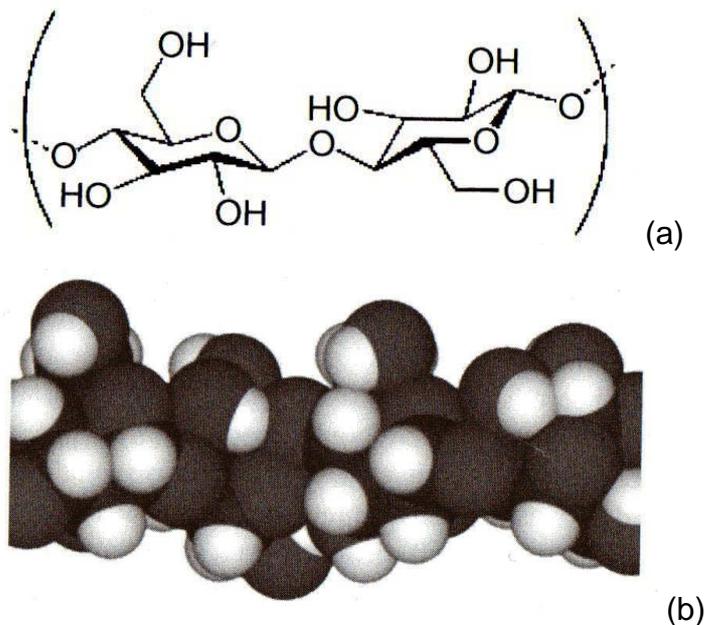


Figura B.1 – Estrutura química da celulose

A estrutura apresentada na Figura B.1.a mostra um bloco de duas moléculas de glicose na celulose que são repetidas milhares de vezes para criar uma cadeia completa de celulose. Feixes destas cadeias formam uma fibra de celulose. A estrutura mostrada na Figura B.1.b é um modelo tridimensional do mesmo bloco de duas moléculas de celulose [5].

A hemicelulose é também um polissacarídeo, formando cadeias ramificadas muito mais curtas em relação à celulose, consistidas por sacarídeos de anéis de carbono de cinco e seis átomos. Estas cadeias desempenham um papel de cargas amorfas macias, envolvendo regiões de celulose. Hemicelulose é um termo coletivo para um grande número de estruturas de heteropolissacarídeos de origem vegetal, formando paredes celulares vegetais junto com a celulose e contribuindo como um componente estrutural da madeira. Hemiceluloses incluem xilanos, arabinoxilanos, glucuroxilanos, glucomanas, galactomanas e xiloglucanas, entre outros.

Lignina é uma resina solidificada amorfa baseada em fenol propano, preenchendo os espaços entre as fibras de polissacarídeos. A lignina não é apenas um “concreto”, mas também uma estrutura química altamente elaborada, como apresentada na Figura B.2.a e B.2.b.

