

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

DESENVOLVIMENTO DE UM *COLORÍMETRO IN-LINE* PARA O
MONITORAMENTO DA EXTRUSÃO DE POLÍMEROS

Letícia Sausen Hamester

São Carlos

2014

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

DESENVOLVIMENTO DE UM *COLORÍMETRO IN-LINE* PARA O
MONITORAMENTO DA EXTRUSÃO DE POLÍMEROS

Letícia Sausen Hamester

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2014

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

H215dc Hamester, Leticia Sausen.
Desenvolvimento de um *colorímetro in-line* para o monitoramento da extrusão de polímeros / Leticia Sausen Hamester. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
125 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Polímeros. 2. Monitoramento *in-line*. 3. Colorimetria. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais por tornarem a realização deste sonho possível e por todo o suporte que ofereceram para superar os obstáculos que surgiram ao longo do caminho. Sem o amor, fé e paciência de vocês e de meu irmão não seria possível chegar até aqui. Obrigada por acreditarem em mim quando eu mesma não acreditei que seria capaz.

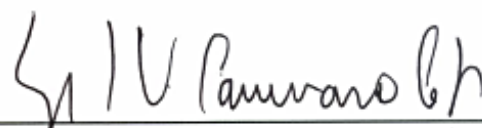
VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(2010)

BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
LETÍCIA SAUSEN HAMESTER
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE JANEIRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Luis Antonio Pinheiro
UEPG



Dr. Leonardo Bresciani Canto
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Sebastião V. Canevarolo, pela orientação, conselhos e discussões feitas e que tornaram possível este trabalho.

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

Ao Pablo, que além de colega de grupo foi um excelente parceiro de trabalho auxiliando nos trabalhos experimentais, compartilhando seu conhecimento e pela amizade.

Aos demais colegas de grupo, Adillys, Gabriel, Gianna, Thiago, Luciana e Carlos que contribuíram nessa jornada de uma forma ou de outra.

Ao Renato, que foi brevemente meu orientado de iniciação científica, pela ajuda e companhia nos trabalhos de laboratório.

Aos técnicos, Oswaldo e Alemão pelo auxílio na execução dos trabalhos experimentais.

À Pâmela que foi extremamente prestativa ao emprestar o espectrômetro.

Aos colegas e amigos do NRPP André, Talita, Beatriz, Ana.

Às amigas, Camila, Thaís, Michele, Petra, Aino e Nina.

Ao Fabian, Mariana, Érika, Aninha e meninos da Genau.

À Braskem, Southern Clay e Chemtura pela doação dos materiais.

À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

RESUMO

Este trabalho mostra o desenvolvimento, construção, validação e aplicação de um *Colorímetro in-line* para a quantificação em tempo real da cor do fluxo fundido durante o processamento do polímero na extrusora. Ele é constituído por um conjunto de quatro LEDs (*Light Emitting Diode*) nas cores vermelho (R), verde (G), azul (B) e branco (W) que iluminam de forma intermitente e sequencial o fluxo fundido sendo a intensidade da luz transmitida através do fundido quantificada por uma única fotocélula. Inicialmente o dispositivo foi validado em bancada, com o uso de fluxo de soluções aquosas coloridas e a seguir diretamente no processo de extrusão, com o uso de formulações de polímero tingido com corante ácido em concentrações conhecidas. O dispositivo mostrou-se capaz de quantificar com precisão e em tempo real a atenuação dos diferentes comprimentos de onda da luz emitida pelos diferentes LEDs, causada pela presença de grupos cromóforos presentes no fluxo fundido. Ele foi utilizado com sucesso no monitoramento em tempo real da degradação do polipropileno submetido a múltiplas extrusões. Esta foi comprovada através de medidas *off-line* das características reológicas e de absorção no espectro UV-visível do polipropileno multiprocessado. Também foi usado para a quantificação da cor formada durante a mistura no estado fundido para a formação de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita (PP/MMT). Através da análise dos parâmetros de tonalidade e luminosidade da cor foi possível acompanhar a oxidação dos íons de ferro presentes como impureza na estrutura da argila e assim determinar as melhores argilas na produção destes nanocompósitos.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF AN IN-LINE COLORIMETER TO MONITOR POLYMER EXTRUSION

This work shows the development, construction, validation and application of an *in-line Colorimeter* used for real time color quantification of the melted flow during polymer processing in the extruder. The device uses a set of four colored LED's, red (R), green (G), blue (B) and white (W), that intermittently and sequentially illuminate the melt flow with its intensity transmitted through the flow and quantified by a single photocell. At first the device was validated in bench using aqueous colored solutions and later in the extruder during processing, using known concentrations of the acid dye diluted in polymer. The device was able to quantify with precision and in real time the attenuation of the different wavelengths emitted by each LED, caused by the presence of chromophore groups in the melted flow. It was successful to use to monitor in real time the degradation of polypropylene submitted to multiple extrusions. Degradation was proven through off-line analyses of multiprocessed polypropylene via rheometry and spectroscopy absorption on UV-visible. It was also used to quantify color in the melted mixture of polypropylene/montmorillonite (PP/MMT) to obtain nanocomposites. Using hue and luminosity parameters of the color it was possible to follow oxidation of iron ions present as impurity in the clay structure, determining which clays were better suited to these nanocomposite production.

PUBLICAÇÕES

i) Anais de Congressos Internacionais

CANEVAROLO, S. V.; MUÑOZ, P. A. R.; HAMESTER, L. S.; SANTOS, A. M. C. **Real time optical methods to monitor the polymer melt flow during extrusion.** In: 28th International Conference of the Polymer Processing Society, 2012, Pattaya. Proceedings of the Polymer Processing Society 28th Annual Meeting ~ PPS-28 ~ December 11-15, Pattaya (Thailand), 2012.

ii) Artigos Internacionais

HAMESTER, L. S.; MUÑOZ, P. A. R.; CANEVAROLO, S. V. **In-line Colorimetry by Transmittance for Quantification of Polypropylene Degradation under Multiple Extrusions,** Polymer Testing. Artigo submetido em 21 de janeiro de 2014.

SUMÁRIO

	Pág
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 CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Monitoramento In-Line de Processos.....	5
3.1.1 Colorimetria.....	11
3.1.2 Turbidimetria	23
3.2 Processamento de Polímeros Termoplásticos	25
3.2.1 Degradação termomecânica-oxidativa de polímeros na extrusão.....	34
3.2.2 Nanocompósitos de PP/MMT.....	36
3.2.3 Operação de extrusora em sistema fechado.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Materiais	43
4.2 Sistema de Detecção	43
4.2.1 Matriz	45
4.2.2 Fonte Luminosa	45
4.2.3 Fotocélula.....	47
4.2.4 Condicionador de Sinais	48
4.2.5 Placas de aquisição de dados.....	49
4.2.6 Software	49
4.3 Validação do Colorímetro.....	57

4.3.1 Validação em Bancada	57
4.3.2 Validação <i>in situ</i> na extrusora.....	59
4.4 Reprocessamento de Polipropileno	60
4.5 Preparação de nanocompósitos de Polipropileno e montmorilonita	61
4.6 Processamento em sistema fechado.....	62
4.7 Ensaios de espectrometria no Infravermelho	68
4.8 Ensaios reológicos.....	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 Validação e Calibração do Colorímetro	71
5.1.1 Validação em Bancada	71
5.1.2 Validação <i>in situ</i> na extrusora.....	78
5.2 Reprocessamento de Polipropileno	81
5.2.1 Comportamento reológico	85
5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho FTIR	88
5.2.3 Comportamento da absorção na região do UV-Visível.....	90
5.3 Processamento em Sistema Fechado.....	92
5.3.1 Processamento em sistema fechado com ciclagem termomecânica.....	94
6 CONCLUSÕES	103
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXO A.....	115
ANEXO B.....	117
APÊNDICE A.....	119
APÊNDICE B.....	121
APÊNDICE C.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Efeito do passo do elemento de condução no material durante o fluxo	31
Tabela 3.2 Efeito da largura dos discos dos elementos de malaxagem no transporte e cisalhamento.....	32
Tabela 4.1 Dados de volume específico obtidos através de análise de PVT para a amostra de PP puro.	5966
Tabela 5.1 Valores de RGB, CIE-Lab e HSB das cores apresentadas na Figura 5.3, para soluções aquosas do corante ácido amarelo bem diluído.....	74
Tabela 5.2 Valores de RGB, CIE-Lab e HSB para as amostras de PP extrudadas múltiplas vezes.....	83
Tabela 5.3 Nomenclatura das amostras de nanocompósitos.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Representação dos tipos de medidas que podem ser realizadas	6
Figura 3.2 Relação de técnicas que podem ser utilizadas in-line para análise de processos em tempo real de polímeros	8
Figura 3.3 Espectro de ondas eletromagnéticas	12
Figura 3.4 Exemplos de grupos cromóforos responsáveis pela cor	13
Figura 3.5 Espaço aditivo RGB que, através da adição de duas das cores primárias vermelho (R), verde (G) e azul (B) pode gerar cores secundárias	16
Figura 3.6 Função de cores correspondentes do observador padrão estabelecidas em 1931 pela CIE para o sistema de cores do RGB	17
Figura 3.7 Espaço CIEXYZ 1931 representado no plano xy	18
Figura 3.8 Modelo tridimensional do espaço CIE-Lab	19
Figura 3.9 Representação do plano de tons saturados e exemplos de escala de saturação e brilho que compõem o modelo do espaço 3D HSB/HSL	20
Figura 3.10 Transformação do espaço RGB em HSB coordenadas polares	21
Figura 3.11 Espalhamento de luz por um obstáculo	24
Figura 3.12 Turbidez causada por partículas de TiO ₂ suspensas em água e turbidez prevista pela teoria de Mie	24
Figura 3.13 Representação esquemática de uma extrusora dupla rosca corrotante intercalada modular	27
Figura 3.14 Representação da direção de rotação das roscas corrotantes e contrarrotantes	28
Figura 3.15 Classificação de EDRs quanto à separação entre as roscas	28
Figura 3.16 Aumento de pressão local gerada pelo uso de elemento de rosca de passo esquerdo	30
Figura 3.17 Elementos de malaxagem com ângulos defasados entre discos em: A=30°; B=45°; C=60° e D=90°	33
Figura 3.18 Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias	38
Figura 3.19 Variação do espaço entre camadas de silicato devido à presença de cátions de sais orgânicos quaternários de amônio	38

Figura 3.20 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido	40
Figura 4.1 Representação esquemática da matriz tipo fenda e do sistema óptico de quantificação da cor do fluxo fundido	44
Figura 4.2 Foto da matriz tipo fenda montada com o sistema de fixação das janelas de vidro	45
Figura 4.3 Bandas de emissão (em absorbância normalizada) dos LEDs coloridos utilizados para construção do Colorímetro <i>in-line</i>	46
Figura 4.4 Desenho esquemático da fotocélula LDR	47
Figura 4.5 Variação linear da resistência elétrica de uma fotocélula LDR com a luz incidente.....	48
Figura 4.6 Interface do programa desenvolvido em LabView para controle do Colorímetro.....	50
Figura 4.7 Detalhe do diagrama de blocos para a sincronização da alimentação de cada um dos LEDs	52
Figura 4.8 Caixa de cálculos do programa mostrando a sintaxe das fórmulas utilizadas para cálculo das transmissões de cada LED	55
Figura 4.9 Caixa de cálculos com a sintaxe para as equações de RGB	56
Figura 4.10 Foto da matriz de bancada utilizada para validação do Colorímetro <i>in-line</i>	57
Figura 4.11 Fórmula química do corante ácido amarelo 49.....	58
Figura 4.12 Representação do sistema de detecção utilizado em bancada para validação do Colorímetro <i>in-line</i>	58
Figura 4.13 Esquema ilustrando a metodologia utilizada para o reprocessamento na extrusão.....	61
Figura 4.14 Representação da válvula para fechar a saída da extrusora.....	62
Figura 4.15 Região da saída da extrusora mostrando, da esquerda para a direita o bloco circular com canal cônico, matriz tipo fenda.....	62
Figura 4.16 Representação dos diferentes perfis de rosca e posicionamento dos elementos de malaxagem.....	64
Figura 4.17 Gráfico de PVT para PP homopolímero	65
Figura 4.18 Preenchimento do barril da extrusora para diferentes quantidades de polipropileno à 200°C	66

Figura 5.1 Espectros no UV-Visível obtidos para diluições de solução aquosas de corante ácido amarelo.....	71
Figura 5.2 Absorções medidas com o Colorímetro <i>in-line</i> em bancada para diferentes concentrações de solução aquosa de ácido amarelo.....	72
Figura 5.3 Cores formada a partir de algumas concentrações de ácido amarelo diluído em água.....	74
Figura 5.4 Resposta do Colorímetro <i>in-line</i> (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido azul	75
Figura 5.5 Resposta do Colorímetro <i>in-line</i> (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido verde.....	76
Figura 5.6 Resposta do Colorímetro <i>in-line</i> (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido vermelho	77
Figura 5.7 Cores obtidas por Colorimetria <i>in-line</i> para as soluções aquosas dos corantes ácidos azul, verde e vermelho	77
Figura 5.8 Absorção na cor azul medida em tempo real através do Colorímetro <i>in-line</i> durante a extrusão de polipropileno com corante ácido amarelo	79
Figura 5.9 Curva de calibração com o valores médios de absorção no azul como uma função da concentração de corante ácido amarelo em polipropileno	80
Figura 5.10 Absorção média medida em tempo real pelo Colorímetro <i>in-line</i> em cada cor, como indicada, do polipropileno reprocessado	82
Figura 5.11 Escala de cores percebidas pelo Colorímetro <i>in-line</i> durante as múltiplas extrusões de PP.....	83
Figura 5.12 Índice de branqueamento calculado segundo a fórmula derivada da norma ASTM E-313-10	85
Figura 5.13 Viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento obtidas em um reômetro de placas paralelas para polipropileno multiprocessado.....	86
Figura 5.14 Viscosidade recíproca aparente como uma função da taxa de cisalhamento para o polipropileno puro	87
Figura 5.15 Curva de viscosidade Newtoniana η_0 , obtida por reometria, do polipropileno após multiprocessamento comparadas com a sua absorção da cor azul, obtida por colorimetria <i>in-line</i>	88
Figura 5.16 Espectros de absorção no infravermelho para o polipropileno puro e multiprocessados	89
Figura 5.17 Duas regiões do espectro de FTIR, típicas da presença de carbonilas (c.a 1640nm) e de grupos metila (c.a 1160 nm), obtido para filmes de polipropileno com 1mm de espessura.....	90

Figura 5.18 Banda de absorção na região do espectro UV-Vis do polipropileno puro e após múltiplas extrusões	91
Figura 5.19 Análise em tempo real por colorimetria <i>in-line</i> e turbidez durante a preparação dos másters de nanocompósitos de PP/MMT	93
Figura 5.20 Absorção da cor azul medida durante a descarga de diferentes formulações de nanocompósitos após sua ciclagem termomecânica no perfil de rosca condutivo CON.....	95
Figura 5.21 Absorção da cor azul durante a descarga após a ciclagem termomecânica das formulações de nanocompósitos de PP/MMT15 com compatibilizante (PP-g-MA), em diferentes perfis de rosca	97
Figura 5.22 Turbidez e absorção média em todas as cores para todas as formulações de nanoargilas e perfis de rosca utilizados	98
Figura 5.23 Cores das formulações de nanocompósitos PP/MMT obtidas após a ciclagem termomecânica na extrusora	99
Figura 5.24 Localização angular da tonalidade (parâmetro H do sistema HSB) das formulações de nanocompósitos PP/MMT obtidas com a nanoargila MMT 15 e com compatibilizante nos diferentes perfis de rosca	100

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A - Absorbância

a - eixo de coordenadas de cor entre verde e vermelho

B - Azul (blue)

b - eixo de coordenadas de cor entre azul e amarelo

c - concentração

CIE - Comissão Internacional de Iluminação

CIE-Lab - Modelo de cores CIE 1976 L*a*b

CIEXYZ - Modelo de cores baseado nos eixos X, Y e Z

CON - Perfil de rosca condutivo

DTR - Distribuição de tempos de residência

EDR - Extrusora dupla rosca

EMR - Extrusora monorrosca

G - Verde (green)

HDPE - Polietileno de Alta Densidade

HSB - Modelo de cor baseado em tonalidade (hue), saturação (saturation) e luminosidade (brightness)

I - Intensidade do feixe luminoso

I_a - Intensidade absorvida

I_e - Intensidade espalhada

I_o - Intensidade inicial

I_t - Intensidade transmitida

KB45 - Perfil de rosca com elemento de malaxagem 45°

KB45d - Perfil de rosca com elemento de malaxagem 45° deslocado

KB90 - Perfil de rosca com elemento de malaxagem 90°

KJ - Kilojoule

L - Luminosidade

L/D - Razão entre comprimento e diâmetro

LALLS - Espalhamento de luz laser de baixo ângulo

LDR - fotocélula resistiva

LED - diodo de emissão de luz

MIR - Infravermelho médio

MMT - Montmorilonita

NIR - Infravermelho próximo

nm - nanometros

PA6 - Poliamida 6

PE-g-Ma - Polietileno grafitizado com anidrido maleico

PP - Polipropileno

PP-g-Ma - Polipropileno grafitizado com anidrido maleico

PPMMT 15s - Nanocompósito de PP com montmorilonita 15 com compatibilizante

PPMMT 15s - Nanocompósito de PP com montmorilonita 15 sem compatibilizante

PPMMT 20c - Nanocompósito de PP com montmorilonita 20 com compatibilizante

PPMMT 20s - Nanocompósito de PP com montmorilonita 20 sem compatibilizante

PPMMT Na⁺ - Nanocompósito de PP com montmorilonita sódica

PS - Poliestireno

PVC - Policloreto de vinila

PVT - Pressão, volume e temperatura

R - Vermelho (red)

RAMAN -

RGB - Modelo de cores baseado nas três cores primárias vermelho, verde e azul

RGB_{blue} - Valor na escala RGB associada à T_{blue}

RGB_{green} - Valor na escala RGB associada à T_{green}

RGB_{red} - Valor na escala RGB associada à T_{red}

rpm - rotações por minuto

T - Transmitância

T_{blue} - transmitância no azul

T_{green} - transmitância no verde

T_{red} - transmitância no vermelho

UV - Ultravioleta

UV-Vis - Ultravioleta e visível

V - Voltagem instantânea

VLBB - Voltagem da linha de base no azul

VLBG - Voltagem da linha de base no verde

VLBR - Voltagem da linha de base no vermelho

VLEDBluei - Voltagem instantânea no azul

VLEDGreeni - Voltagem instantânea no verde

VLEDRedi - Voltagem instantânea no vermelho

VLEDWhitei - Voltagem instantânea no branco

V_n - Voltagem normalizada

V_o - Voltagem da linha de base

V_s - Voltagem de saturação

WI - Índice de branqueamento

x - cromaticidade na coordenada X

y - cromaticidade na coordenada Y

YI - Índice de amarelecimento

z - cromaticidade na coordenada Z

ϵ - Coeficiente de extinção molar

1 INTRODUÇÃO

Atualmente os desafios relacionados a processamento de polímeros e produção de compósitos não se limitam apenas à estudos de estrutura, modificações químicas e propriedades, mas estendem-se à construção à criação de equipamentos mais eficientes que possibilitem a caracterização dos materiais durante sua produção. As análises em tempo real durante o processamento de polímeros são relatadas na literatura como uma forma de se obter informações sobre as propriedades e características dos materiais obtidos de forma rápida, precisa e evitando etapas de preparação de amostras, proporcionando informações a respeito da real estabilidade e qualidade de um processo durante a sua execução. A incorporação destas análises em tempo real oferece grandes vantagens sobre análises convencionais *off-line* permitindo que ações sejam tomadas assim que problemas acusados pela caracterização do material durante o processamento surjam, tornando a indústria mais eficiente, produtiva e competitiva.

O polipropileno é o polímero mais utilizado devido à combinação de baixo custo, propriedades e fácil processamento, sendo aplicado em diversas áreas da indústria e, por isso, ainda é alvo de muitos estudos buscando modificações que possam trazer benefícios para aplicações. Estudos de degradação de PP e de obtenção de nanocompósitos utilizando-o como matriz são beneficiados com a utilização de técnicas de análises em tempo real que podem vir a substituir outras técnicas *off-line* de alto custo e que muitas vezes não refletem o real estado do material enquanto ainda está sendo produzido.

Dessa forma, seguindo a progressão de estudos de nosso grupo de pesquisa, este trabalho busca desenvolver, validar e aplicar um novo dispositivo para análise em tempo real do processo de extrusão através de *colorimetria in-line*, utilizando para isso um sistema composto de quatro LEDs coloridos e uma fotocélula para detecção da redução de intensidade dos feixes de luz transmitidos através do fluxo fundido. A validação e aplicação do equipamento

foram bem sucedidas, permitindo acompanhar e quantificar em uma fotocélula a formação de cores no processo de extrusão através da atenuação dos feixes de luz emitidos sobre as amostras, causada pela presença de grupos cromóforos no fluxo de material fundido. O equipamento validado foi aplicado para estudar a formação de cor em polipropileno submetido a múltiplos processamentos, sendo a degradação percebida comprovada por análises *off-line*, e também para quantificar a coloração formada durante o processamento de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita. A utilização de diferentes sistemas de medidas de cor, além do RGB, com a visualização de outros aspectos da cor do material como luminosidade, tonalidade e saturação, possibilitou a verificação da oxidação de íons de ferro presentes na estrutura das argilas utilizadas e o seu efeito sobre a coloração final do produto.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Desenvolver, construir, validar e aplicar um *Colorímetro in-line* para a quantificação em tempo real da formação de cor do fluxo fundido durante o processo de extrusão. Validar o equipamento e a metodologia de análise em bancada e *in situ* na extrusão para quantificação da cor. Avaliar seu desempenho na caracterização em tempo real do grau de degradação de polipropileno quando submetido ao reprocessamento. Avaliar também seu desempenho na quantificação da cor *in situ*, durante a formação de nanocompósitos com polipropileno e nanoargilas de montmorilonita PP/MMT.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Monitoramento *In-Line* de Processos

Controle ou monitoramento de processos são os termos utilizados para descrever qualquer condição, natural ou artificial, pelo qual uma propriedade química ou física é monitorada e regulada durante a execução de um processo. Isto tem se sido cada vez mais importante para a indústria, tornando-se um ponto crítico para o desenvolvimento de processos mais flexíveis e complexos que operem dentro das condições desejadas com segurança e eficiência, enquanto satisfazem os requisitos ambientais e de qualidade dos produtos [1]. Portanto, as razões para a aplicação de controle de processos em qualquer planta industrial podem ser divididas em duas categorias básicas: primeiramente para melhorar, ou estabelecer, a gestão de informações relativas a um processo ou a um material produzido, segundo para aumentar a eficiência de uma planta, reduzindo a geração de resíduos [2].

A tecnologia analítica de processos diferencia as medidas de monitoramento de processos em: *in-line*, *on-line* e *off-line*. As medidas *in-line* são implementadas diretamente na linha de processamento e, embora exista a possibilidade de interferência do sensor no processo e da influência da pressão e da temperatura nos sensores, resulta análises com um atraso muito curto, ou inexistente na amostragem. As medidas *on-line* requerem uma corrente para amostragem que seja desviada do fluxo de processo e transferida para o sistema de medida, no entanto é possível ocorrer atrasos nas medidas devido à estocagem de material no desvio. Medidas *off-line* ainda são predominantes na indústria para análise de processos, no entanto apresentam grande atraso entre a ocorrência do defeito ou instabilidade do processo e sua detecção, assim, uma técnica *off-line* de controle de qualidade que pode ser de baixo custo, pode resultar em grandes prejuízos para a indústria devido ao atraso de resposta [3]. A Figura 3.1 mostra uma representação das formas de medida.

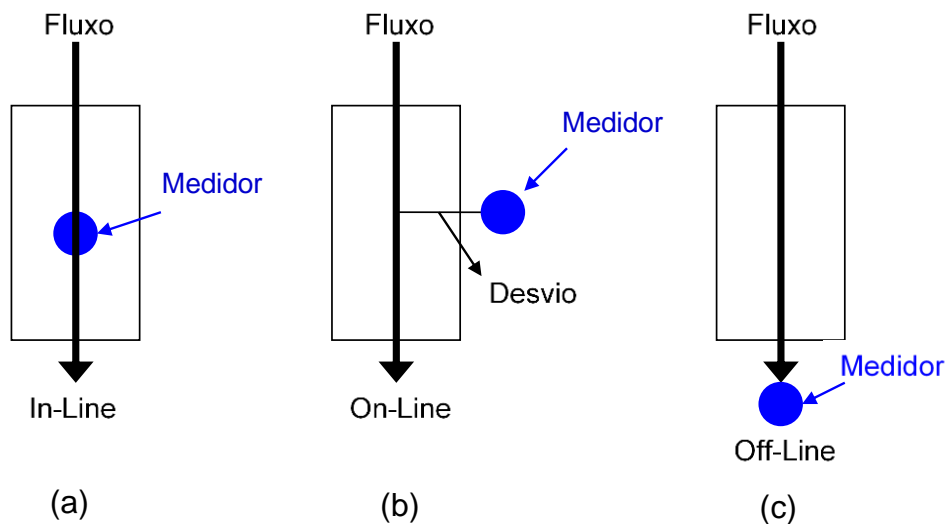


Figura 3.1 Representação dos tipos de medidas que podem ser realizadas. (a) *In-line*: a medida é realizada diretamente sem desvio na linha do fluxo. (b) *On-line*: parte do fluxo é desviado para amostragem. (c) *Off-line*: medida é realizada após a finalização do fluxo [4].

Dentre as formas que podem ser realizadas em processos, o monitoramento *in-line* mostra-se bastante atrativo e tem sido cada vez mais adotado pela indústria para prevenir e reduzir custos com o controle de qualidade dos processos. Como dito anteriormente, o atraso entre a amostragem e o resultado das análises feitas *in-line* é extremamente curto, portanto é possível considerar que essas análises são realizadas em tempo real, enquanto o processo está sendo realizado. A utilização de análises *in-line* em tempo real para monitoramento durante o processo pode fornecer informações importantes sobre a sua estabilidade incluindo desvios do padrão de qualidade entre lotes e dentro de um mesmo lote no momento em que o desvio ocorre, permitindo a intervenção do operador ou do sistema de automação para corrigi-los. A dependência de análises *off-line* limitam o conhecimento que se tem das propriedades de todo o material produzido à apenas poucas amostras que podem não representar o núcleo de algum problema ou desvio que tenha ocorrido durante o processo, além de levar mais tempo para que se tenha conhecimento disto. Até lá, pode ser que toneladas de materiais já tenham sido processadas e desperdiçadas [5]. Dessa forma é possível reduzir a variação

entre processos, prevenir defeitos em produtos, reduzir resíduos além de ter maior rendimento de produção, melhoria contínua e promoção do sistema de gestão *Lean Manufacturing*.

O monitoramento de processos em tempo real é realizado através do acompanhamento de uma ou mais variáveis do processo ao longo do tempo, sejam elas propriedades físicas ou químicas [1]. Para isso, vários tipos de sondas são instaladas em equipamentos, a fim de se obter uma resposta acerca de uma propriedade de interesse do material quando de sua passagem pelo sistema de detecção. O monitoramento em tempo real está presente em diversas áreas da indústria sejam de maior ou menor simplicidade como o monitoramento de condições de velocidade ou temperatura em que um processo ocorre, desde a síntese de um material até sua conformação em produto acabado. A utilização de técnicas mais refinadas pode revelar dados mais significativos sobre o polímero produzido ou processado, apontando propriedades que só poderiam ser conhecidas através da utilização de técnicas *off-line*. Dessa forma permite-se que atinja-se os reais objetivos de redução de tempo e de resíduos visados pelas análises em tempo real.

Na área de processamento de polímeros a utilização de análises em tempo real em equipamentos como injetoras e extrusoras tem sido cada vez maior. Como materiais poliméricos são dependentes de sua história térmica, que além da temperatura envolve as tensões as quais o material é submetido durante seu processo, análises realizadas *off-line* como reometria capilar não são capazes de reproduzir com fidelidade as propriedades do material que foi afetado por uma história térmica.

Análises em tempo real podem ser realizadas de maneira qualitativa ou quantitativa através de medidas de reologia [6], espectroscopias [5], atenuação de ultrassom [7], microscopias [8], espalhamento de luz [9] ou birrefringência [10], entre outras, utilizadas para acompanhar a evolução do processo permitindo um controle mais preciso do mesmo. A técnica utilizada ou tipo de detector utilizado dependerá do objetivo que se tem em vista ao utilizar a análise em tempo real, podendo ser relativo à reologia do material, degradação,

composição, entre outros [5]. Desta forma, dependendo do método ou do tipo de detector, as técnicas de monitoramento *in-line* podem mostrar informações sobre as propriedades e características do processamento de polímeros de uma maneira rápida e precisa. A Figura 3.2 mostra uma visão geral de técnicas que podem ser utilizadas para o monitoramento em tempo real de processamentos de polímeros. Algumas técnicas fazem parte da rotina de trabalho, como as medidas de pressão e temperatura, enquanto outras são mais rebuscadas e ainda estão sendo objeto de pesquisas para completo desenvolvimento.

Técnicas *In-line* para análise de Processamento de Polímeros

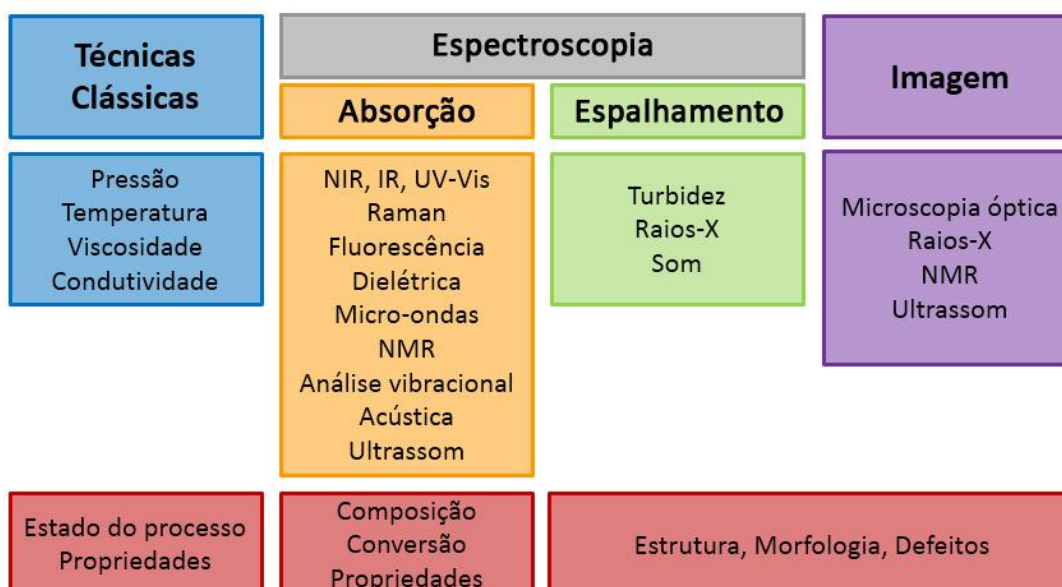


Figura 3.2 Relação de técnicas que podem ser utilizadas *in-line* para análise de processos em tempo real de polímeros [adaptado de 3].

Diversos trabalhos apresentam desenvolvimento de análises em tempo real acopladas diretamente à extrusora aplicados desde a determinações de tempo de residência à degradação de polímeros, extrusões reativas, dispersão de segunda fase em blendas, preparação de nanocompósitos, análise de morfologia entre outras.

Migler et al. [8] estudaram a deformação de gotas de segunda fase em blendas de HDPE/PS utilizando análises de microscopia e espalhamento de luz na saída em uma célula de fluxo localizada à saída de uma extrusora dupla

rosca. Gotas de até 1 μm puderam ser medidas através de micrografia. Em baixas taxas de cisalhamento, observaram as gotas de segunda fase deformadas em elipses, enquanto que sob altas taxas de cisalhamento, observaram a formação de fibrilas devido à segunda fase ter maior elasticidade que a matriz.

Coates et al. [5] fizeram medidas *on-line* de infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR), e *in-line* NIR e Raman para blendas imiscíveis de PEAD/PP durante a extrusão, variando composições. Comparando as técnicas espectroscópicas, verificaram que o infravermelho próximo demonstrou maior sensibilidade na avaliação da mudança da razão da blenda, para as condições experimentais.

Covas et al. [6] utilizaram um sistema de reometria capilar *on-line* para avaliação de desenvolvimento de morfologia em blendas à base de PA6/PEBD compatibilizadas com PE-g-MA, ao longo da extrusora, realizando análises em vários pontos localizados ao longo do barril da extrusora. As medidas *on-line* apresentaram resultados mais consistentes com as imagens obtidas por microscopia do que outras medidas realizadas *off-line*.

Villanueva et al. [7] estudaram o preparo de compósitos de PEBD com MMT e caulinita em extrusora dupla rosca utilizando análise de ondas de ultrassom de baixa energia como monitoramento *in-line* na saída da extrusora. A redução dos sinais de ultrassom transmitidos apresentou informações importantes quanto ao grau de dispersão e tamanho de sólidos agregados na matriz, embora as relações entre sinais medidos e morfologia sejam complexas.

Os trabalhos do nosso grupo de pesquisa envolvendo o monitoramento em tempo real iniciaram em 1998 com a construção de um detector óptico para acoplamento na saída da extrusora. Este detector, que ainda serve como modelo para os trabalhos atuais, era constituído por uma fonte de radiação visível e uma célula fotoelétrica, os dados obtidos eram coletados através do tempo por um software especialmente desenvolvido para a análise destes dados. O primeiro trabalho desenvolvido por Santos [11] tinha como objetivo criar uma ferramenta

que possibilitasse a determinação da curva de tempos de residência através do monitoramento óptico do extrudado, verificando a variação da intensidade luminosa do feixe incidido através do polímero pela adição de concentrados de cor como traçadores. O trabalho seguinte de Mélo [9, 12] aprimorou este detector com a construção de um novo cabeçote para a extrusora, permitindo o fácil acoplamento da fonte luminosa e do detector ao mesmo, realizando o monitoramento numa matriz do tipo fenda. Desenvolveu-se uma técnica para calibração do detector de turbidimetria e estudou-se o efeito das velocidades de alimentação e de rotação da rosca sobre as curvas de tempo de residência. Após estes trabalhos, Pinheiro estudou aplicações do monitoramento em tempo real em degradação de polietilenos [13] e em dispersão de segunda fase em blendas [14, 15]. A aplicação das análises de turbidimetria em tempo real nanocompósitos foram estudadas por Bertolino [16] correlacionando a turbidez do fluxo de polímero fundido com o grau de exfoliação das nanoargilas. Nesta mesma época foi introduzido o novo sistema de aquisição de dados através das placas da *National Instruments* e tratamento de dados através de programação no LabView. A partir dos trabalhos de turbidimetria, foram desenvolvidos outras linhas de pesquisa com análises em tempo real. Entre estes trabalhos Damiani [17] desenvolveu um detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS), utilizado posteriormente por Costa [18] para análise de blendas. No trabalho de Kignston [19] foi desenvolvido um dispositivo óptico para medida de birrefringência durante a extrusão de polímeros. Este mesmo equipamento foi utilizado por Santos [20] para estudar a orientação molecular da fase dispersa em blendas. Utilizando a técnica de turbidimetria, Reis [21, 22] estudou a correlação entre as medidas *in-line* de turbidez do processamento de nanocompósitos com o grau de exfoliação das nanoargilas e com as medidas *off-line* de colorimetria, verificando formação de coloração avermelhada nos nanocompósitos devido à oxidação de cátions Fe^{+3} presentes como impurezas na argila.

3.1.1 Colorimetria

Colorimetria é a ciência e tecnologia que descreve e quantifica a percepção das cores pelo homem. A interpretação das cores observadas pelo olho humano é altamente subjetiva e dependente da sensibilidade e estado do observador. As técnicas utilizadas em colorimetria consistem em medir as variações de cores provocadas pela inserção, ou alteração de concentração, de substâncias em um meio [23], eliminando os efeitos subjetivos do observador e estabelecendo, matematicamente, um padrão numérico comparativo.

A coloração de um material é resultado da percepção visual da combinação dos comprimentos de onda não absorvidos por uma substância sobre a qual um feixe de luz é incidido [23]. A cor de um objeto não é uma propriedade específica, e depende de como ocorre a interação da radiação eletromagnética incidente nesse material. Quando a luz propaga de um meio para o outro, interagindo com a matéria, sua intensidade é reduzida. Uma parte da radiação é refletida na interface entre os dois meios, outra pode ser transmitida através do material e outra parte é absorvida pelo mesmo. A expressão da atenuação que o feixe luminoso de intensidade I_o sofre ao interagir com a matéria é.

$$I_o = I_a + I_t + I_e \quad (3.1)$$

Onde I_a , I_t e I_r são, respectivamente as intensidades de feixes luminosos absorvidos, transmitido e espalhado. Materiais capazes de transmitir a luz com baixa absorção e reflexão, são transparentes, enquanto materiais opacos mostram-se impenetráveis à transmissão da luz, havendo somente reflexão ou absorção. A parte da radiação que é absorvida pelos materiais é o objeto de estudo da colorimetria e espectroscopia.

O espectro visível, correspondente à região onde comprimentos de onda visíveis ao olho humano, é apenas uma região dentro do espectro eletromagnético que compreende a distribuição energética de todas as ondas eletromagnéticas existentes, mostradas na Figura 3.3.

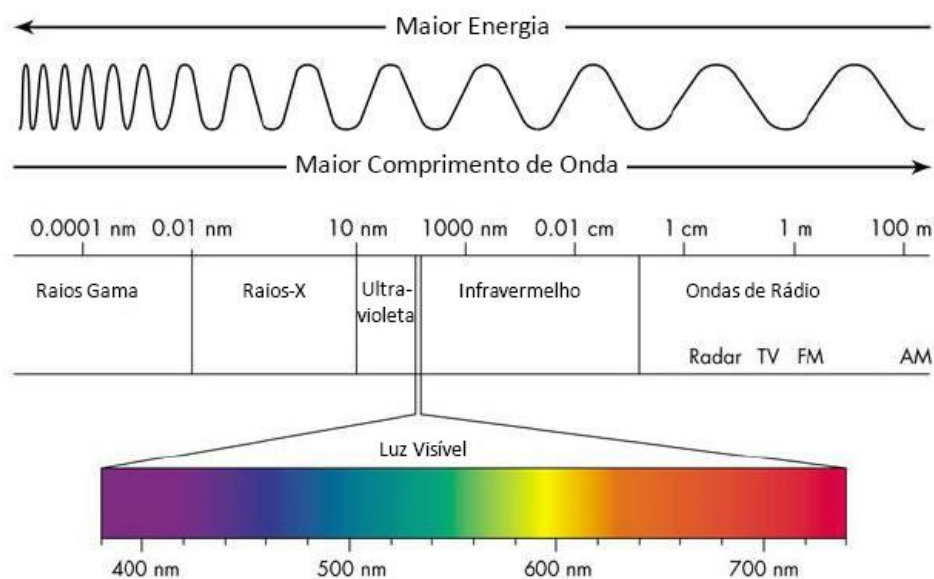


Figura 3.3 Espectro de ondas eletromagnéticas mostrando a região do visível [24].

Moléculas orgânicas apenas absorvem radiação eletromagnética que forneça a energia exata para realização de certos movimentos e transições necessários para aquela molécula específica, por isso dizemos que a absorção ocorre de maneira quantizada, em “pacotes” discretos de energia. Radiações absorvidas nas regiões de baixos comprimentos de onda, do ultravioleta ao visível, possuem energia suficiente para promover transições eletrônicas em moléculas orgânicas, variando de 595 a 299 kJ/mol para a região ultravioleta e de 299 a 149 kJ/mol para a região visível. Já comprimentos de onda maiores a partir do infravermelho, por possuírem menos energia, serão responsáveis por excitação vibracional (infravermelho) ou rotações de ligações (micro-ondas) ou reorientação de spins de elétrons [25, 26].

A cor de um material está diretamente relacionada à absorção de comprimentos de onda localizados na região visível do espectro. Para moléculas orgânicas a absorção nestes comprimentos de onda é devida a presença de certos grupos funcionais capazes de realizar transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ associadas às faixas de energia compreendidas pelo espectro visível. Estes grupos funcionais são chamados de cromóforos e consistem em grupos

funcionais insaturados. A Figura 3.4 mostra alguns exemplos de grupos cromóforos.

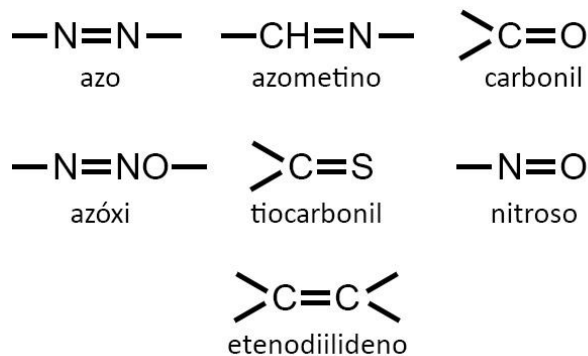


Figura 3.4 Exemplos de grupos cromóforos responsáveis pela cor em compostos orgânicos.

Os cromóforos são capazes de absorver na região do UV-visível sem que seja necessária a presença de outro grupo. Quando estes grupos estão conjugados, com grupos do mesmo tipo ou de tipos diferentes, a banda de absorção será mais intensa e ocorrerá em comprimentos de onda mais longos, deslocado para a região do vermelho [26].

Outros tipos de grupos funcionais também influenciam nas cores que observamos, como os grupos auxocromos que são responsáveis por intensificar a cor quando estiverem ligados a um grupo cromóforo. Estes grupos geralmente não absorvem radiação, mas afetam a absorção do cromóforo. Grupos hidroxila, aminas, metoxilas, metilas e cloro, são exemplos de auxocromos mais comuns.

A concentração de espécies cromóforas em uma solução ou material pode ser determinada através de análises espectroscópicas. Para isso faz-se uso da Lei de Beer-Lambert que estabelece uma relação entre a absorbância com a concentração de uma espécie. A equação 3.2 apresenta esta lei.

$$A = \epsilon lc \quad (3.2)$$

De acordo com ela, a absorvância A de uma solução é diretamente proporcional ao caminho óptico percorrido pelo feixe luminoso l e a concentração c da substância absorvente. O parâmetro ϵ é a absorvância específica do material, também conhecida como coeficiente de extinção molar. Esta lei é válida apenas para feixes de luz monocromáticos e desde que a substância absorvente não mude de estado físico ou de composição química com a variação da concentração.

Quando um feixe de luz monocromático atravessa uma solução ou um filme de material, é possível detectar a redução de intensidade do feixe de luz transmitido em relação à intensidade inicial fornecida à amostra. Desta forma temos o fator de atenuação, ou transmitância (T), como uma razão entre estas intensidades, conforme a equação 3.3.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

Onde I é a intensidade detectada após o feixe atravessar a amostra e I_0 é a intensidade inicial emitida pelo equipamento. A relação entre a transmitância e absorvância está demonstrada na equação 3.4.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \therefore A = -\log T \quad (3.4)$$

Dessa forma, é possível correlacionar a redução de intensidade de um feixe que atravessa um meio material com a concentração das espécies responsáveis pela absorção.

Enquanto análises de espectroscopia são capazes de analisar a absorção em diferentes regiões do espectro através de análises de varreduras em uma ampla faixa de comprimentos de onda, baseado no mesmo fenômeno de absorção de regiões do espectro devido à presença de grupos cromóforos, colorímetros percebem a presença de cor e as quantificam a partir de um sistema triestímulo, similar ao tipo de percepção que ocorre no olho humano. Para se aproximar desse tipo de percepção de cores, um colorímetro comercial utiliza três filtros como receptores de para medir a intensidade da luz refletida ou

transmitida por um material, analisado a absorção que ocorre em regiões particulares do espectro. Para certos tipos de aplicações esse tipo de análise apresenta respostas satisfatórias, como manter o padrão de cor de um produto, com menor custo que uma espectroscopia de varredura.

O olho humano possui cerca de seis milhões de cones na retina, os fotorreceptores responsáveis pela percepção de cores. Existem três tipos de cones: azuis (β), verdes (γ) e vermelhos (ρ), assim chamados, pois respondem à diferentes regiões do espectro visível, respectivamente, de baixa, médio e alto comprimento de onda. Também presentes na retina estão cerca de 125 milhões de bastonetes que percebem apenas a informação de quantidade de luz, ou seja, branco ou preto [27]. As informações recebidas pelo olho são então conduzidas ao cérebro que as transforma em sensação única de cor, subjetiva ao observador.