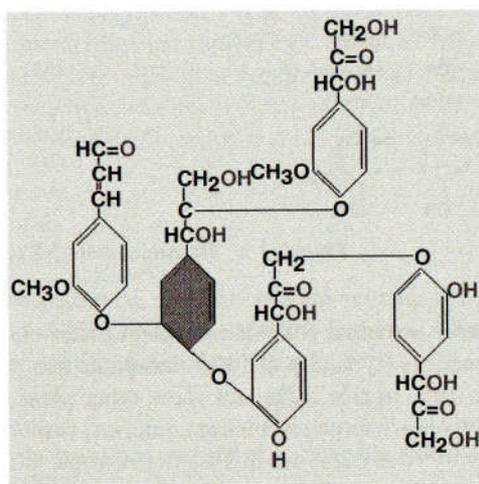
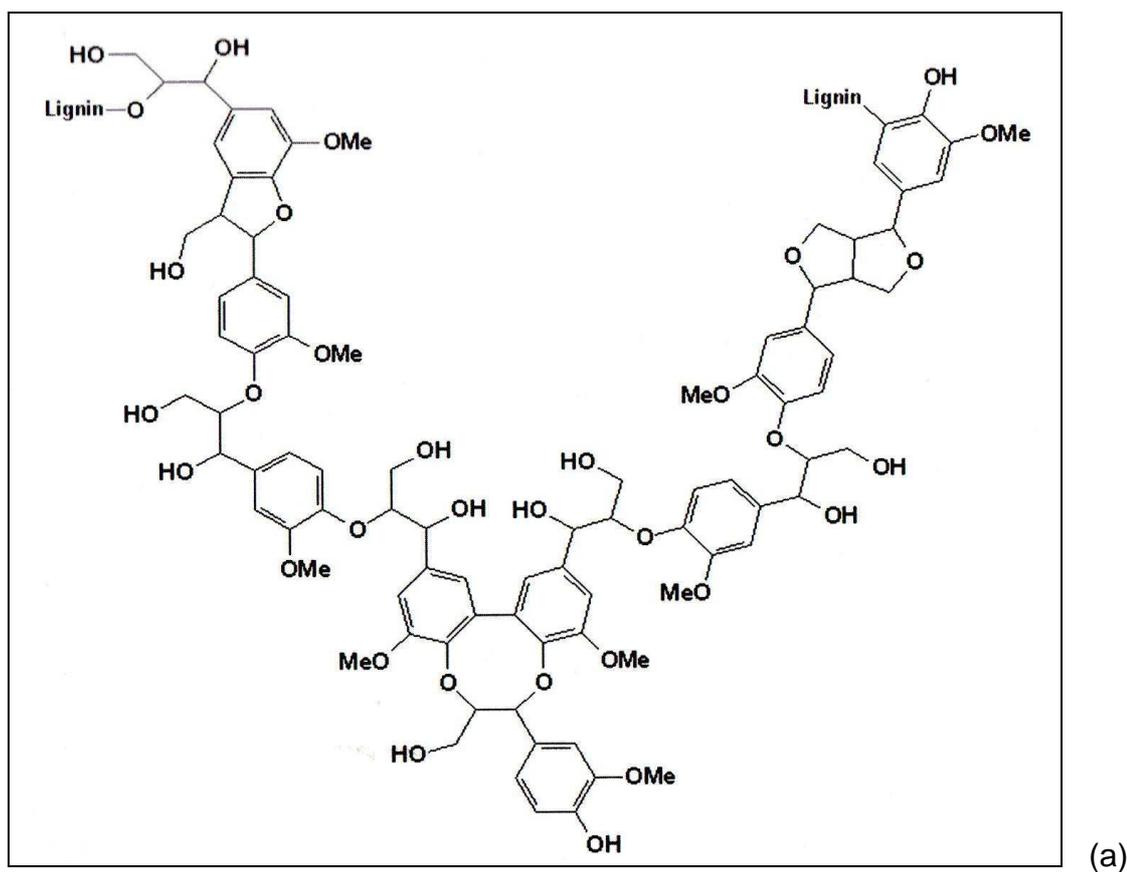


Figura B.2 – Duas possíveis apresentações (entre um número quase infinito destas) de estruturas da lignina

A lignina é um material altamente polimérico, possuindo ligações cruzadas e com estrutura altamente aromática. É considerada como sendo amplamente responsável pela resistência e durabilidade da madeira. De fato, as árvores se mantêm de pé devido ao fato da lignina suportar sua integridade. Além disto, a lignina dificulta o acesso de microorganismos à celulose da madeira. A lignina pode ser definida como o resíduo deixado após o material vegetal ser hidrolisado com ácidos fortes.

Além destes três componentes principais, materiais de origem vegetal contém componentes não estruturais como extrativos (tipicamente entre 4 e 10%), cinzas inorgânicas (entre 0,2 e 0,5% na madeira e acima de 19% em casca de arroz e em alguns outros tipos de materiais vegetais) e água. Exemplos de extrativos são terpenos (um tipo de hidrocarboneto isomérico), pinenos, taninos e compostos carbonílicos, entre outros. Estes contribuem para o cheiro da madeira, podendo difundir para a superfície da madeira durante a secagem e pode afetar a adesão, e alguns destes possuem propriedades antimicrobiais.

Anatomia da Madeira

Assim como a maioria dos materiais naturais, a anatomia da madeira é bastante complexa. A madeira é um material poroso, fibroso e anisotrópico, sendo dividida em duas grandes categorias: madeiras macias (*softwoods*) e madeiras duras (*hardwoods*). Tais categorias são verdadeiramente classificadas através de características botânicas e anatômicas e não propriamente relacionadas à dureza da madeira. Madeiras macias, ou gimnospermas, incluem espécies tais como os pinheiros (e outras coníferas), abeto, cedro e teixo. Madeiras duras, ou angiospermas, incluem espécies como o carvalho, bordo (ou *maple*), balsa e freixo, entre outras.

A madeira é primariamente composta de células ocas, alongadas e fusiformes, chamadas trácoides, traqueídeos ou fibras, que são arranjadas paralelamente umas às outras ao longo do tronco da árvore. O centro oco das fibras é chamado lúmen, que pode ser parcialmente ou completamente preenchido com depósitos, tais como resinas ou gomas, ou ainda aumentado

por células vizinhas chamadas tiloses. Estas fibras são firmemente unidas umas às outras formando o componente estrutural do tecido da madeira. O comprimento das fibras de madeira é variável, tendo como tamanho médio em torno de 1mm para as madeiras duras e 3 a 8mm para as madeiras macias. Os diâmetros destas fibras são tipicamente entre 15 e 45 μ m.