Os modelos de cores foram criados para descrever a representação das cores matematicamente, permitindo distingui-las com precisão independente do observador. Os primeiros sistemas criados representavam as cores em planos bidimensionais, contendo apenas tons e luminosidade. Mais tarde foi incorporado o conceito de tridimensionalidade aos espaços de cores, correlacionando-os aos três tipos de cones receptores no olho humano. Dessa forma, os modelos utilizados atualmente passaram a incorporar sempre três variáveis, triestímulos, para descrever as cores.

A colorimetria instrumental como é conhecida hoje começou a ser desenvolvida em 1931, quando surgiram as primeiras padronizações e recomendações para determinação visual de cores pela Comissão Internacional de Iluminação (*Comission Internationale de l'Éclairage*, CIE), estabelecendo padrões de iluminação, observador e metodologia.

O primeiro modelo de cores derivado das especificações da CIE em 1931 é o RGB, até hoje um dos sistemas mais conhecidos e utilizados [23]. O RGB foi baseado no sistema triangular de cores de Maxwell e nas teorias da tricromaticidade da visão desenvolvidas por Thomas Young e Hermann von

Helmholtz. É um modelo aditivo de cores onde três cores de luz, respectivamente vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*), podem ser adicionadas em diferentes proporções para obtenção de todas as demais. A Figura 3.5 mostra o espaço 3D originado a partir do modelo RGB.

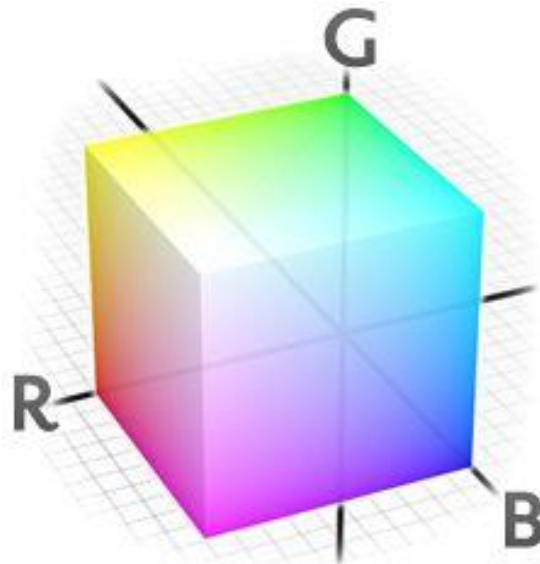


Figura 3.5 Espaço aditivo RGB que, através da adição de duas das cores primárias vermelho (R), verde (G) e azul (B) pode gerar cores secundárias e com adição de iguais proporções das três cores origina o branco [27].

Embora o modelo RGB seja bastante simples para utilização, nem todas as cores observadas pelo homem podem ser reproduzidas neste sistema de coordenadas. A Figura 3.6 mostra a função de cores correspondentes do observador padrão estabelecidas em 1931 pela CIE, baseado nos trabalhos de Wright e Guild [23]. A região negativa é resulta do fato de que era impossível aos observadores misturar as três fontes de luzes para obtenção de algumas cores testadas sem mexer na cromaticidade de uma das cores referência, devido ao excesso de saturação.

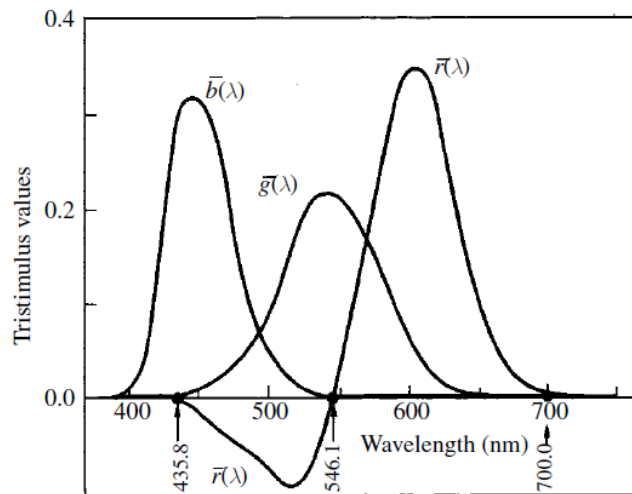


Figura 3.6 Função de cores correspondentes do observador padrão estabelecidas em 1931 pela CIE para o sistema de cores do RGB [23].

O sistema CIE-XYZ é uma variação do espaço RGB originado no mesmo ano, 1931, justamente para compensar a região negativa do observador do RGB, incluindo as cores imaginárias. Os valores de XYZ não correspondem exatamente ao vermelho, verde e azul, mas são aproximados, sendo a curva para o estímulo Y igual à curva que indica a resposta do olho humano à força total da fonte de luz, sendo chamado luminância. Para representar a cor o modelo XYZ é transformado em função da cromaticidade, dando origem ao espaço xyz, representado na Figura 3.7.

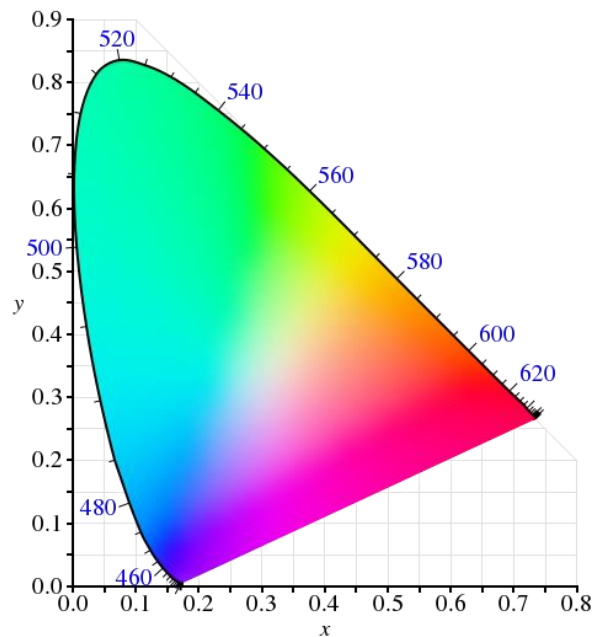


Figura 3.7 Espaço CIE XYZ 1931 representado no plano xy . A curva externa indica os comprimentos de onda onde aquelas cores podem ser encontradas no espectro. A coordenada z não costuma ser utilizada, mas pode ser deduzida a partir das outras duas, já que a soma das coordenadas x , y e z é sempre igual a 1 [28].

O modelo de cor CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (CIE-Lab) foi adotado em 1976, e é até hoje reconhecido como o modelo mais completo, pois independe do dispositivo usado nas medidas e lineariza o sistema CIE XYZ num sistema geométrico equidistante de cores. Este modelo incorpora o modelo espacial Lab proposto por Hunter em seu artigo de 1958 [29] onde ele construiu um detector eletrônico para medir a diferença entre cores a partir da medida de três valores denominados L , a e b . O espaço de Hunter baseia-se na teoria de cores complementares proposta por Hering em 1878, relacionando as coordenadas L , a e b às coordenadas do sistema triestímulo CIE 1931 XYZ. A Figura 3.8 apresenta uma representação esquemática do sistema de coordenadas e cores CIE-Lab, sendo L relativo à luminosidade, a às cores complementares verde e vermelho e b à variação entre as cores amarelo e azul, baseados no fato de que uma cor não pode ser ao mesmo tempo amarela e azul ou verde e vermelha. O ponto zero de ambos os eixos a e b resulta em cinza.

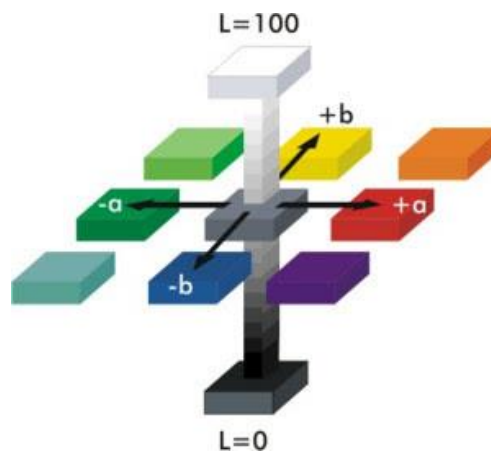


Figura 3.8 Modelo tridimensional do espaço CIE-Lab

Outro modelo de cor muito utilizado para representação numérica de cores é o HSB ou HSL (*hue*, *saturation* e *brightness* ou *luminance*), aplicado principalmente na definição de cores em programas de edições de gráficos, conseguindo-se aproximar bastante da maneira como o olho humano percebe as cores. Esse modelo incorpora alguns conceitos presentes no sistema de cores desenvolvido pelo artista americano Munsell, especialmente pelo fato de ambos arranjam o padrão de cores em um sistema circular. O modelo HSB triestímulo envolve os três fatores fisiológicos que influenciam a percepção visual das cores:

- i) Tom (*Hue*): associado a um comprimento de onda do espectro visível. As tonalidades são dispostas em um disco e os valores são dados em função do ângulo em que a tonalidade se encontra, sendo vermelho o ponto relativo a 0° ;
- ii) Saturação (*Saturation*): quantidade de cor, indicando a proporção de mistura com o branco, preto ou cinza. Quando uma cor não está misturada é dita saturada, caso contrário ela é dita pálida ou acinzentada;
- iii) Luminosidade (*Brightness*): caracteriza o grau de claridade da cor.

Com os três fatores combinados, dá-se origem ao espaço de cores do modelo em formato

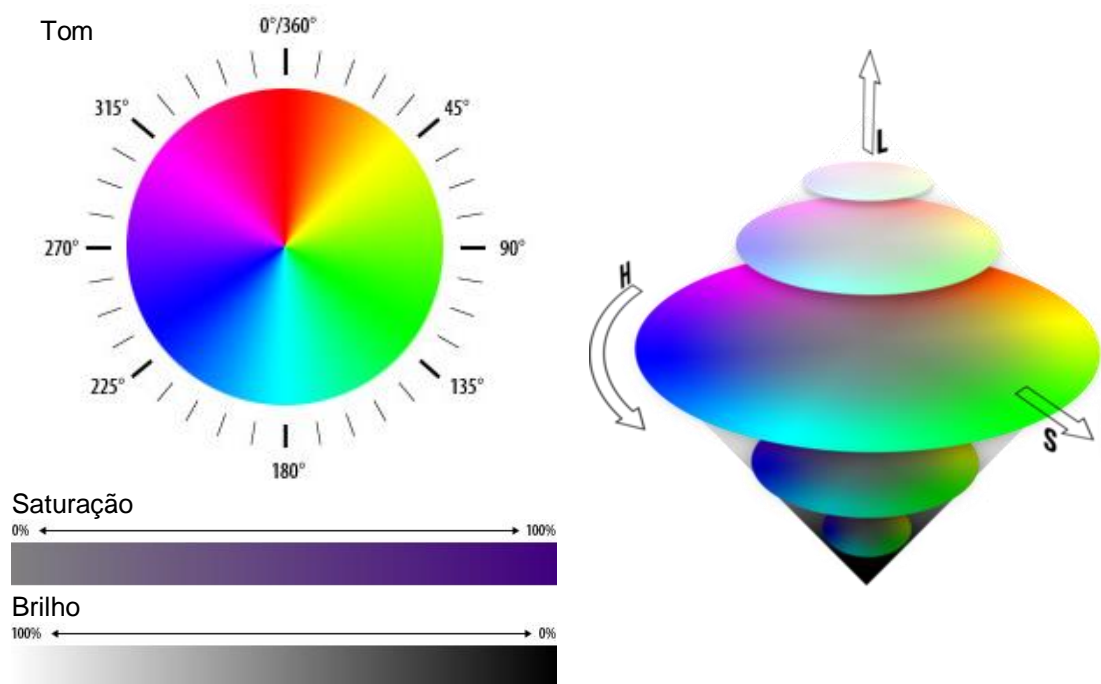


Figura 3.9 Representação do plano de tons saturados e exemplos de escala de saturação e brilho que compõem o modelo do espaço bicônico 3D HSB/HSL à direita da figura.

O modelo HSB pode ser considerado como uma representação do espaço RGB em coordenadas polares, gerado a partir da rotação do cubo para manter a diagonal de cubo que vai do preto ao branco na direção vertical, gerando a coordenada de brilho do HSB. As cores presentes nos vértices são projetadas em um plano de coordenadas polares, o modelo pode, ou não, ser expandido para o formato de um cilindro, conforme a necessidade de aumentar a gama de cores do modelo, para além das cores que o sistema RGB consegue representar. A Figura 3.10 mostra uma representação das etapas de transformação do modelo RGB em HSB. O cálculo para transformação do sistema RGB para o HSB encontra-se no Anexo A.

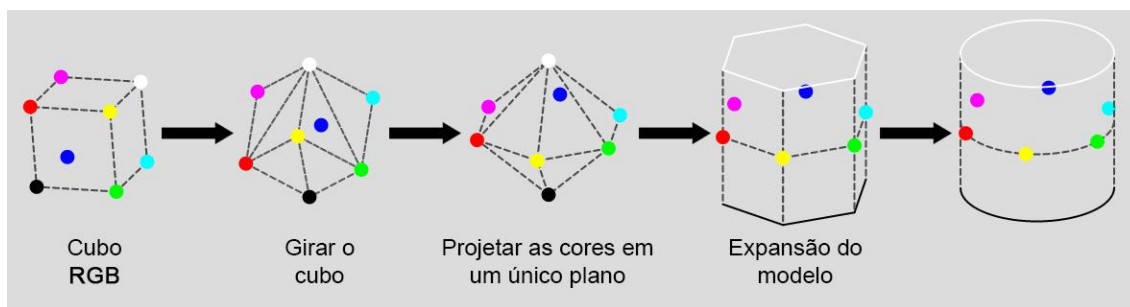


Figura 3.10 Transformação do espaço RGB em HSB coordenadas polares. A posição do vermelho refletida no disco planar é considerada como origem (0°) para tonalidade.

Enquanto a transformação entre os sistemas RGB e HSB pode ser realizada de forma direta, visto que o segundo sistema é derivado do RGB, as coordenadas CIE Lab não podem ser obtidas de maneira direta, já que o sistema RGB é dependente do equipamento que o mede. Para isso é preciso primeiramente transformar o sistema RGB em um sistema absoluto como o XYZ para então ser convertido em CIE Lab. As equações para essa transformação de modelos de cores encontra-se no Anexo B.

Os equipamentos comerciais disponíveis para análises de colorimetria no mercado costumam utilizar uma fonte de luz e três filtros nos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul para simular as funções do observador padrão determinados pela CIE. As amostras, em sua maioria, são analisadas por reflexão da luz, observada pelos três filtros, fornecendo resultados em um dos vários sistemas de cores triestímulos. Embora sejam equipamentos bastante práticos e capazes de fornecer respostas em um curto espaço de tempo, este tipo de análise acaba ficando limitada devido a alguns aspectos do equipamento. A análise de cor para filmes translúcidos ou transparentes é raramente realizada através de colorimetria, visto que a maioria dos equipamentos disponíveis no mercado realizam análises apenas por reflexão, e não por transmissão. A outra grande limitação destes equipamentos encontra-se na incapacidade de compensar alguns efeitos de metamerismo, por não fazerem registro do espectro ou da fração reduzida de luz refletida para cada filtro. Assim, colorímetros não conseguem diferenciar a cor dois materiais que absorvam luz em regiões

diferentes do espectro, mas cuja combinação dos comprimentos de onda refletidos resulte numa mesma cor. Este efeito é minimizado quando o sistema de cores utilizado é o RGB que não transforma o resultado em função da iluminação geral da amostra, mostrando o quanto foi absorvido pelo material em cada feixe do espectro, associado a cada cor primária que compõem a cor do material. No entanto, num caso de metamerismo de cor, onde a aparência da cor é a mesma para duas substâncias, mas a combinação de comprimentos de onda absorvidos são diferentes, apenas um espectrômetro será capaz de distinguir completamente uma amostra da outra.

Na área de polímeros vários estudos são realizados incluindo técnicas de colorimetria como técnicas para avaliação de um processo ou para determinação de mudanças na estrutura do material.

Polance et al. [30] mediram a distribuição de tempos de residência (DTR) em uma extrusora dupla rosca de dois tipos de polietilenos, de baixa densidade e baixa densidade linear, usando como traçador um corante vermelho. A análise realizada, após a extrusão do material foi a colorimetria convencional. As curvas de DTR para o polietileno linear foram deslocadas para tempos menores e apresentaram maior dispersão, devido à menor viscosidade extensional que do polietileno de baixa densidade, enquanto que a viscosidade cisalhante apresentou um comportamento contrário.

Lopez-Molinero et al. [31] estabeleceram uma curva de calibração para determinação de teor de titânio presente em PP e PE através de análise colorimétrica de imagens digitais obtidas com uma câmera fotográfica. As fotos foram tiradas de soluções preparadas com os polímeros contendo diferentes teores de titânio e os valores de RGB foram calculados por um software de edição de imagem. Os valores de vermelho e verde mantiveram-se constantes, mas houve redução do azul com incremento da concentração de titânio nas amostras.

Fornes et al. [32] estudou o nível de degradação e formação de cor durante o processo de obtenção de nanocompósitos de poliamida e nanoargilas

através de extrusão, concluindo que a coloração formada no processo é devida à reações ocorridas entre a superfície da nanoargila e o polímero. Os diferentes graus de degradação do polímero, e formação de cor, foram associados ao grau de insaturações presentes no surfactante orgânico, com o qual a argila foi tratada. Da mesma forma, a coloração formada varia conforme a origem da nanoargila e dos íons presentes em sua estrutura.

Reis e Canevarolo [22] estudaram a exfoliação de diversos tipos de argilas de montmorilonita em com matriz de polipropileno, através monitoramento *in-line* por turbidimetria e a formação de cor, em múltiplas extrusões nestes compósitos. A análise de turbidimetria permitiu medir a eficiência de exfoliação da nanoargila e acompanhar o escurecimento da coloração do material, devido à oxidação de íons de ferro Fe^{+2} e Fe^{+3} presentes como impurezas na estrutura da argila. Além disso, os autores, também, avaliaram o grau de amarelecimento do material (ASTM 313-10) referente à degradação da matriz polimérica que é maior a cada reprocessamento sofrido pelo material.

3.1.2 Turbidimetria

Quando um feixe de luz é transmitido através de um material, a absorção não é o único fenômeno responsável pela redução de intensidade desse feixe que pode ocorrer. A presença de partículas em suspensão, sejam elas partículas coloidais ou sólidos macroscópicos, altera as propriedades ópticas do meio. Assim, enquanto uma parte da radiação poderá ser absorvida pelo material também poderá haver contribuição na atenuação da intensidade da luz através de espalhamento [33]. A Figura 3.11 ilustra o desvio que a luz pode sofrer ao encontrar uma partícula e seu caminho.

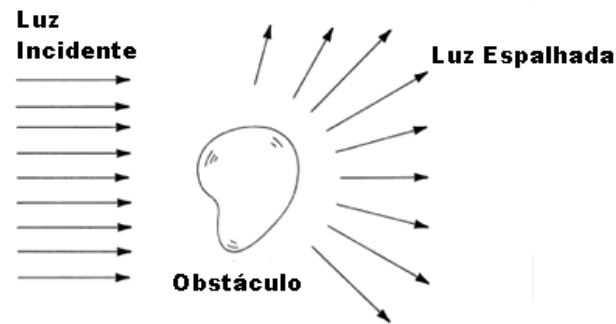


Figura 3.11 Espalhamento de luz por um obstáculo [33].

O espalhamento de luz é, portanto, o grau de extinção de luz causado pela presença de partículas suspensas e dependerá do tamanho destas partículas. De acordo com a teoria de Mie, quando o tamanho das partículas suspensas for da ordem do comprimento de onda incidente, haverá máxima interferência da partícula para a extinção de luz. A contribuição de partículas menores que a luz será menor, reduzindo até que o tamanho seja tão pequeno, que não irá interferir no feixe de luz incidente. Para partículas maiores, o efeito é o mesmo, reduzindo o grau de extinção de luz a zero [22]. A Figura 3.12 mostra um teste realizado por Reis [22] para confirmar a aplicação da teoria de Mie.

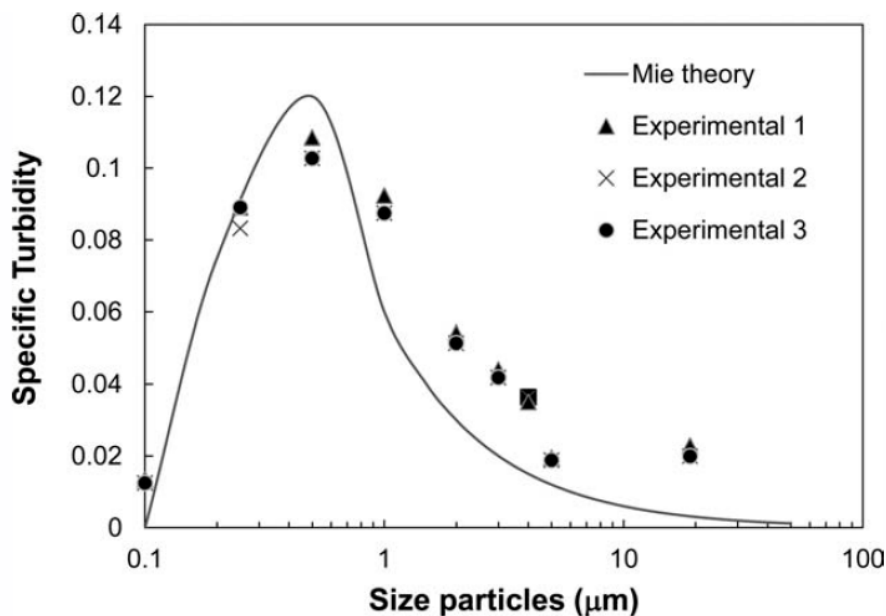


Figura 3.12 Turbidez causada por partículas de TiO_2 suspensas em água e turbidez prevista pela teoria de Mie [22].

Não sendo uma grandeza física, a turbidez não pode ser mensurada diretamente através de uma única propriedade do fluido ou do material suspenso, devendo ser avaliada através de comparação entre padrões. Sua medida é baseada nos métodos de atenuação da luz incidente, no entanto como absorção e turbidez são efeitos que ocorrem simultaneamente durante a passagem da luz e, portanto, não podem ser diferenciados um do outro por apenas uma simples análise de atenuação de transmissão de luz.

3.2 Processamento de Polímeros Termoplásticos

Polímeros raramente são usados como materiais puros em uma aplicação, tendo suas propriedades físicas, químicas e reológicas geralmente modificadas pela adição de cargas ou mistura com outro polímeros [34]. Existem várias maneiras de realizar essas operações mas, certamente, a mais empregada por sua eficiência, versatilidade e viabilidade econômica é a extrusão.

A tecnologia da extrusão tem sido utilizada desde o século 18, no entanto não foi até a década de 1930 que a indústria começou a melhorar o processo significativamente. Atualmente o processamento de polímeros por extrusão é uma das operações mais utilizadas na indústria, principalmente por ser contínuo e apresentar alta produtividade, é ainda a etapa inicial para muitos outros processos, como a injeção e produção de filmes por sopro, entre outros.

As extrusoras mono rosca (EMR), compostas por uma rosca única, são as mais empregadas nas operações de moldagem da forma final do produto, tais como perfis rígidos e flexíveis, recobrimento de fios, filmes, entre outros. Já para o processamento de blendas e compósitos, que requer equipamentos com melhor capacidade de mistura, como extrusoras de dupla rosca (EDR) corrotacionais, capazes de distribuir e dispersar a segunda fase na matriz polimérica adequadamente, pois possibilitam a quebra do fluxo de cisalhamento que é continuamente reorientado, aumentando a eficiência de ao passar o material fundido de uma rosca à outra [35]. O desenvolvimento de extrusoras

dupla rosca moduladas, onde, tanto o barril como as roscas podem ser modificados, permite maior versatilidade ao processo, adaptando-se o equipamento conforme a necessidade de mistura ou reação entre os componentes. Suas aplicações vão além da obtenção da forma final do produto em alguns casos, se estendendo em plantas químicas para o processamento reativo, incluindo polimerização e reações de enxerto, degradação controlada e principalmente na mistura de polímeros com materiais particulados (cargas, reforços, etc.), misturas com outros polímeros (blendas), pigmentos e aditivos [36]. Desta forma, embora não sejam tão amplamente utilizadas quanto extrusoras de rosca simples, correspondendo a apenas 10% do total de processamento por extrusão, as extrusoras dupla rosca estabeleceram uma sólida posição na indústria de processamento de polímeros.

A extrusora de dupla rosca é um equipamento que contém duas roscas inseridas em um canhão ou barril aquecido girando lado a lado para transportar, compactar, fundir e misturar uma carga de polímero que é forçada, assim como no equipamento de apenas uma rosca, através de uma matriz para a sua moldagem [37]. A Figura 3.13 mostra a ilustração de uma extrusora de rosca dupla, é possível observar as roscas paralelas, bem como detalhes do perfil destas.

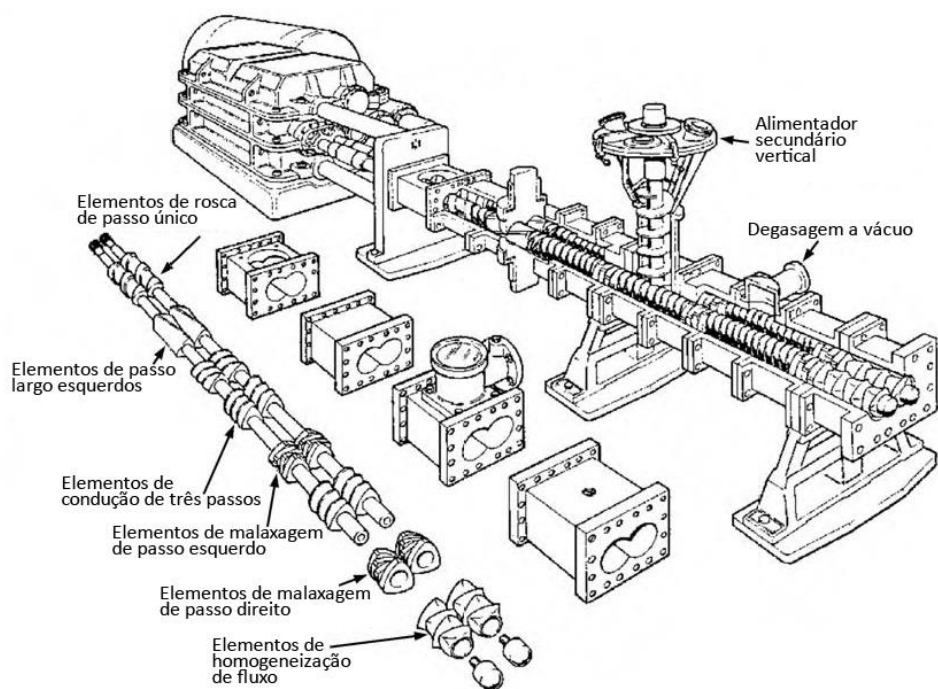


Figura 3.13 Representação esquemática de uma extrusora dupla rosca corrotante intercalada modular, com suas seqüências de elementos de rosca intercalados entre elementos de condução de passo direito e sessões do barril [38].

Extrusoras de dupla rosca podem apresentar diferentes configurações dependendo do posicionamento das roscas e direção em que giram. Como mostra a Figura 3.14, elas podem ser classificadas como corrotante, onde as duas roscas giram simultaneamente na mesma direção resultando em um efeito predominantemente de cisalhamento e plastificação radial, ou do tipo contrarrotante, girando em direções opostas, onde haverá efeito predominantemente de condução axial. Dessa forma a configuração corrotacional, com roscas interpenetrantes, é mais adequada para aplicações que exigem algo grau de mistura de componentes, como blendas e nanocompósitos, enquanto o modelo contrarrotante, por sua característica altamente condutiva, impondo menores taxas de cisalhamento, é mais adequado para o processamento de polímeros sensíveis às severas condições de processamento, como o PVC.

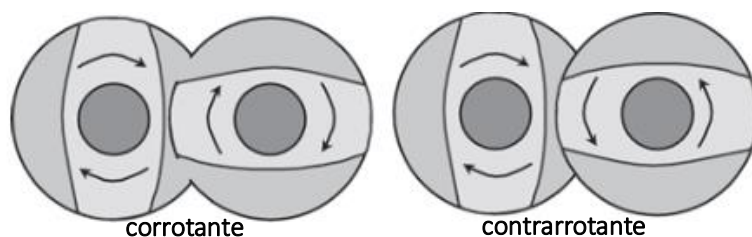


Figura 3.14 Representação da direção de rotação das roscas corrotantes e contrarrotantes [35].

Ambos tipos de EDRs podem ser encontradas no mercado apresentando diferentes distâncias entre as roscas. A distância entre roscas altera a interação e a troca de material de uma rosca a outra, alterando a capacidade distributiva e condutiva destes equipamentos. As roscas podem estar dispostas separadas, tangenciais ou com interpenetração entre as mesmas, como mostra a Figura 3.15. É devido à interpenetração que EDRs contrarrotantes apresentam alta capacidade condutiva de material e alta taxa de cisalhamento entre as roscas para as corrotantes [38].

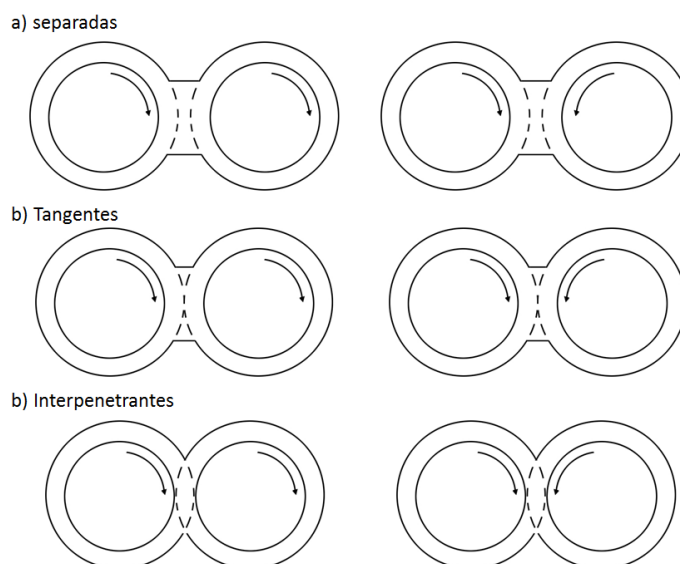


Figura 3.15 Classificação de EDRs quanto à separação entre as roscas (a) não interpenetrantes separadas, (b) não interpenetrantes tangenciais e (c) interpenetradas ou intercaladas.

Quando operadas em altas velocidades, EDRs contrarrotantes também geram altas taxas de cisalhamento na região intercalada entre as roscas, podendo gerar diferença de temperatura no material fundido próximo à essa região do restante, sendo prejudicial ao produto final. Por isso costumam ser operadas à velocidades mais baixas que as corrotantes. Ainda, roscas totalmente intercaladas, em configurações corrotantes, possuem a vantagem de serem autolimpantes, sendo as roscas ajustadas, de tal forma que o filete de uma rosca se posicione no canal da rosca adjacente, desta forma, o movimento do filete de uma das roscas no canal da outra funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para o outro.

A montagem do perfil de roscas, para uma extrusoras dupla-rosca (EDR) corrotante, requer que ambos os perfis sejam iguais, para que o movimento das roscas possa ocorrer sem travamentos que possam inferir danos ao equipamento. Isto, no entanto, não limita a configuração dos elementos de rosca a apenas um tipo, desde que estejam presentes nas mesmas posições em ambas as roscas. No entanto, para o modelo contrarrotante uma das roscas terá apenas elementos de passo direito, enquanto a outra será de passo esquerdo.

O caráter modular de roscas para EDRs permite que uma grande variedade de perfis de roscas possam ser montados, a fim de promover condições de cisalhamento e mistura controladas. Para estabelecer a configuração de rosca mais adequada, baseando-se nas necessidades do material e do processo (alimentação, transporte, fusão, dispersão, distribuição, degasagem e outros), é preciso conhecer os diferentes elementos de rosca disponíveis e seus mecanismos de transporte e bombeamento. Os elementos de rosca podem ser divididos em várias categorias, de acordo com suas funções e geometria, sendo os dois tipos de elementos mais importantes os elementos de condução e de malaxagem.

Elementos de condução possuem função de transporte e bombeamento do material. São constituídos de filetes contínuos com diferentes passos, ângulos, comprimentos e direções de transporte. A quantidade de filetes em

cada elemento de transporte pode variar de um a três. Elementos de transporte com um filete são padrão para utilização em extrusoras dupla rosca não intercaladas, enquanto que a maioria das extrusoras com roscas intercaladas utiliza elementos de dois filetes, contendo dois canais de fluxo em cada elemento. Elementos de três filetes costumavam ser utilizados nas primeiras extrusoras corrotantes interpenetrantes desenvolvidas [35].

A ação de mistura de elementos de condução é bastante limitada, tanto em EDRs quanto em EMRs, e assim como a maior parte da fusão do material, ocorre predominantemente nas regiões totalmente preenchidas do barril. Em EDRs de alta velocidade essa região totalmente preenchida costuma ocupar de 20 a 40% do comprimento da rosca. O comprimento efetivo pode ser aumentado com elevação da taxa de alimentação e redução da velocidade da rosca. Outro fator importante é a presença de elementos de restrição do fluxo como elementos de passo reverso, utilizados para gerar contrapressão no fluxo do material fundido [37]. Elementos de condução de passo reverso, ou passo esquerdo, invertem o sentido de condução do material produzindo contrapressão sobre o fluxo, desta forma, são utilizados para assegurar o completo preenchimento do canal da rosca ou formar uma barreira de fundido que pode ser usada na separação entre estágios de degasagem ou para melhorar a mistura quando usado em combinação com elementos de mistura. De maneira geral, os elementos de passo reverso introduzem mais cisalhamento e aumentam o tempo de residência pela redução da eficiência na capacidade de transporte (Figura 3.16).

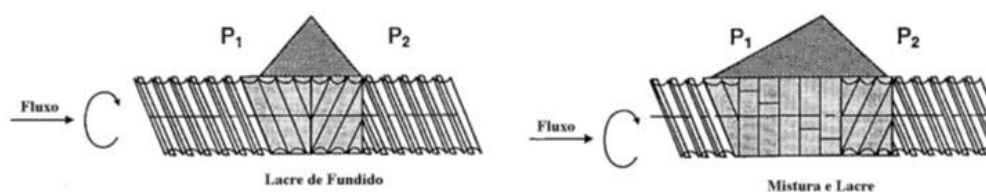
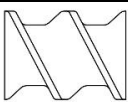
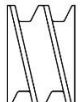
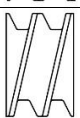


Figura 3.16 Aumento de pressão local gerada pelo uso de elemento de rosca de passo esquerdo posicionado na frente de elementos de transporte ou mistura.

A geometria dos elementos de rosca influencia no tempo de residência do material dentro do barril da extrusora, na mistura e a capacidade de transporte. Em elementos de condução, o passo de rosca é utilizado para controlar o grau de enchimento, com vazão e velocidade constante. Passos largos geram baixo grau de enchimento e reduzem o tempo de residência, sendo utilizados nas regiões de alimentação ou degasagem. Por outro lado, passos mais estreitos, ou curtos, aumentam o grau de enchimento e o tempo de residência do material, fundindo o material mais facilmente e aumentando a eficiência de bombeamento na matriz. Estes elementos de condução de passo curto são mais utilizados na região da rosca referente à dosagem devido a sua capacidade de geração de pressão. A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos efeitos da geometria dos elementos de condução sobre alguns dos aspectos mais importantes do processo.

Tabela 3.1 Efeito do passo do elemento de condução no material durante o fluxo

	Características	Transporte	Mistura
	Passo direito largo	Rápido	Baixo
	Passo direito curto	Lento	Baixo
	Passo esquerdo	Baixo (contrapressão)	Médio

Para compensar a baixa capacidade de mistura de elementos de condução, podem ser utilizados elementos de malaxagem em regiões distribuídas ao longo da extrusora. Eles são basicamente constituídos por discos adjacentes, defasados em ângulos que proporcionam altas tensões de cisalhamento e, portanto, uma mistura mais adequada a algumas operações, formando uma unidade geometricamente descontínua, ao contrário dos elementos de condução. Estes elementos têm suas características fornecidas pelo comprimento total, número de discos e o ângulo entre os discos vizinhos.

Além da capacidade de mistura, um dos benefícios dos elementos de malaxagem é que eles são autolimpantes, assim como os elementos de condução, embora sua capacidade de transporte de material seja muito menor. Mistura dispersiva é favorecida pela utilização de elementos com discos largos, que forçam a passagem de uma grande quantidade de material pelas zonas de altas tensões de cisalhamento entre a parte mais alta do disco e o barril. Elementos com discos estreitos favorecem mistura distributiva do material, que consegue escapar mais facilmente das regiões de maior tensão de cisalhamento havendo divisão do fluxo entre os discos e, por isso, favorecendo a mistura distributiva. A Tabela 3.2 mostra um resumo do efeito da largura dos discos sobre a capacidade de mistura do fluxo polimérico.

Tabela 3.2 Efeito da largura dos discos dos elementos de malaxagem no transporte e cisalhamento.

	Largura Disco	Cisalhamento	Transporte	Mistura Dispersiva	Mistura Distributiva
	Largo	Alto	Baixo	Alta	Baixa
	Médio	Médio	Médio	Média	Média
	Estreito	Baixo	Alto	Baixa	Alta

Outra característica dos elementos de malaxagem que também exerce grande influência sobre a mistura do fluxo polimérico é o ângulo entre os discos. Podem ser encontrados elementos com 30° , 45° , 60° e 90° entre discos, como mostra a Figura 3.17, afetando a capacidade de transporte de material e o cisalhamento aplicado. A capacidade de transporte de material depende da rotação de cada disco individualmente em cada elemento, havendo condução na direção de saída da extrusora, contrário ao fluxo com os elementos de passo reverso e ausência de deslocamento de material para os elementos neutros de 90° . Quanto menor o ângulo entre os discos do elemento de malaxagem, maior

será sua capacidade de transporte e, por sua vez, menor a capacidade de mistura.

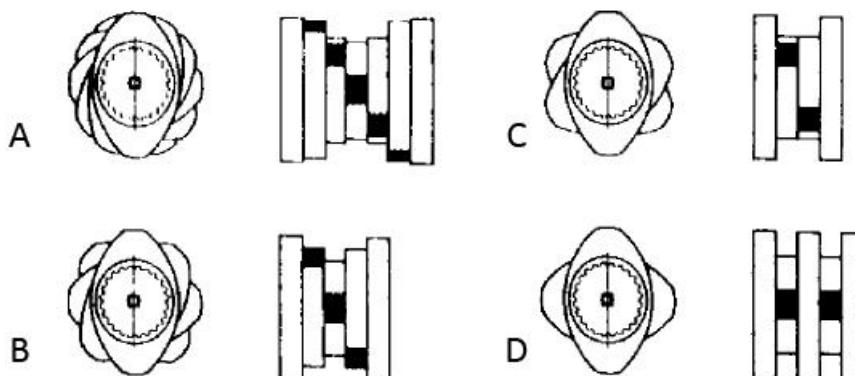


Figura 3.17 Elementos de malaxagem com ângulos defasados entre discos em: A=30°; B=45°; C=60° e D=90° [36].

Para composição de perfis de roscas, os elementos são disponibilizados em comprimentos determinados e discretos, possibilitando grande flexibilidade de combinações. Ao escolher o posicionamento de cada elemento na rosca deve-se primeiramente levar em consideração o objetivo que se deseja alcançar com a extrusão, seja proporcionando alto cisalhamento para misturas, realização de purga de gases ou apenas condução do material sem que haja grandes imposição de tensões que possam degradar o material. Dessa forma é possível escolher os elementos mais adequados à cada região do barril: alimentação, transporte, fusão, dispersão, distribuição, degasagem e outros, tornando a operação eficiente para o objetivo desejado [35].

Ao contrário de EMRs, onde é possível realizar modelagem e simulação elementar em cada etapa do processo, o mesmo ainda não é possível para EDRs devido à complexidade dos fenômenos físicos que ocorrem no equipamento [38].

3.2.1 Degradação termomecânica-oxidativa de polímeros durante a extrusão

Durante o processamento, macromoléculas poliméricas estão sujeitas à tensões de origem térmica e mecânica que podem levar à cisões de cadeia e consequentes alterações na estrutura química e propriedades físicas do material [40]. Conhecer as causas e efeitos da degradação durante o processamento de polímeros, como o número de processamentos a que o material pode ser submetido sem perder propriedades ou condições de processo que não conduzam à degradação, é de grande importância dada a crescente necessidade da reciclagem destes materiais [41].

No processo de extrusão a degradação ocorre através da combinação de degradação térmica, mecânica e oxidativa. As altas temperaturas e cisalhamento a que os materiais são submetidos atuam como catalisadores das reações de degradação, por isso fatores como tempo de residência, perfil de temperatura, taxa de deformação, presença de agentes químicos como oxigênio e água e a presença de estabilizantes são fatores que afetam a degradação durante a extrusão.

Na extrusora, o canal da rosca e os espaços entre filete e barril são duas regiões que estão sujeitas à diferentes combinações de efeitos da temperatura e taxas de deformação. No canal da rosca a variação da temperatura do polímero fundido é relativamente pequena e próxima à temperatura do barril, pois as taxas de deformação são pequenas e o aquecimento viscoso, oriundo da dissipação de energia através da deformação, não é substancial. No espaço entre o barril e o filete o polímero está exposto à altas taxas de deformação alongacional e cisalhante, que geram aumento no aquecimento viscoso, aumentando as chances de ocorrer cisões de cadeias devido a essa elevação da temperatura. Dessa forma, nessa região, a degradação será mais severa do que seria caso somente houvesse ação da temperatura.

Na extrusora é pequena a presença de oxigênio do ar em contato direto com o polímero fundido, pois isto só acontece na alimentação e na saída da matriz. Na extrusora propriamente dita o polímero está em condições próprias

para que ocorra degradação oxidativa. A concentração de oxigênio é função da taxa de alimentação, rotação e configuração de rosca, que determinam o grau de enchimento do canal de rosca [42]. Mantendo-se as mesmas condições operacionais da extrusora é possível avaliar o nível de degradação afetado unicamente pelo número de reprocessamentos (múltiplas extrusões).

A degradação ocorre por diferentes tipos de reações, dependendo do tipo de polímero. No caso do polipropileno (PP) este degrada preferencialmente por cisão de cadeia devido à presença do hidrogênio ligado a carbonos terciários da cadeia principal. Por outro lado, resina de policloreto de vilina (PVC) degrada principalmente pela ruptura da ligação entre o cloro e a cadeia principal, com forte mudança em sua coloração provocada pela formação de duplas ligações (C=C) conjugadas, devido à eliminação de ácido clorídrico.

Yarahmadi et al. [43] estudou variações em propriedades mecânicas e de cor em PVC submetido a múltiplos processos de extrusão. Utilizando análise de UV-Vis foram determinadas as cores de cada amostra após extrusão, observando-se formação de coloração amarela no material, enquanto testes acelerados de degradação apontaram deslocamento da cor para o vermelho e cinza como resultado de perda de cloro na cadeia polimérica provocada por aumento de temperatura.

Hinsken et al. [44] estudaram a degradação termo-oxidativa e termomecânica do PP e PEAD durante múltiplas extrusões, medindo a concentrações dos grupos funcionais formados durante a degradação por espectroscopia no infravermelho. Para o PP as absorções medidas foram as das lactonas (1780 cm^{-1}), ésteres (1745 cm^{-1}), aldeídos (1725 cm^{-1}), cetonas (1715 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (1710 cm^{-1}) e insaturações em 1650 cm^{-1} . A massa molar ponderal média e polidispersão foram obtidas por cromatografia de exclusão por tamanho, mostraram redução com o maior número de extrusões. Para o PEAD observou-se uma diminuição no índice de fluidez e aumento na massa molar com o número de extrusões. Análises de espectrometria no infravermelho mostraram bandas de absorção muito fracas na região das carbonilas ($1710\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$), mostrando que o PEAD é menos propenso à

degradação que o PP e absorções na faixa entre 1100 e 800 cm^{-1} mostraram maior absorção na banda do transvinilideno (964 cm^{-1}) e menor na banda do vinil (991 e 908 cm^{-1}), quanto maior o número de extrusões.

Babetto e Canevarolo [42] utilizaram várias configurações de rosca para determinar o nível de degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões. Foram utilizadas cinco configurações de rosca, que envolvem combinações de elementos de condução, malaxagem (KB45 e KB90) e de passo reverso (LH). Análises por SEC mostraram que as curvas de distribuição de massa molar deslocam-se no sentido de baixas massas molares com estreitamento das curvas, isso em função do número de extrusões e do aumento da agressividade da rosca, assim como, do aumento das concentrações das carbonilas e insaturações. A configuração de rosca que apresentou maior agressividade na degradação foi a que envolvia elementos de rosca do tipo KB90, observando-se que com a adição de elementos de passo reverso os níveis de degradação foram inferiores, explicando-se este fenômeno pela diminuição da disponibilidade de oxigênio causado pelas características de contra fluxo que estes elementos geram.