Razão de Aspecto

A razão de aspecto é definida como o quociente entre o comprimento da fibra e sua espessura. Para a farinha de madeira esta razão é frequentemente em torno de 3:1 a 4:1. Usualmente, fibras longas orientadas na direção do fluxo fazem com que o material compósito tenha propriedades mecânicas melhoradas, quando comparadas a um material compósito carregado com fibras curtas [5]. Em outras palavras, uma alta razão de aspecto conduz a melhores propriedades mecânicas sob flexão. Como resultado, em WPCs a fibra de celulose é o principal componente que suporta o esforço mecânico aplicado, e quanto mais as fibras estão orientadas em direção ao fluxo, maiores são as propriedades em flexão do material.

Mais especificamente, alguns WPCs são fabricados utilizando-se de farinha de madeira derivada de pinho, com uma razão de aspecto média de 4,0; outra madeira bastante empregada em WPC, o cedro, possui razão de aspecto num valor médio de 3,2 [5]. Já as fibras de madeira possuem razões de aspecto mais altas, em valores entre 10:1 à 25:1. Por exemplo, muitas fibras de madeira têm um comprimento de 3mm e largura de 0,2mm (razão de aspecto 15) ou um comprimento de 10mm e largura de 0,4mm (razão de aspecto 25).

Os processos de extrusão tipicamente resultam em um decréscimo do valor da razão de aspecto da fibra de celulose, ou seja, em seu encurtamento mantendo-se a mesma espessura da fibra. Por exemplo, o processamento de fibra de celulose do mesmo tipo da empregada em folhas de papel tipo sulfite junto com polipropileno em uma extrusora rosca dupla corrotante pode resultar em acréscimos da ordem de 50% nas frações de fibras curtas presentes no compósito.

Poliolefinas com Anidrido Maleico como Agente Compatibilizante para Reforços Lignocelulósicos em Matrizes de Poliolefinas

Poliolefinas funcionalizadas com MAH são comumente utilizadas para promover a adesão interfacial em compósitos com cargas celulósicas, atuando entre a matriz poliolefínica e a superfície do reforço lignocelulósico. Como exemplo ilustrativo, o grupo anidrido presente no polipropileno graftizado (enxertado) com anidrido maleico (PP-MAH), pode ligar-se covalentemente com o grupo hidroxila presente na superfície das cargas e/ou fibras celulósicas. O MAH que é convertido na forma de ácido pode interagir com superfície da fibra através de interações ácido-base, como apresentado na Figura B.3, aumentando a interação e a adesão interfacial, e consequentemente a transferência de tensão da matriz para carga [50].

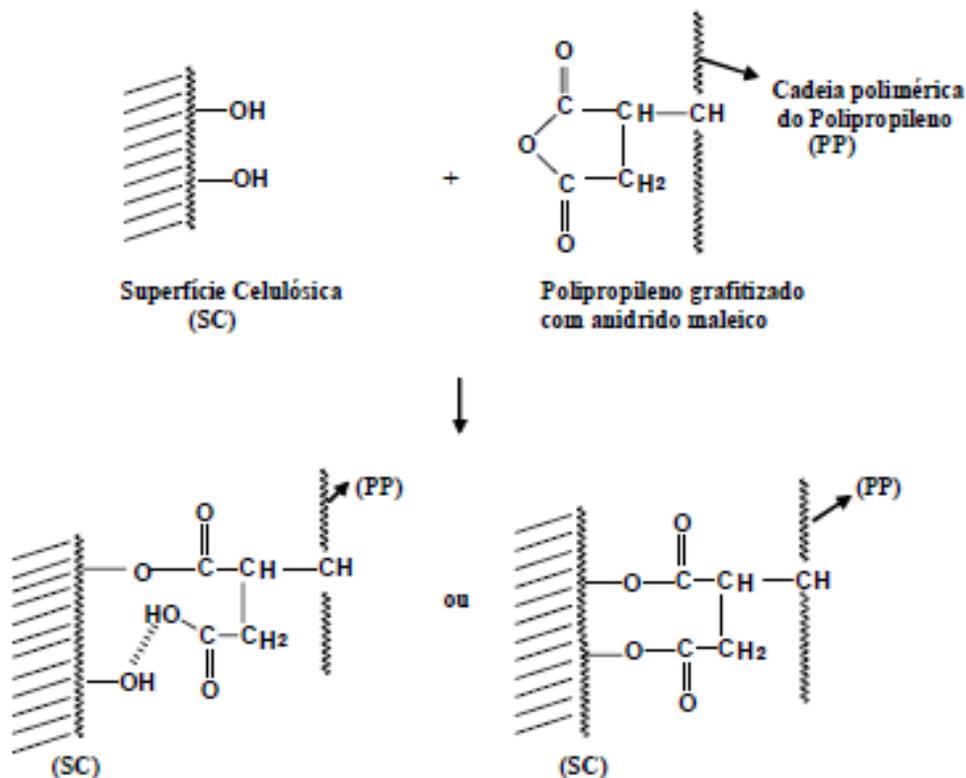


Figura B.3 – Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o PP-MAH