3.2.2 Nanocompósitos de PP/MMT

A área de nanocompósitos envolve o estudo de materiais compósitos multifásicos onde pelo menos um dos componentes possui uma de suas dimensões com tamanho menor que 100nm [45]. Em particular, na área de polímeros, os nanocompósitos têm atraído grande interesse tanto da indústria quanto dos pesquisadores que buscam melhorar propriedades dos materiais poliméricos, de maneira aditiva ou sinérgica, através da incorporação de nanocargas. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com a incorporação de nanocargas de argila de montmorilonita durante a síntese de poliamida, resultando em aumento do módulo, distorção ao calor e propriedades de barreiras com a incorporação de pequenas adições da carga lamelar [46].

Polipropileno é o polímero mais utilizado em vários tipos de aplicações no mundo todo, por isso a possibilidade de melhorar suas propriedades mostra-se sempre atrativa, tanto para a indústria, quanto para a pesquisa acadêmica. Não é nenhuma surpresa que o desenvolvimento de nanocompósitos de PP com nanoargilas já tenha sido alvo de muitos estudos visto que as melhorias às propriedades trazidas pela incorporação de nanocargas lamelares de alta razão de aspecto sempre se mostraram promissoras. Entre essas propriedades, busca-se aumento de resistência mecânica através de maior eficiência da transferência de tensões aplicadas sobre o material para as cargas de reforço além de melhorias nas propriedades de barreira, térmicas, estabilidade de forma e retardamento de chama. No entanto, como PP possui cadeias totalmente apolares a sua intercalação entre as lamelas de silicatos das nanoargilas acaba sendo uma tarefa impossível. Os primeiros sucessos atingidos na fabricação de nanocompósitos de PP com nanoargilas só surgiram com a utilização de compatibilizantes contendo grupos polares.

As argilas de montmorilonita (MMT) utilizadas são argilominerais naturais granulação fina pertencentes à família dos filossilicatos. Possuem estrutura cristalina em camadas, constituídas de duas folhas de sílica tetraédrica unidas por átomos de oxigênio a uma camada octaedral de hidróxido de alumínio ou de magnésio formando a estrutura conhecida como 2:1. A espessura das camadas destes filossilicatos é em torno de 1nm enquanto as dimensões laterais do plano variam de 30nm a vários microns dependendo do silicato [47]. As camadas são empilhadas umas sobre as outras com espaçamento regular chamado de galeria. Nestas galerias encontram-se cátions alcalinos como Na^+ , Ca^{+2} , e K^+ que estão presentes para contrabalancear as cargas negativas presentes nas células unitárias resultantes de substituições isomórficas de cátions de alumínio por cátions de magnésio ou ferro [46]. Devido às fracas forças de ligação que mantém o empilhamento das camadas, do tipo dipolo ou van der Waals, é possível separá-las com certa facilidade ou mesmo substituir os cátions presentes entre as galerias. A montmorilonita possui fórmula química $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, onde M representa o cátion monovalente localizado nas galerias. A Figura 3.18 mostra uma representação da estrutura da MMT.

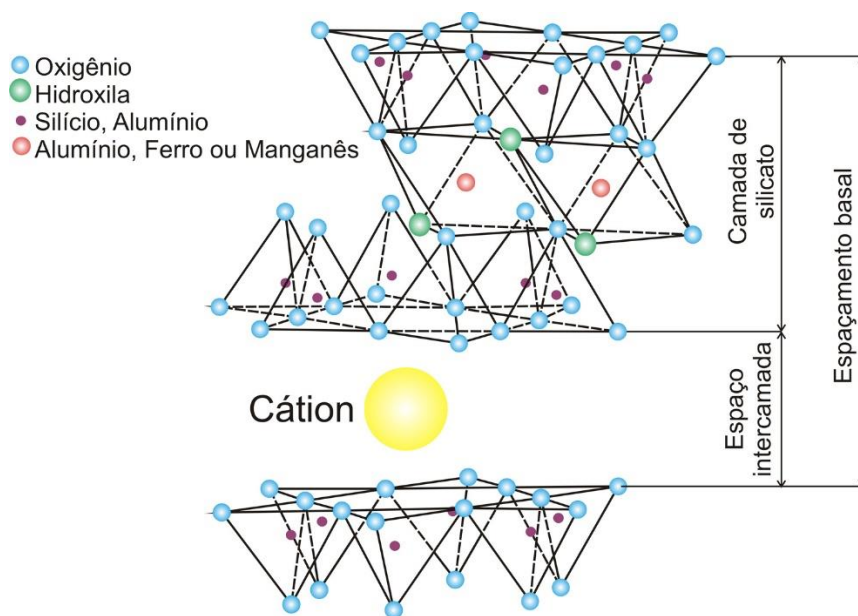


Figura 3.18 Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.

Quando o cátion M presente na estrutura é o sódio, tem-se uma argila que pode aumentar seu volume em até vinte vezes quando em solução aquosa, o que leva ao aumento da distância interplanar, permitindo a substituição deste cátion por outro, incluindo os de origem orgânica, como os cátions de sais orgânicos quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim à incorporação das cadeias poliméricas. A troca do cátion torna a argila organofílica e, portanto, adquire a capacidade de dispersar-se em fases orgânicas como borrachas, plásticos e óleos [45]. A Figura 3.19 mostra a comparação do espaço nas galerias entre argilas hidrofílicas e organofílica.

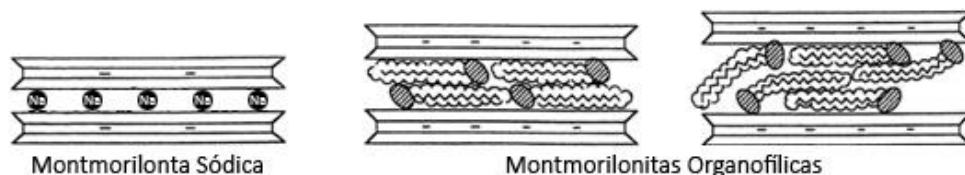


Figura 3.19 Variação do espaço entre camadas de silicato devido à presença de cátions de sais orgânicos quaternários de amônio substituindo cátions de sódio.

Embora o tratamento organofílico das argilas de MMT seja o primeiro passo para a obtenção de nanocompósitos, ela não é suficiente para permitir a afinidade com uma resina apolar olefínica como PP. Para esse sistema é necessária a utilização de compatibilizantes, normalmente um copolímero que possua, pela definição, em sua estrutura química dois ou mais tipos de comonômeros, um com semelhança química com o polímero da matriz e, o outro, com maior afinidade com os grupamentos hidroxilas presentes na superfície da argila. O compatibilizante, por sua afinidade química e menor estrutura molecular que as cadeias poliméricas, consegue difundir por entre as galerias da nanoargila, aumentando a distância entre as lamelas e facilitando a sua delaminação. Por fim, com a distribuição adequada, o compatibilizante ficará localizado entre as fases cerâmica e polimérica criando uma ponte entre as duas.

Atualmente, o processo mais utilizado para produzir nanocompósitos termoplásticos é através de incorporação das cargas no estado fundido, possibilitando o emprego de extrusoras, o que torna o processo rápido e versátil, com a argila sendo diretamente dispersa no polímero fundido. Segundo Fornes e Paul [32], durante a mistura, o nível de tensões que o polímero fundido exerce na argila é ser proporcional à sua viscosidade. Altos níveis de tensão de cisalhamento auxiliam na quebra das partículas de argila, como também a esfoliação. Dessa forma, inicialmente, ocorreria a quebra das partículas, formando pilhas, ou tactóides, que se dispersariam pela matriz. Após, a transferência de tensões do polímero para os tactóides levaria a um maior cisalhamento, quebrando-os em pilhas menores, para então, finalmente, as camadas individuais serem separadas por uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias. Esta última etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e argila. Um esquema representando todas essas etapas está mostrado na Figura 3.20 .

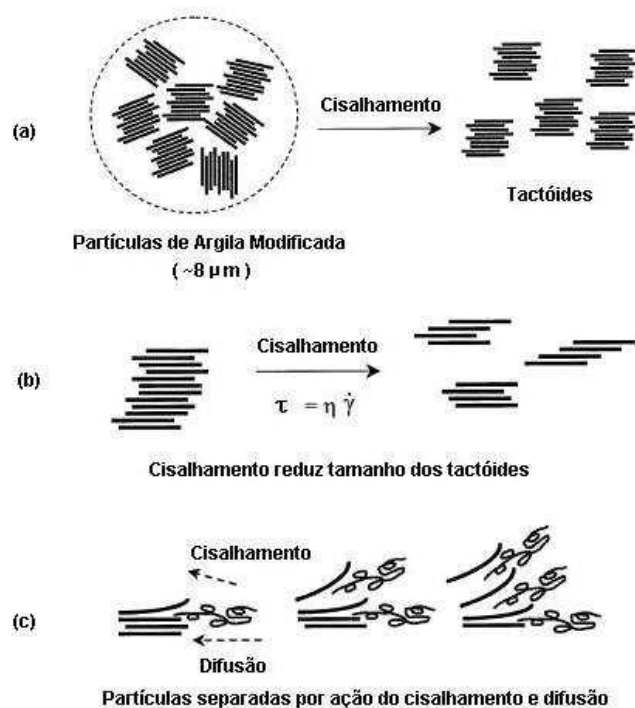


Figura 3.20 Efeito do fluxo cisalhante sobre a esfoliação de argilas modificadas organicamente no método de intercalação no estado fundido. Na primeira etapa (a) tem-se a formação de tactóides que quebram-se formando pilhas menores (b) que, por fim, são esfoliadas (c) [32].

Bertolino e Canevarolo [6] estudaram a exfoliação de nanoargilas de montmorilonita em nanocompósitos com polipropileno utilizando análise de turbidimetria *in-line* no processo de extrusão. No caso de nanocompósitos lamelares, a presença de aglomerados (tactóides) no fluxo pode ser detectada através de turbidimetria, pois possuem tamanho suficiente para causar espalhamento de luz e reduzir a intensidade do feixe luminoso incidido sobre a amostra. A exfoliação propriamente dita pode ser identificada pela diminuição da extinção de luz, já que o tamanho relativo a estas nanocargas é significativamente reduzido, de forma que não possuem tamanho suficiente para espalharem luz. As análises em tempo real mostraram que a adição de pulsos do compatibilizante PP-g-MA reduz a extinção de luz causada pelas partículas da carga no fluxo, indicando que houve redução do tamanho dos tactóides. Da mesma forma, foi avaliada a eficiência da exfoliação do processo utilizando-se

montmorilonita com diferentes tipos de tratamentos superficiais, atingindo-se melhores resultados para as nanoargilas 15 e 20, modificadas com sais quaternários de amônio, ditas mais adequadas para aplicação com poliolefinas.

3.2.3 Operação de extrusora em sistema fechado

Para acompanhar processos e realizar estudos envolvendo misturas, reações químicas, degradação e incorporação de cargas em materiais poliméricos, costumam ser utilizados equipamentos denominados reômetros de torque. Trata-se de uma câmara de mistura com pequena capacidade volumétrica, com geometria interna similar a um pequeno barril de uma extrusora de rosca dupla. Estes equipamentos são utilizados em escala laboratorial e tem como objetivo permitir o estudo, em pequena escala, do processamento de alguns materiais. É um equipamento que possui controle de temperatura e monitoramento *in-line* do torque aplicado a mistura, permitem a adição de materiais ao longo do processamento, além da purga ou inserção de gases na câmara. Porém, devido a sua geometria, os mesmos níveis de mistura obtidos em extrusoras de dupla rosca, não são devidamente reproduzidos. Desta forma, mesmo para aplicação em estudos prévios, de processamento de nanocompósitos de poliolefinas e argilas lamelares, o equipamento não é muito atrativo, já que não representar adequadamente o ambiente de tensões de cisalhamento e de fluxo extensional a que o material estará submetido ao ser processado num equipamento de grande porte como a extrusora. A baixa capacidade de dispersão destes equipamentos se deve à forma como a câmara de mistura é projetada.

Zborowski e Canevarolo [4, 48] desenvolveram uma metodologia de operação de extrusora dupla-rosca em sistema fechado, atuando como um misturador em batelada, que pode simular o processamento de maneira mais adequada do que a operação de um reômetro de torque. O polímero fundido é mantido dentro da extrusora por um período de tempo com a saída para matriz fechada e, através de controle da velocidade de rotação da rosca, é operada com aumento e redução de velocidade senoidal. Assim, aproveita-se a própria

contração/descontração volumétrica do material fundido submetido a diferentes pressões para impor de movimentação ao fluxo dentro da extrusora. Segundo os autores, entre as vantagens de utilizar a extrusora como misturador em batelada, tem-se que o polímero está submetido a uma configuração do equipamento e de operação mais próximos aos da extrusão convencional.

A utilização da extrusora como misturador de batelada, operando em sistema fechado, torna-se uma interessante metodologia para estudo e compreensão dos fenômenos que ocorrem dentro de um EDR.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Utilizou-se polipropileno (PP) homopolímero H501 da Braskem com índice de fluidez (230°C, 2,16Kg) de 10g/10 min, montmorilonita Cloisite 15, 20 e Na⁺ da Southern Clay Products Gonzales/TX, compatibilizante de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) Polybond 3200 da Chemtura com índice de fluidez de 250g/10min (230°C, 2,16Kg) e corante ácido amarelo 49 da Quimanil de nome comercial Amarelo Quimanylon N-3G 200.

4.2 Sistema de Detecção

O *Colorímetro in-line* desenvolvido no projeto é um dispositivo que surgiu a partir da evolução do *Turbidímetro in-line* desenvolvido por Santos e Canevarolo para medidas ópticas em tempo real [9,15, 49, 50]. O detector é posicionado à saída da extrusora acoplado à uma matriz de fenda, realizando as medidas durante a saída do material. Seu funcionamento básico é semelhante ao de um colorímetro comercial, onde uma fotocélula resistiva (*Light Dependent Resistor – LDR*) é iluminada por vários LEDs (*Light-Emitting Diode*) coloridos, medindo a variação de intensidade de luz transmitida através do fluxo fundido, para cada cor. O *Colorímetro in-line* desenvolvido neste trabalho diferencia-se do sistema comercial pois realiza as medidas de atenuação de luz em transmissão, enquanto o outro o faz por reflexão.

O equipamento desenvolvido para as medidas *in-line* é composto pelo detector e periféricos que completam todo o sistema. A Figura 4.1 mostra uma representação esquemática do dispositivo composto por uma matriz do tipo fenda com duas janelas transparentes em lados opostos. Nelas é acoplado o duplo sistema de refrigeração que serve como suporte para as fontes luminosas e fotocélula, pois estes não suportam os níveis de aquecimento típicos do processo de extrusão. A fonte luminosa é composta por quatro LEDs coloridos e está em destaque na Figura 4.1. A fotocélula é ligada a um sistema

condicionador de sinal, placa de aquisição e conversão de sinal e um computador portátil rodando o software desenvolvido para a coleta, processamento, apresentação em tela e armazenamento dos dados.

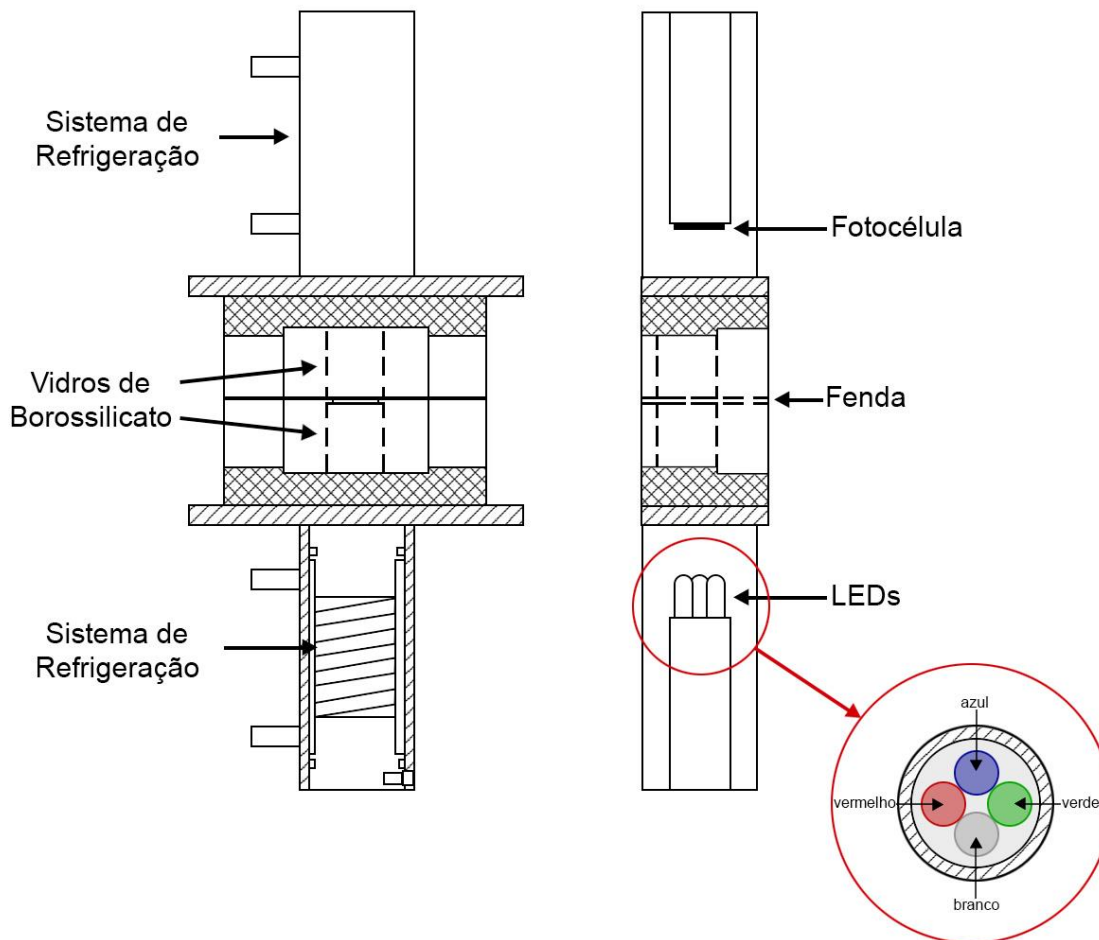


Figura 4.1 Representação esquemática da matriz tipo fenda e do sistema óptico de quantificação da cor do fluxo fundido.

4.2.1 Matriz

A matriz utilizada no projeto é do tipo fenda bipartida unida por parafusos, com dimensões 41X15X1,5 mm e relação L/ D maior do que 10. Cada parte da matriz contém um furo passante, com diâmetro aproximado de 20 mm, para o encaixe das janelas cilíndricas de vidro boro-silicato que permitem a transmissão de luz, passando pela amostra até a fotocélula resistiva. A Figura 4.2 mostra uma foto da matriz, indicando o sistema de travamento das janelas de vidro.

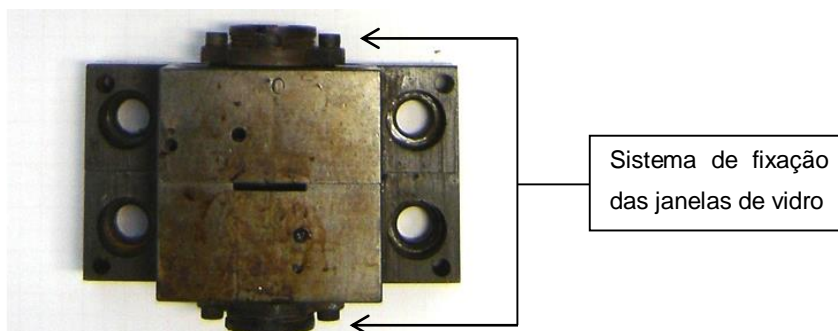


Figura 4.2 Foto da matriz tipo fenda montada com o sistema de fixação das janelas de vidro.

4.2.2 Fonte Luminosa

Como fonte luminosa utilizou-se um conjunto de quatro LEDs de alto brilho. Para compor o sistema de cores RGB (*red, green, blue*) foram utilizados três LEDs coloridos nestas cores. O conjunto com três LEDs coloridos foi preferido à utilização de um único LED RGB, pois não há alinhamento das três cores emitidas neste tipo de LED, enquanto o conjunto com as três cores separadas pode ser facilmente ajustado para iluminar a maior região possível da fotocélula. Um quarto LED branco, também de alto brilho, é utilizado para medidas de turbidez.

A utilização de LEDs coloridos como fonte luminosa permite expandir o sistema de detecção em relação a trabalhos anteriormente desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa, com a utilização do turbidímetro *in-line*. Desta forma, é possível avaliar a variação de intensidade do feixe de luz transmitido em

regiões específicas do espectro visível. A Figura 4.3 mostra as regiões de comprimentos de onda associados a cada LED.

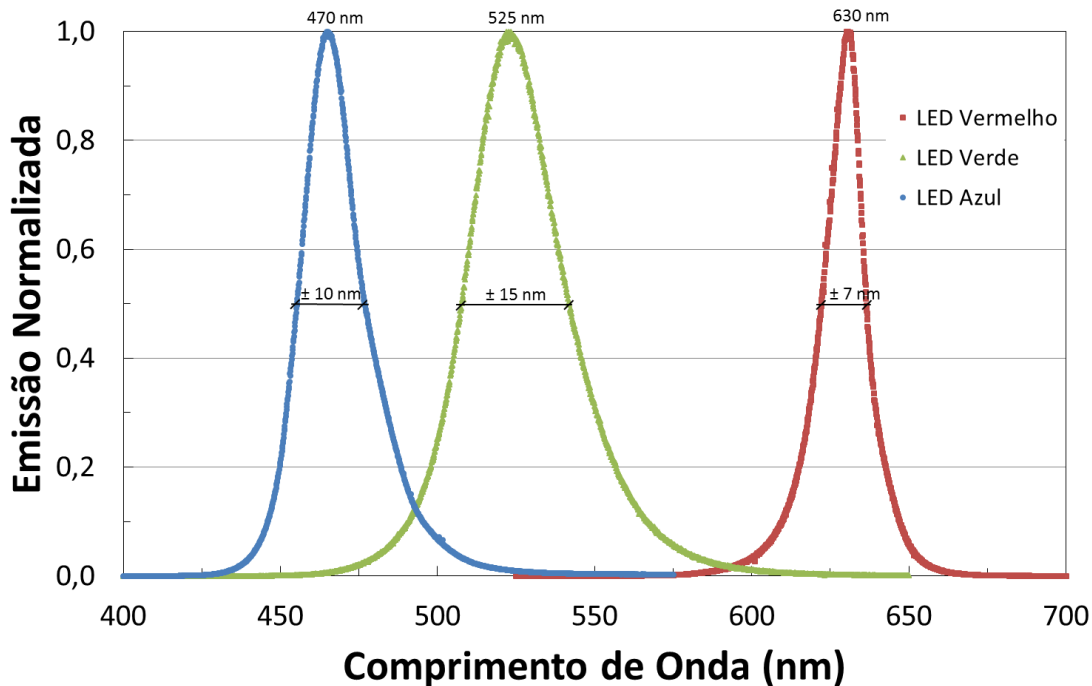


Figura 4.3 Bandas de emissão (em absorvância normalizada) dos LEDs coloridos utilizados para construção do *Colorímetro in-line*.

Embora a luz emitida não seja monocromática, as bandas coloridas são suficientemente estreitas para a realização das análises com bom desempenho, como será demonstrado mais à frente.

A energização dos LEDs é controlada através do software especialmente desenvolvido em plataforma LabView. Ela é feita de forma intermitente e sequencial, cada LED (cor) é energizado por vez durante 1 segundo, enquanto os demais permanecem apagados. O ciclo se completa em 4 segundos, varrendo todas as quatro cores.

4.2.3 Fotocélula

A quantificação da intensidade de luz transmitida é realizada por uma fotocélula resistiva LDR de aproximadamente 11 mm de diâmetro fabricado pela Hamamatsu Corporation. Este tipo de resistor variável é constituído por um substrato de silício e uma camada fotocondutiva de Sulfeto de Cádmio, um material semiconductor com elevada resistência elétrica, quando não exposto à luz, conforme o desenho da Figura 4.4. A fotocélula é sensível às mudanças de intensidade de luz incidida, causando variações lineares de resistência. Com a incidência de luz os elétrons são excitados para a banda condução, diminuindo a resistência e aumentando a condução.

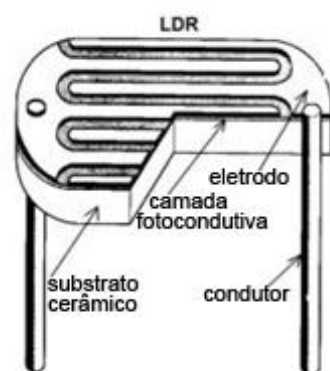


Figura 4.4 Desenho esquemático da fotocélula LDR.

A fotocélula responde linearmente através de variações na condutividade ou resistência em função da luminosidade incidente, conforme gráfico da Figura 4.5 apresentado no catálogo comercial da Hamamatsu Corporation, fabricante de LDR [51], obtido para uma fotocélula similar.

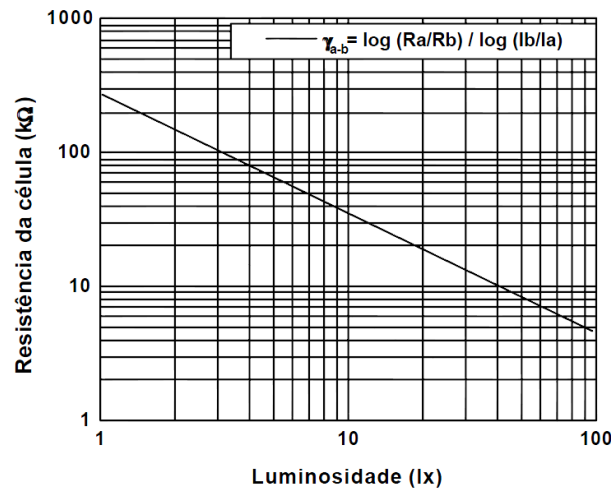


Figura 4.5 Variação linear da resistência elétrica de uma fotocélula LDR com a luz incidente [51].

Tal tipo de detector foi escolhido, pois segundo o fabricante, a resposta de uma fotocélula LDR se aproxima da resposta do olho humano para o espectro de luz visível e, por isso, deve apresentar bons resultados para análises de cores.

4.2.4 Condicionador de Sinais

Por meio do condicionador de sinais tem-se a transformação do valor da resistência obtido como resultado na fotocélula em uma diferença de potencial. Para isso é utilizada uma ponte de Wheatstone. As resistências que compõem a ponte de Wheatstone são oriundas da fotocélula, de um potenciômetro multivoltas, de um resistor variável (tipo trimpot) e de uma resistência fixa. Nesta construção a LDR e o potenciômetro operam em paralelo. O potenciômetro permite o ajuste da linha de base, o que facilita a operação do programa de aquisição de dados para valores convenientes. O resistor variável, por sua vez permite o ajuste do intervalo de leitura efetiva da medida, para valores maiores ou menores de tensão. Com este ajuste torna-se possível variar a sensibilidade do sistema de detecção. Sua alimentação é a partir da rede normal de tensão (220 V) que é filtrada e estabilizada contra oscilações da rede.

4.2.5 Placas de aquisição de dados

Devido à disponibilidade da infraestrutura ter apenas placas de aquisição e saída de sinais da *National Instruments* com apenas dois canais de saída foram necessárias 3 placas. Duas placas foram utilizadas para acionamento dos quatro LEDs, sendo uma delas também responsável por receber o sinal da fotocélula, transformando o sinal analógico recebido em sinal digital. Estas placas são dos modelos USB-6225 e USB-6218. A terceira placa, também do modelo USB-6218, teve apenas um canal de saída utilizado para controlar a rotação da rosca para operação da extrusora em sistema fechado, que será melhor detalhado posteriormente.

A comunicação das placas com o computador é realizada por cabo USB.

4.2.6 Software

O software utilizado no projeto foi desenvolvido na plataforma LabView 8.6, da *National Instruments* (NI). Ele é responsável por enviar sinal para energização dos 4 LEDs e por coletar e processar o sinal da fotocélula. A Figura 4.6 mostra o painel frontal do software.

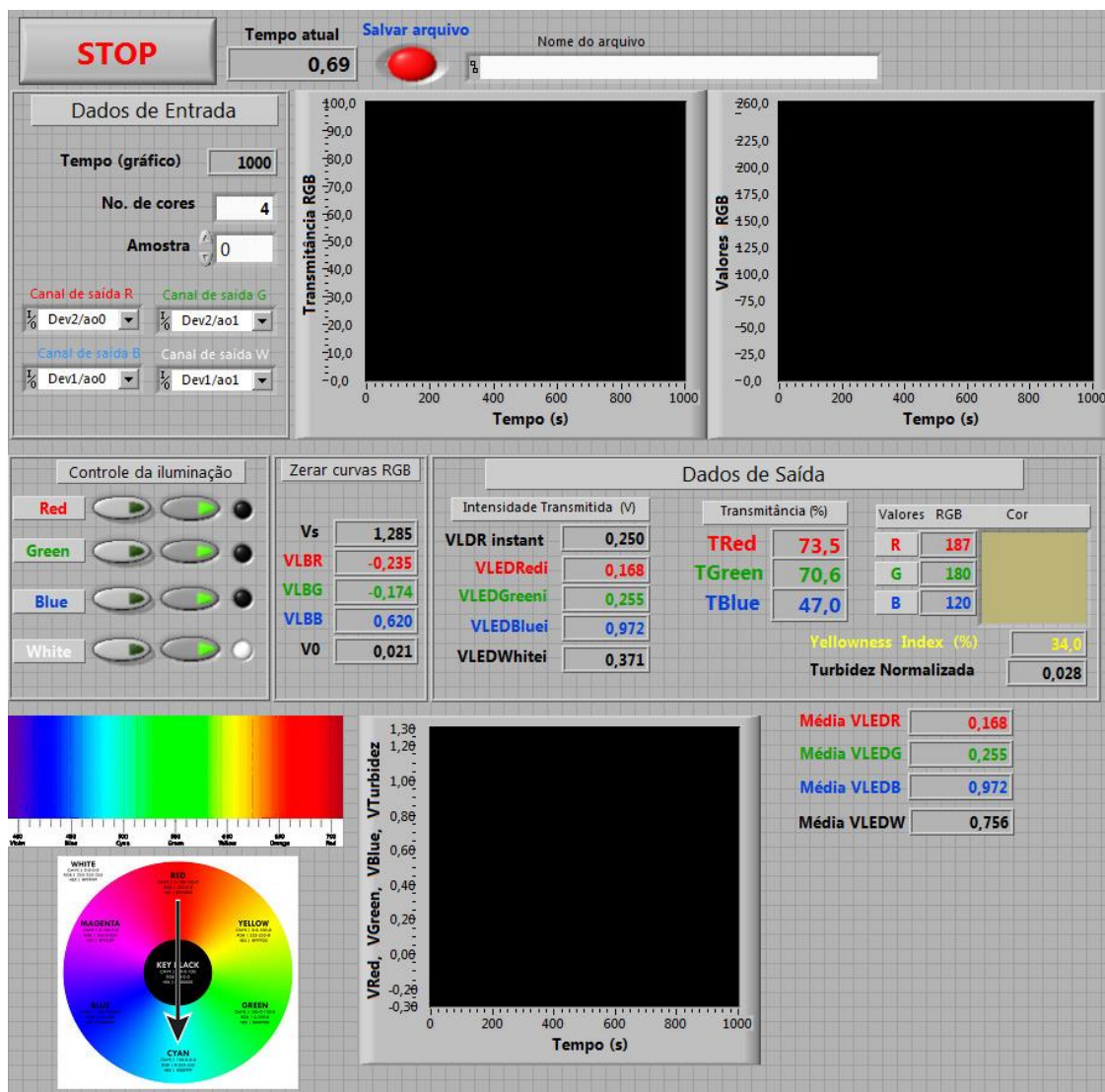


Figura 4.6 Interface do programa desenvolvido em LabView para controle do *Colorímetro in-line*.

Nos dados de entrada são informados ao programa o número de cores para o qual o programa deverá realizar um ciclo de energização sucessivo dos LEDs. Cada um deles é conectado a um canal de saída das placas de aquisição e, como cada placa possui apenas dois canais de saída para envio de sinal, são utilizadas duas placas da NI modelo 6218. Deve-se informar ao programa qual LED está associado a cada um dos canais de saída. No controle de iluminação é possível energizar os LEDs individualmente de maneira contínua ou ajustar para a realização do ciclo de iluminação. Durante o ciclo de iluminação cada cor

é energizada durante um segundo, na sequência vermelho, verde, azul e branco, completando quatro segundos por ciclo. Durante a energização de cada cor há variação da resistência da fotocélula, estes valores são transformados em diferença de potencial e coletados a uma frequência de 5 KHz, calculado a média e compactando-os para 5 Hz. Os dois primeiros valores são descartados e apenas os três últimos utilizados para o cálculo da transmitância e valores RGB resultantes. Esse procedimento é realizado devido à velocidade de resposta da fotocélula que leva 0,1 s para atingir 63% do valor de saturação (V_s). O atraso da resposta da fotocélula também é reduzido mantendo os LEDs constantemente alimentados com uma milivoltagem suficientemente baixa para que não haja emissão de luz e aumentando-a para o valor requerido apenas no período de iluminação. Além disso, o arranque suave imposto para alimentação dos LEDs previne que danos permanentes causados por surtos de corrente possam ocorrer durante a realização de análises em tempo real. A Figura 4.7 mostra o diagrama de blocos referente ao acendimento dos LEDs, sendo possível ver os valores de milivoltagem alimentados pela placa quando um deles está acesso ou apagado. É preciso ressaltar que a voltagem real imposta sobre os LEDs é menor do que a definida no programa, pois as placas usadas não têm potência suficiente para enviar estes valores. Como vantagem tem-se que os LEDs são sempre energizados com a mesma potência o que determina constância na intensidade de luz gerada e também reduz o risco da placa enviar voltagens maiores do que as suportadas pelos LEDs.

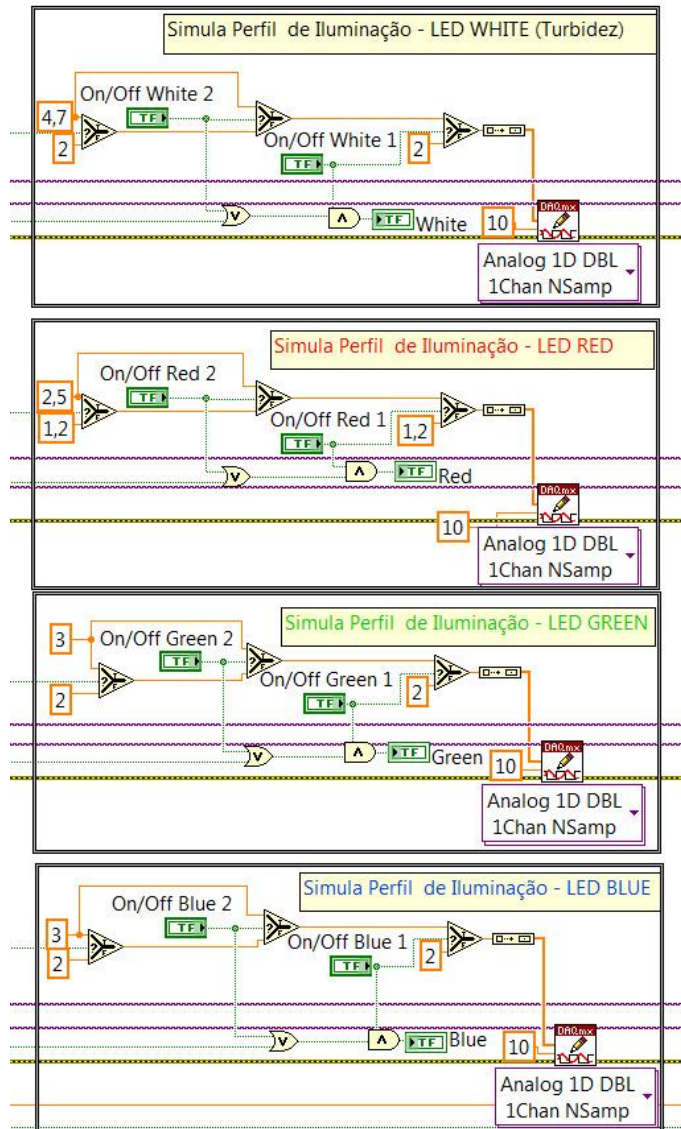
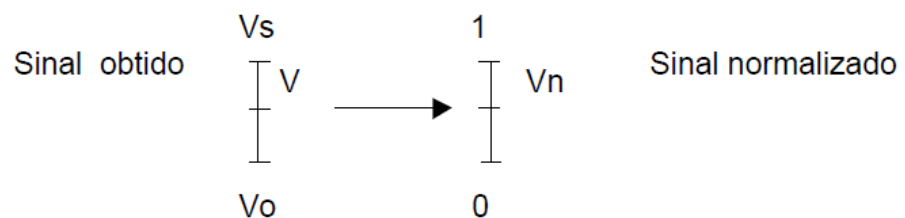


Figura 4.7 Detalhe do diagrama de blocos para a sincronização da alimentação de cada um dos LEDs.

As intensidades luminosas lidas pela fotocélula são mostradas nos dados de saída, no painel frontal do software. A média dos três últimos valores lidos para cada cor é exibida separadamente para cada cor nas caixas *VLEDRedi*, *VLEDGreeni*, *VLEDBluei* e *VLEDWhitei*. As leituras instantâneas de voltagem são utilizadas para o cálculo dos valores RGB, transmitância, turbidez e grau de amarelecimento (*Yellowness*).

Os valores coletados na fotocélula como variação de resistência são transformados em diferença de potencial e precisam ser normalizados para valores entre 0 e 1. Desta forma, elimina-se a linha de base e coloca os valores em uma única escala que permite a comparação entre diferentes medidas. Através da Equação 4.1 é possível obter a voltagem normalizada (V_n) a partir dos valores lidos de voltagem instantânea (V). Para isso desconta-se o valor da linha de base (V_0), total transmitância da luz incidente, e divide-se pelo intervalo de voltagens existente entre a máxima transmissão na linha de base e ausência de transmissão, ou voltagem de saturação (V_s).



$$\frac{V - V_0}{V_s - V_0} = \frac{V_n - 0}{1 - 0} \therefore V_n = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \quad (4.1)$$

Como a intensidade luminosa detectada está relacionada ao aumento da tensão na fotocélula, ela pode ser diretamente relacionada à transmitância (T) através da equação 4.2:

$$T = 1 - V_n \therefore V_n = 1 - T \quad (4.2)$$

Dessa forma, quando a voltagem medida é a mesma da linha de base, V_n é zero e $T = 1$ ou 100%, ou seja, há transmissão máxima. Por outro lado, quando a transmitância é reduzida ao máximo, $T = 0$ e $V_n = 1$, ou seja, atinge-se o voltagem de saturação (V_s). Na prática V_s é a voltagem lida pela fotocélula em *VLDR instant* quando o *Colorímetro in-line* é mantido funcionando em um ambiente totalmente escuro. Como os valores de variação de cor são comparativos e determinados em relação à cor do material utilizado como referência para o branco, é necessário que as medidas da fotocélula para o branco sejam utilizadas como linha de base. Para isso, já com o valor de V_s

colocado na caixa “zerar curvas RGB”, as leituras de voltagem instantâneas para as transmissões máximas de cada cor, exibidas em $VLEDRedi$, $VLEDGreeni$, $VLEDBluei$ e $VLEDWhitei$, para o branco são utilizados para completar os demais campos da caixa “zerar curvas RGB”. Assim, o programa pode calcular os valores de transmissão já normalizados para cada cor através da equação 3.3, obtida através da combinação das equações 4.1 e 4.2:

$$T = 1 - \left(\frac{V - V_0}{V_s - V_0} \right) \therefore T = \frac{V - V_s}{V_0 - V_s} \quad (4.3)$$

onde V é o valor oriundo das leituras em $VLEDRedi$, $VLEDGreeni$, $VLEDBluei$ e V_0 os valores da linha de base para cada cor (VLBR, VLBG, VLBB), resultando nas equações 4.4, 4.5 e 4.6, em percentual:

$$T_{Red} = 100 \times \frac{VLEDRedi - V_s}{VLBR - V_s} \quad (4.4)$$

$$T_{Green} = 100 \times \frac{VLEDGreeni - V_s}{VLBG - V_s} \quad (4.5)$$

$$T_{Blue} = 100 \times \frac{VLEDBluei - V_s}{VLBB - V_s} \quad (4.6)$$

A turbidez é dada em termos de absorção para, assim, fazer uma relação diretamente proporcional com a concentração da espécie presente que gera a turbidez. Assim, aplicando-se a equação 4.1 na equação 3.4 da lei de Lambert-Beer, temos:

$$A = -\log(1 - V_n) \therefore A = \log\left(\frac{1}{1 - V_n}\right) \quad (4.7)$$

Utilizando a notação V_{turb} para denotar a absorvidade na equação e aplicando a equação 4.1 na equação 4.7, temos a equação final para o cálculo da turbidez:

$$V_{turb} = \log \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{V - V_0}{V_s - V_0} \right)} \right) \quad (4.8)$$

O grau de amarelecimento (YI) correlaciona em um único parâmetro os valores de transmitância em cada cor do sistema RGB. A fórmula utilizada no software foi extraída da norma ASTM E313-10 para cálculo de grau de amarelecimento e é uma variação da equação de Hunter utilizada entre 1940 e 1960 para avaliar a cor de plásticos transparentes, que indica o grau de variação da cor da amostra em relação ao branco ideal.

$$YI = 100 \left(\frac{T_{red} - T_{blue}}{T_{green}} \right) \quad (4.9)$$

A Figura 4.8 mostra a caixa de cálculos no diagrama de blocos do programa contendo a sintaxe das equações de transmissão de cada cor, grau de amarelecimento e turbidez.

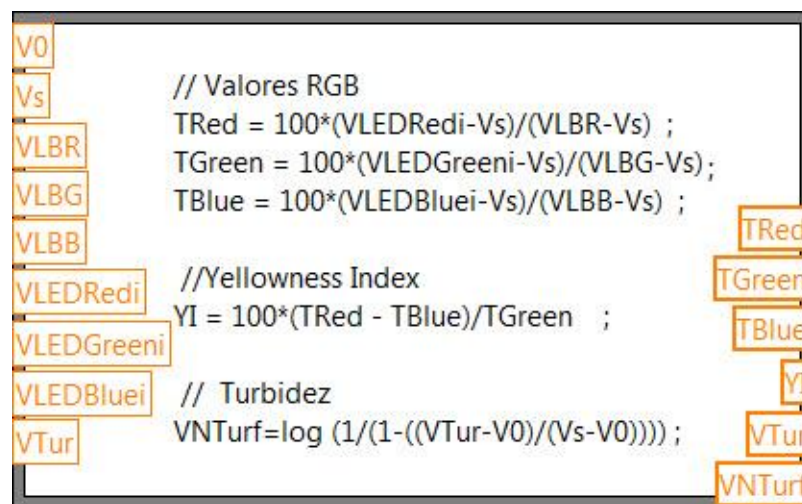


Figura 4.8 Caixa de cálculos do programa mostrando a sintaxe das fórmulas utilizadas para cálculo das transmissões de cada LED, grau de amarelecimento e turbidez.

No software os valores RGB são calculados em uma caixa de cálculos separada. As fórmulas de RGB são obtidas partindo-se da equação 4.3 que

correlaciona a turbidez com a voltagem normalizada. Como o sistema RGB tem escala variando de 0 a 255, todos os termos da equação são multiplicados por 255 e, assim, temos a transmissão denotada como o valor RGB de cada LED. Considerando o cálculo realizado para a cor vermelha temos uma equação análoga a do cálculo de transmissão:

$$RGB_{red} = 255 - 255 \left(\frac{V - V_0}{V_s - V_0} \right) \therefore RGB_{red} = 255 \left(\frac{V - V_s}{V_0 - V_s} \right) \quad (4.10)$$

A mesma sintaxe desta equação é aplicada para as demais cores e é mostrada na Figura 4.9, apresentando a caixa de cálculos das cores RGB.



Figura 4.9 Caixa de cálculos com a sintaxe para as equações de RGB.

4.3 Validação do *Colorímetro in-line*

4.3.1 Validação em Bancada

A resposta do detector desenvolvido foi avaliada em bancada utilizando-se de soluções aquosas coloridas com concentração conhecida e variável com corantes ácidos. A matriz utilizada para estes teste é feita em teflon e possui um canal com espaçamento de 1,5 mm entre as janelas de vidro que separam a fonte luminosa e a fotocélula. A Figura 4.10 mostra foto com os detalhes da matriz utilizada.

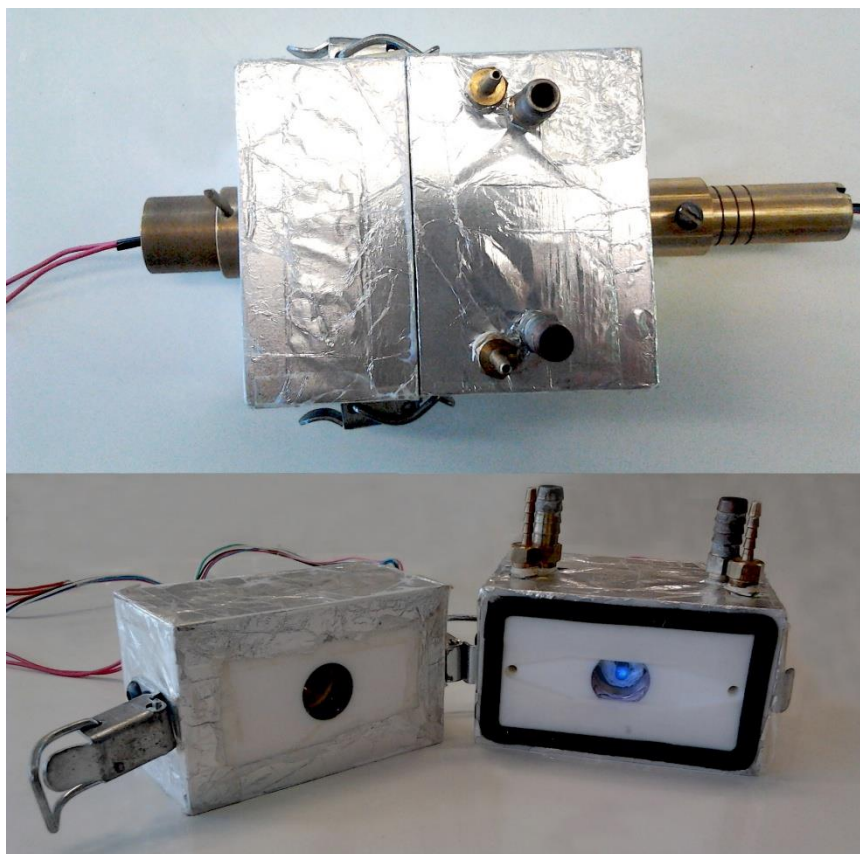


Figura 4.10 Foto da matriz de bancada utilizada para validação do *Colorímetro in-line*. Acima é mostrada a disposição da fotocélula e fonte luminosa em lados opostos da matriz de teflon. Abaixo detalhe do canal por onde circula a solução aquosa colorida padrão.

Os corantes ácidos utilizados no experimento são capazes de manter sua cor original constante, variando-se apenas o grau de absorção do feixe luminoso de acordo com sua concentração. Para esta avaliação foram utilizados corantes ácidos vermelho, amarelo, verde e azul, pertencentes à categoria dos azo-compostos. A fórmula química do corante ácido amarelo 49 é mostrada na Figura 4.11.

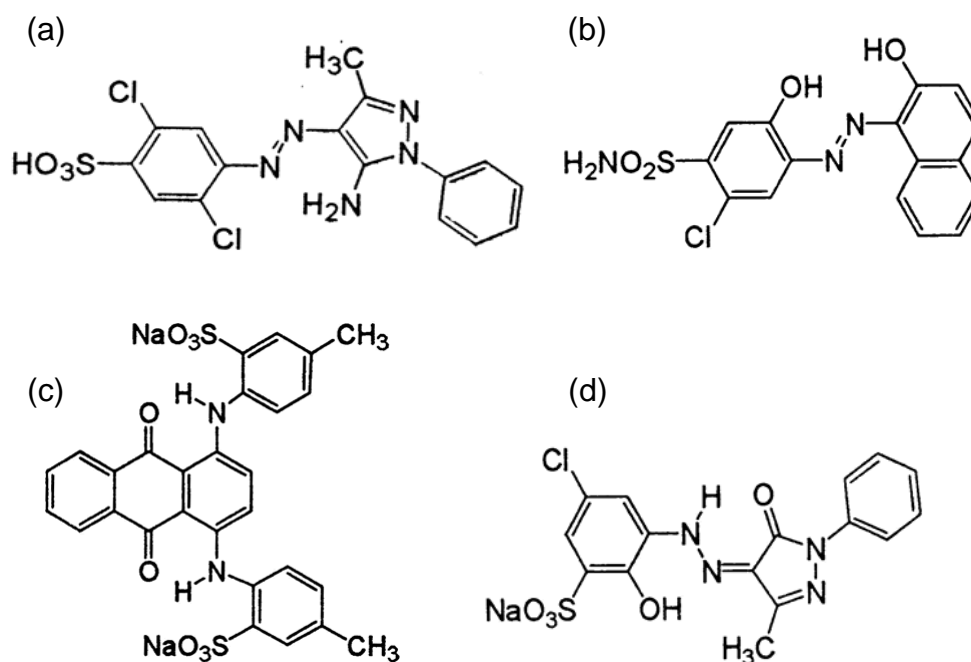


Figura 4.11 Fórmula química dos corantes ácidos (a) amarelo 49, (b) azul 356, (c) verde 95 e (d) vermelho 362.

A Figura 4.12 mostra uma representação esquemática do sistema de validação. Em um béquer contendo uma bomba de aquário, responsável pela circulação do fluido pela matriz do *Colorímetro in-line*, foi adicionado um 1 litro de água deionizada.

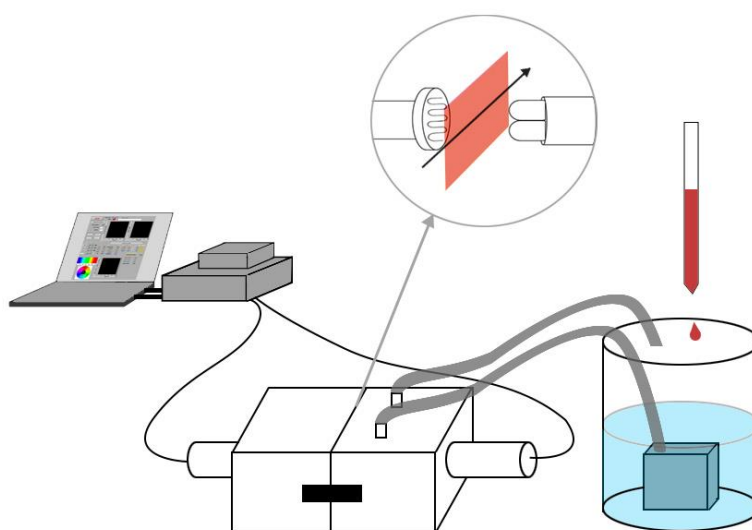


Figura 4.12 Representação do sistema de detecção utilizado em bancada para validação do *Colorímetro in-line*.

Com o *Colorímetro in-line* foram determinados os valores de V_s e V_o para cada uma das cores, estabelecendo os valores lidos de voltagem para a água deionizada como branco. Ao volume de água, bombeado para circular de maneira contínua pela matriz, foram adicionados volumes conhecidos das soluções concentradas de corante ácido, de maneira a aumentar a concentração de corante no meio progressivamente. A cada adição de volume da solução concentrada de corante foram coletadas informações relativas às variações de cor, transmitâncias e turbidez após a estabilização do sinal. Os valores médios de cada concentração foram transformados em valores de absorção utilizando a lei de Beer-Lambert. Para a linha de base foram utilizados os valores de voltagem resultante na fotocélula iluminada pelos feixes dos LEDs atenuados após passarem pela água pura. A Tabela 4.1 apresenta os volumes da solução de corante, de concentração original de 1 g/L, adicionados ao sistema de bombeamento.

Tabela 4.1 Faixas de volumes adicionados das soluções de corante para análise colorimétrica e volume total de cada faixa de adição.

Volume adicionado	Volume total para troca de adição
0,1 mL	2 mL
1 mL	20 mL
5 mL	70 mL

4.3.2 Validação *in situ* na extrusora

A validação do dispositivo na extrusora foi realizada de maneira similar à validação em bancada. Um máster do corante ácido amarelo 49 em polipropileno foi produzido com concentração de 0,1g/kg e diluído em matriz de PP para obtenção de uma curva de calibração. Foram realizadas diluições do máster em PP para as concentrações 0,0025g/kg, 0,005g/kg, 0,01g/kg e 0,02g/kg. As amostras foram processadas na extrusora à 200°C, 100 rpm e alimentação de 3kg/h, sendo analisadas pelo *Colorímetro in-line* após atingido o estado estacionário. Previamente foi determinado a intensidade da linha de base, processando PP puro na extrusora sob as mesmas condições de alimentação, rotação da rosca e temperatura.

4.4 Reprocessamento de Polipropileno

Para estudar a degradação de polipropileno causada por reprocessamento na extrusora, uma amostra de PP puro foi processada tal como recebido em uma extrusora dupla-rosca modular ZSK-30 (Werner & Pfeleiderer, Alemanha) corrotante com alimentador gravimétrico K-Tron. O material foi alimentado a uma vazão de 3kg/h e processado a 100 rpm utilizando perfil de perfil de rosca condutivo, formado apenas por elementos de rosca com função de condução do material fundido, e perfil de temperatura constante de 200°C. Ao sair do cabeçote da extrusora o polímero fundido passa pela matriz tipo fenda onde está acoplado o *Colorímetro in-line*, responsável pela quantificação da cor do fundido. A seguir o extrudado é resfriado em uma calha com água circulante e picotado para posteriores medidas *off-line*.

As análises colorimétricas são iniciadas logo que o material começa a sair da extrusora e são conduzidas durante todo o processo, aproximadamente uma hora. Após cada extrusão uma amostra foi coletada para as análises *off-line* e o restante foi reprocessado sob as mesmas condições mais 5 vezes. A Figura 4.13 ilustra esquematicamente a metodologia usada no reprocessamento.

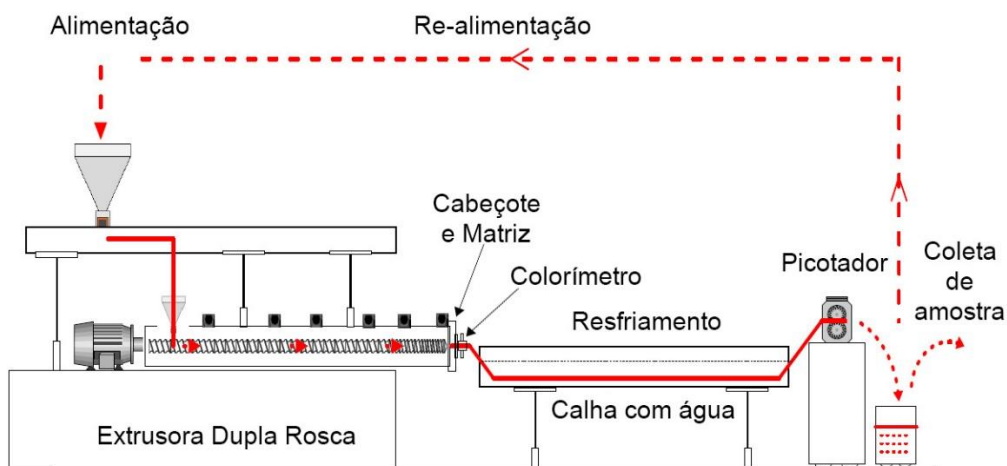


Figura 4.13 Esquema ilustrando a metodologia utilizada para o reprocessamento na extrusão [52].

4.5 Preparação de nanocompósitos de Polipropileno e montmorilonita (PP/MMT)

Foram preparados três tipos de másters de PP/MMT usando em cada formulação uma das argilas Na⁺, 15 ou 20. A concentração dos másters foi de 30% em massa, e a incorporação das cargas foi realizada em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque (Haake Rheomix 600) à temperatura de 180°C, rotação de 100 rpm e tempo de mistura de 5 minutos.

As formulações finais de nanocompósitos foram preparadas na extrusora dupla rosca ZSK-30, diluindo-se quantidade adequada de máster em PP a fim de obter uma concentração final de 1% de nanoargila. Foram preparadas formulações com e sem compatibilizante (3%) para as argilas 15 e 20. Além disso, foi processada quantidade suficiente de PP puro e PP com compatibilizante para serem utilizados como branco para ajuste da linha de base do *Colorímetro in-line*. Foi utilizado perfil de rosca condutivo e perfil de temperaturas constante a 200°C, alimentação de 5kg/h e rotação da rosca de 100rpm.

4.6 Processamento em sistema fechado

Para analisar o efeito de diferentes elementos de rosca presentes sobre a mistura e dispersão de nanocompósitos, as formulações contendo nanoargilas foram processadas com a extrusora operando em sistema fechado em batelada. À saída da matriz de fenda é acoplada uma válvula de bloqueio do fluxo. A Figura 4.14 mostra um diagrama básico de posicionamento da válvula quando aberta e fechada. Uma foto da válvula acoplada à matriz de fenda e cabeçote da extrusora é apresentada na Figura 4.15.



Figura 4.14 Representação da válvula utilizada para fechar a saída da extrusora.
 a) Posição aberta para a passagem de fluxo. b) Posição fechada para bloqueio do fluxo polimérico [48].

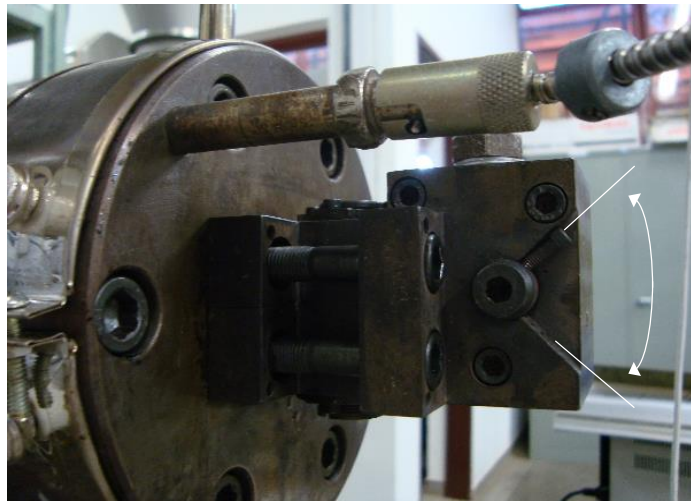


Figura 4.15 Região da saída da extrusora mostrando, da esquerda para a direita o bloco circular com canal cônico, matriz tipo fenda (sem o sistema óptico) e válvula de fechamento da extrusora. Todo o conjunto é interligado através de parafusos [53].

As condições operacionais de mistura foram determinadas e aplicadas de maneira que possam ser gerados ciclos de deslocamento do material fundido para a frente e para trás, no interior do barril. Tal movimento é possível devido à compressibilidade do fundido gerada pelo aumento e redução de pressão internos causados a partir de variações na velocidade de rotação de rosca, permitido, assim, o surgimento de um pequeno fluxo de material dentro do barril. A movimentação do fundido depende da capacidade de compressão/expansão volumétrica do fundido sob condições cíclicas de pressão. Desta forma, força-se que a mistura de polímero fundido contendo nanoargila movimente sobre os

elementos de rosca. O processo de ciclagem da pressão foi repetido para quatro perfis de rosca diferentes. O mais simples contém apenas elementos de condução os demais contém elementos de malaxagem visando aumentar localmente o grau de mistura e exfoliação em relação às demais regiões da rosca. Os perfis de rosca utilizados foram:

- a) CON – perfil de rosca condutivo contendo apenas elementos de condução;
- b) KB45 – perfil de rosca contendo um elemento de malaxagem KB4514, 45° e 14mm de comprimento, posicionado a 280mm da saída da extrusora;
- c) KB45d – perfil de rosca contendo um elemento de malaxagem KB4514, 45° e 14mm de comprimento, com posição deslocada a 140mm da saída da extrusora e
- d) KB90 – perfil de rosca contendo um elemento de malaxagem KB9014, 90° e 14mm de comprimento, posicionado a 280mm da saída da extrusora.

A Figura 4.16 apresenta tais perfis de rosca.

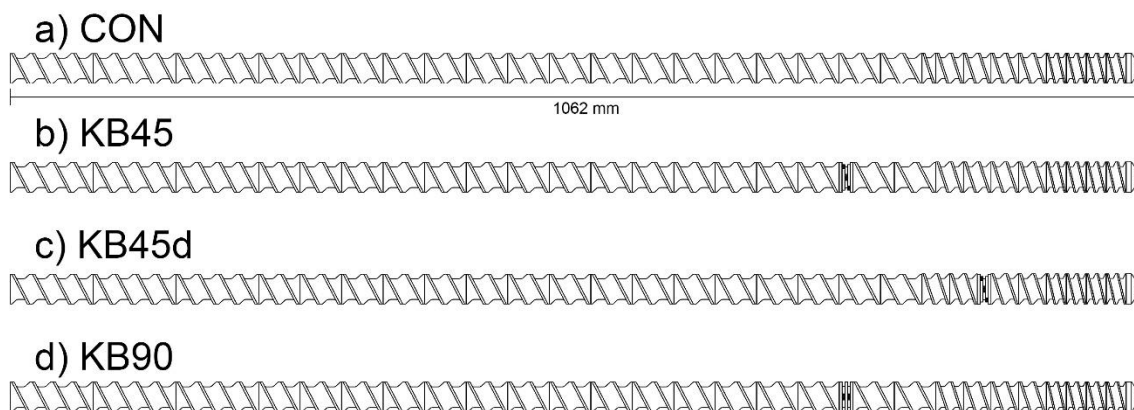


Figura 4.16 Representação dos diferentes perfis de rosca e posicionamento dos elementos de malaxagem. (a) Perfil condutivo. (b) Perfil contendo um elemento de malaxagem de 45° posicionado a 280mm da saída da extrusora, na metade do preenchimento de rosca previsto para o trabalho em sistema fechado. (c) Perfil contendo um elemento de malaxagem de 45° posicionado a 140mm da saída da extrusora, deslocado para um quarto do preenchimento de rosca. (d) Perfil

contendo um elemento de malaxagem de 90° posicionado a 280mm da saída da extrusora

Conhecendo-se o volume interno do barril e o volume ocupado pelos elementos de rosca de cada perfil utilizado, o deslocamento do polímero fundido no interior do barril é previsto a partir das curvas de variação de volume específico do material. A Figura 4.17 mostra o gráfico de PVT que descreve as relações de variação de pressão, volume específico e temperatura de um PP homopolímero, podendo-se observar a região de fusão da fase cristalina do material através da descontinuidade da curva.

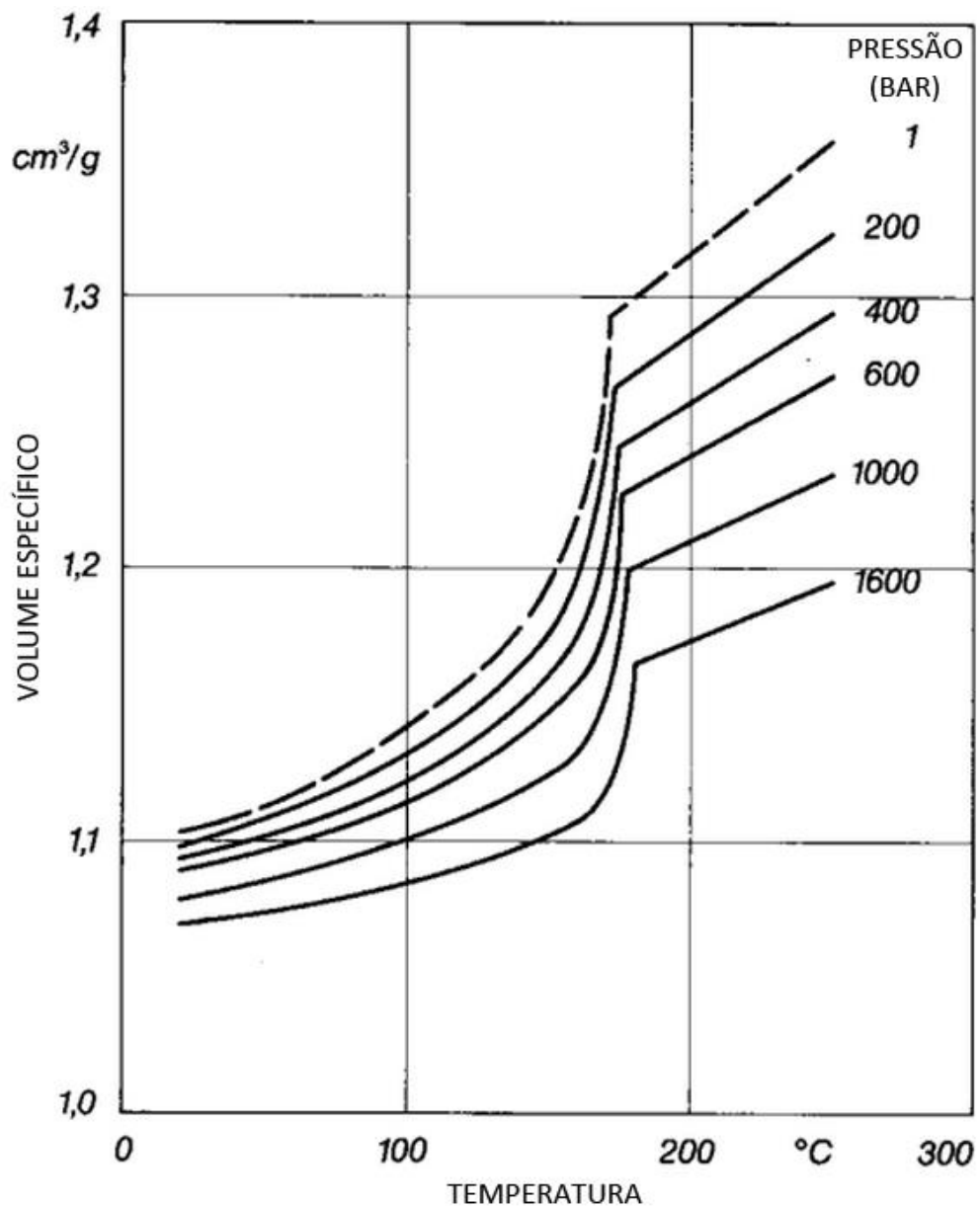


Figura 4.17 Gráfico de PVT para PP homopolímero [54].

O cálculo para previsão do grau de contração e expansão do material é realizado para cada perfil de rosca utilizado considerando, numa simplificação, que a pressão aplicada sobre o polímero fundido cai linearmente da região de máxima pressão, localizada no cabeçote da extrusora, até a pressão atmosférica onde termina a frente de fluxo polimérico. Os dados de PVT utilizados para os cálculos foram obtidos experimentalmente no PVT Smart Rheo 2000 Single Bore da CEAST. Os ensaios foram realizados às temperaturas constantes de 190 e

200°C, geralmente as utilizadas para processamento de PP, obtendo a variação de volume específico do material conforme aumento de pressão aplicada pelo equipamento. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1. Dessa forma, escolheu-se a temperatura de 200°C para o processamento do material, aproveitando a maior variação de volume específico entre as pressões aplicadas.

Tabela 4.1 Dados de volume específico obtidos através de análise de PVT para a amostra de PP puro.

Pressão (psi)	T (°C)	Volume Específico (g/cm ³)
15	190	1,306
15	200	1,315
1015	190	1,295
1015	200	1,304
2900	190	1,277
2900	200	1,285

A variação de volume específico obtida foi então utilizada para determinar a seção ocupada pelo material fundido ao longo do comprimento total da rosca (1062mm). Considera-se a pressão máxima de trabalho como 1000 psi, limitada a este valor para evitar vazamentos pelas janelas de vidro da matriz do tipo fenda, e que a pressão varia linearmente sobre o material fundido até a pressão atmosférica, à qual está submetida a região do material mais afastada do cabeçote da extrusora. Assim, pode-se obter o preenchimento do barril da extrusora para diferentes quantidades de material adicionado, como ilustra a Figura 4.18.

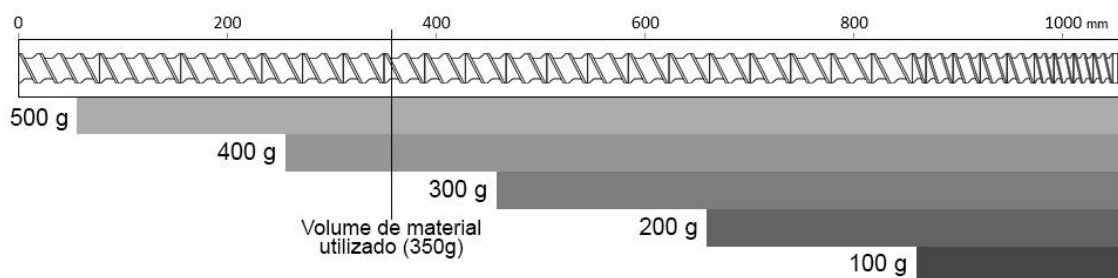


Figura 4.18 Preenchimento do barril da extrusora para diferentes quantidades (como indicadas) de polipropileno à 200°C.

O deslocamento da frente de fluxo de polímero fundido varia proporcionalmente à quantidade de material adicionado à extrusora, sendo que quanto maior a quantidade de material adicionado à extrusora, maior será o deslocamento efetivo de material no barril. Desta forma, para evitar que parte do material não esteja fundido quando a ciclagem de material for realizada, em ciclos senoidais de aumento e redução de pressão através do tempo, mas mantendo o objetivo de poder ter o maior deslocamento possível, fixou-se o peso de 350g de PP. Assim, considerando que a pressão, responsável por gerar a movimentação do material, é baixa, ela ainda é suficiente para movimentar o polímero fundido sobre um dos filetes do elemento de malaxagem KB4514 (45° e 14mm de comprimento) que possui 2,1mm de espessura.

Finalmente, para a realização dos experimentos com a extrusora operando em sistema fechado, foram adicionadas manualmente ao barril da extrusora 350g da formulação de nanocompósito. A variação de cor foi monitorada desde o início da adição, podendo, assim, determinar a chegada do material à saída da matriz. Neste momento a extrusora foi parada, a válvula na saída da matriz fechada e o controle sobre a rotação da rosca transferido para o software Reotorque desenvolvido em LabView por Zborowski [4]. Controlando a extrusora pelo computador, foram aplicados 10 ciclos senoidais de um minuto cada, variando a pressão no cabeçote de 10 a 1000 psi. Após a ciclagem termomecânica, a válvula foi aberta e a descarga do material foi realizada a uma pressão constante de 300psi. Foram registrados a absorção nas diferentes cores

e a turbidez durante toda a descarga. Também foram coletadas formulações do material a cada dois minutos de descarga para medidas *off-line* posteriores.

Antes da ciclagem termomecânica dos nanocompósitos, para cada perfil de rosca, foi determinado o branco para alimentação das condições iniciais de cálculo do software do *Colorímetro in-line*. Para isso foi realizada a ciclagem termomecânica de 350g de PP puro pré-extrudado sob as mesmas condições de pressão, tempo e temperatura. Os valores de milivoltagem lidos em cada LED foram utilizados para determinar a linha de base para as formulações de nanocompósitos Na+, 15 e 20 sem compatibilizante. Para as formulações 15 e 20 com compatibilizante a linha de base foi definida a partir da ciclagem do PP pré-extrudado com mesma concentração de compatibilizante. Desta forma, são excluídas as contribuições de cor causadas pela presença do compatibilizante ou por degradação da matriz.

4.7 Ensaios de espectrometria no Infravermelho

As amostras reprocessadas foram caracterizadas *off-line* por espectroscopia no infravermelho para verificar a formação e consumo de grupos funcionais. Para isso as amostras foram prensadas a quente formando filmes a 180°C, durante 2 minutos à pressão de 6 bar. Os filmes foram resfriados ao ar atingindo espessura média de 1000 microns (1mm). As amostras foram analisadas em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 1000, com transformada de Fourier, no modo absorbância com 64 varreduras.

Foram também produzidos filmes com espessura média de 1,5mm com o objetivo de aumentar o caminho óptico das amostras a fim de tentar observar melhor a formação de carbonilas e ligações duplas na região de 1600 a 1800 cm^{-1} , já que os níveis de degradação são muito baixos. O aumento de espessura dos filmes para esta análise baseia-se na equação desenvolvida por Gugumus [55] que correlaciona linearmente a intensidade da oxidação do polipropileno (na forma do índice de carbonilas) e a espessura do filme analisado.

4.8 Ensaio reológico

Os ensaios reológicos foram realizados para avaliar a degradação das amostras reprocessadas, observando-se a queda na viscosidade e no valor de η_0 em um reômetro placa-placa Ares modelo AGR2 em regime oscilatório e de fluxo em regime permanente.

Nos ensaios de fluxo em regime permanente, foram medidos os valores de viscosidade em função da taxa de cisalhamento nas seguintes condições: temperatura de operação de 180°C; taxa de cisalhamento, (s^{-1}), variando de $0,01s^{-1}$ a $700s^{-1}$; conjunto de placas paralelas com 25 mm de diâmetro; tempo de coleta de dados de 20 segundos por ponto e 10 pontos por década.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Validação e Calibração do *Colorímetro in-line*

5.1.1 Validação em Bancada

A Figura 5.1 apresenta o espectro UV-Visível, utilizado na validação do *Colorímetro in-line*, obtido com o espectrômetro comercial. O espectro de absorção do corante ácido apresenta absorção de comprimentos de onda predominantemente na região do espectro referente ao azul e violeta, com máxima absorção ocorrendo na região do violeta à 400 nm. A coloração absorvida pela amostra é complementar à coloração amarela enxergada pelo olho humano, que reconhece as sensações de cores como uma combinação dos espectros não absorvidos pelo material

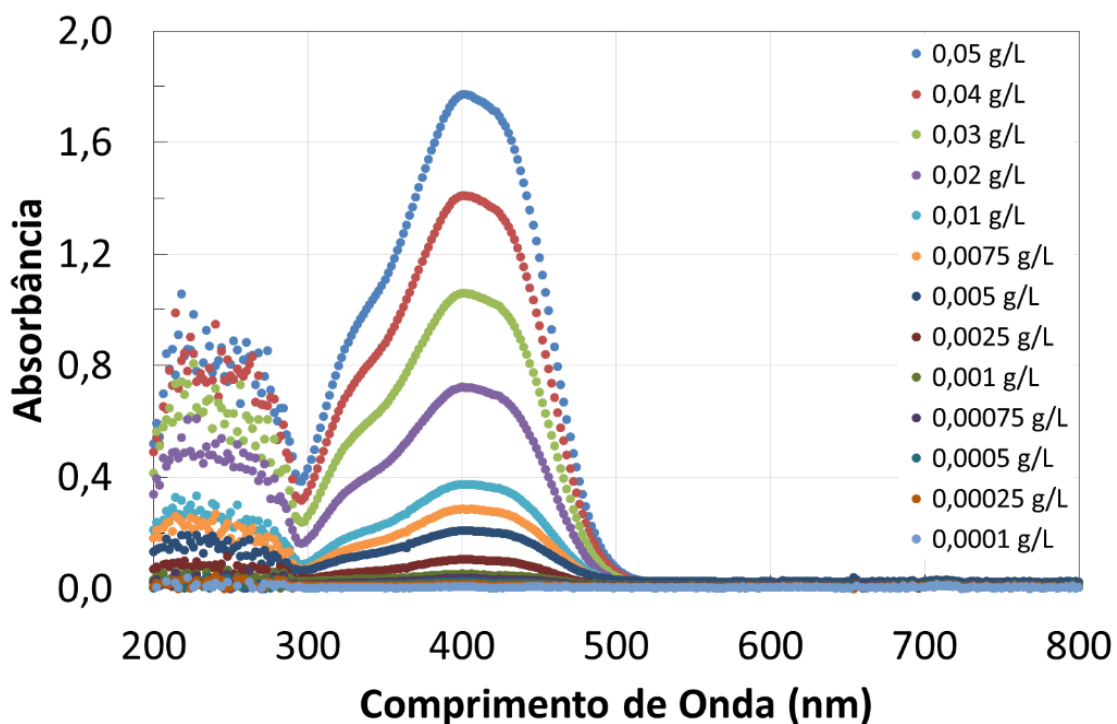


Figura 5.1 Espectros no UV-Visível obtidos para diluições de solução aquosas de corante ácido amarelo.

A primeira validação do *Colorímetro* e de sua metodologia de análise foi realizada em bancada, buscando melhorar o equipamento e prepará-lo para ser

aplicado posteriormente na extrusora. Nesta etapa vários ajustes foram realizados no software, LEDs e fotocélulas, até o sistema ser otimizado e estar pronto para validação. Para isso procedeu-se conforme a metodologia descrita em 4.3.1. A cada adição da solução concentrada de corante, e após homogeneização, coletou-se os sinais de transmissão em cada cor por um período aproximado de 1 minuto e calculou-se o valor médio. A média das transmitâncias foi convertida para absorbâncias pela equação 3.4, da Lei de Beer-Lambert, e correlacionada com a concentração do corante diluído no meio aquoso. A absorção, para cada uma das cores de iluminação da solução de corante ácido amarelo está mostrada na Figura 5.2, comparados com a curva de absorção obtida pelo espectrofotômetro comercial no UV-Visível no comprimento de onda de 470 nm, onde ocorre o pico de emissão do LED azul.

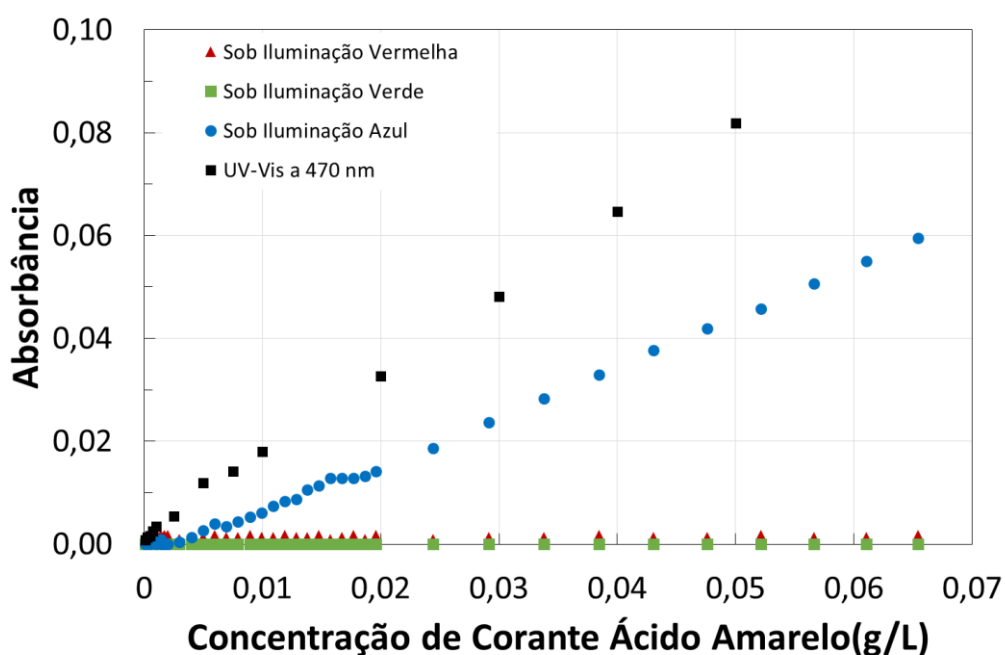


Figura 5.2 Absorções medidas com o *Colorímetro in-line* em bancada para diferentes concentrações de solução aquosa de ácido amarelo. Para efeito de comparação, estão também apresentados os valores de absorção obtidos para a mesma solução analisada por um equipamento comercial de espectroscopia no UV-Visível, medida a 470nm.

As curvas obedecem a lei de Beer-Lambert, mostrando uma relação linear entre a absorção observada e a concentração do corante ácido amarelo. Em

todas as cores a resolução do sinal não é aceitável para concentrações abaixo de 1ppm, onde a absorção no azul fica abaixo de 0,01. Isso ocorre, pois o cálculo que envolve a divisão de duas variáveis diverge quando estes valores se tornam próximos. O mesmo efeito ocorre também para níveis muito baixos de transmissão, onde a função logaritmo fica muito instável.

Pela utilização de um sistema discreto de emissão de bandas de diferentes cores, através dos LEDs, não é possível realizar a medida precisamente no comprimento de onda onde ocorre o máximo de absorção do material, caso o ponto máximo ocorra fora da faixa de comprimentos de onda emitidos pelos LEDs. No entanto, o equipamento é capaz de medir a contribuição de absorção em cada região específica do espectro de luz visível emitido pelos LEDs, tornando esta análise mais específica e refinada do que trabalhos anteriores desenvolvidos com análise de turbidimetria [9].

As diferentes inclinações das retas obtidas com o Colorímetro e o espectrômetro comercial podem indicar uma diferença nos coeficientes molares de absorção (ϵ). Isso pode ser resultado de alguns fatores que diferenciam as análises realizadas com estes diferentes equipamentos. No colorímetro, o comprimento de onda emitido pelo LED apresenta como uma banda de emissão, mais larga que o espectrômetro comercial, que incide sobre a amostra comprimentos de onda específicos de maneira discreta. Dessa forma, embora a banda de emissão seja estreita, ela englobará todas as interações possíveis que poderão ocorrer no material exposto aqueles comprimentos de onda ocorrendo simultaneamente, enquanto, mudando a resposta obtida, já que alguns processos poderão interferir ou impedir processos que ocorreriam caso a amostra fosse submetida a um único comprimento de onda específico. Além disso, o tempo de exposição em que a banda ou comprimento de onda são focados sobre a amostra é diferente nos dois equipamentos, por isso não é possível esperar que as respostas dos diferentes equipamentos sejam as mesmas. No entanto estas observações não impactam significativamente sobre a performance quantitativa do Colorímetro desenvolvido, já que este apresenta resultados que estão de acordo com a lei de Lambert-Beer.

A Figura 5.3 mostra exemplos de cores obtidas para algumas concentrações analisadas. Embora a mudança de cor seja muito sutil para ser observada pelo olho humano, o *Colorímetro in-line* foi capaz de distinguir a mudança de cor adequadamente, como pode ser observado na Tabela 5.1.

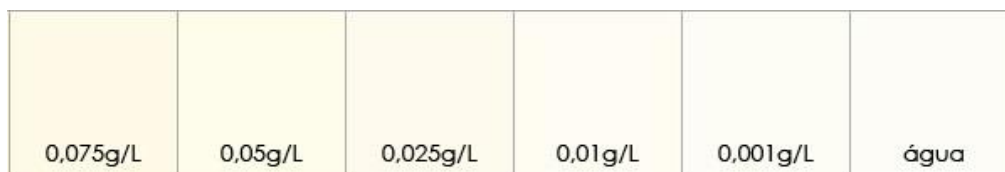


Figura 5.3 Cores formada a partir de algumas concentrações (como indicado) de ácido amarelo diluído em água.

Tabela 5.1 Valores de RGB, CIE-Lab e HSB das cores apresentadas na Figura 5.3, para soluções aquosas do corante ácido amarelo bem diluído.

	Água	0,001 g/L	0,01 g/L	0,025 g/L	0,05 g/L	0,075 g/L
R	255	253	255	254	254	255
G	255	253	252	250	253	250
B	255	245	243	238	235	231
L	100	99	99	98	99	98
a	0	-1	0	0	-2	-1
b	0	4	5	6	9	10
H	0	60	45	45	57	47
S	0	3	5	6	7	9
B	100	99	100	99	99	100

Através do parâmetro *b* do sistema CIE-Lab nota-se o deslocamento da coloração para a região amarela do modelo de cores. A contribuição de absorção observada na cor vermelha reflete em baixos deslocamentos da coloração no eixo *a*, oscilando em direção ao verde e o ponto zero. Conseqüentemente, no sistema HSB podemos verificar que, para pontos onde não há contribuição do parâmetro *a* do CIE-LAB, ou que essa contribuição é pequena frente ao parâmetro *b*, a tonalidade da solução fica localizada a 45° correspondendo exatamente ao ponto amarelo do círculo HSB, oscilando para regiões levemente

esverdeadas a 60° nas concentrações 0,001 e 0,05 g/L, onde o deslocamento no verde é mais significativo.

Os ensaios foram repetidos para outros corantes ácidos, buscando avaliar a versatilidade do *Colorímetro in-line* desenvolvido para controle de absorção nas demais cores do espectro visível. É possível observar que a relação linear entre a absorção e a concentração estabelecida por Lambert-Beer também é respeitada para todos os demais corantes. A absorção analisada pelo *Colorímetro in-line* é mais expressiva para certas cores, que correspondem, para aquele composto, às regiões de maior absorção do espectro visível analisadas por espectroscopia.

A Figura 5.4 mostra as curvas obtidas no *Colorímetro in-line* para o corante azul juntamente com o espectros de UV-Visível obtidos por espectroscopia com equipamento comercial para cada as diferentes concentrações.

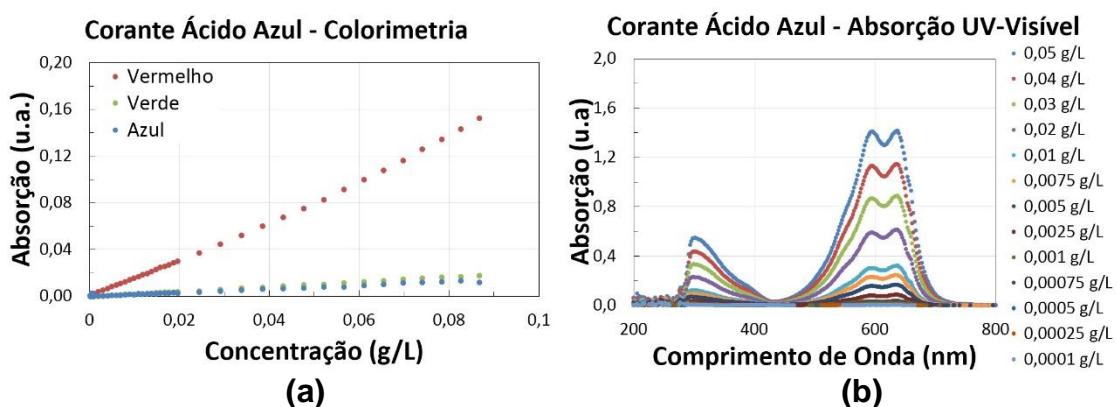


Figura 5.4 Resposta do *Colorímetro in-line* (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido azul.

Para o corante azul, cuja cor complementar é o laranja, a absorção mais significativa dos feixes de luz emitidos sobre a amostra ocorre para o LED de cor vermelha, que abrange os comprimentos de onda de 620 a 640 nm. Esta mesma região corresponde a grande parte do pico duplo observado no espectro visível (Figura 5.5-b) que se estende de 450 até 700 nm, com os picos ocorrendo em 496 e 635 nm. Os baixos níveis de absorção que ocorrem nas cores verde e azul

são decorrentes das absorções nas regiões violeta e amarela do espectro visível, pois as regiões de emissão destes LEDs coincidem com o início ou final dessas bandas de absorção.

O corante verde, Figura 5.5, apresenta várias regiões de absorção no espectro visível e em níveis mais baixos quando comparado com os demais corantes testados. Conseqüentemente, ao ser analisado pelo *Colorímetro in-line* nota-se que a maior absorção ocorre na cor vermelha (620 a 640 nm) e que há uma contribuição de absorção importante na cor azul (455 a 475 nm), regiões do espectro visível onde tem-se os dois picos de absorção mostrados pela espectroscopia.

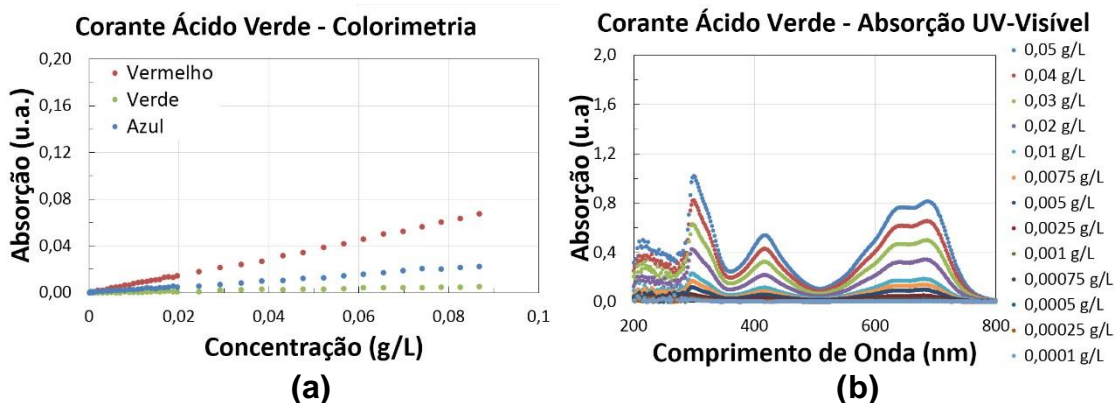


Figura 5.5 Resposta do *Colorímetro in-line* (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido verde.

Para o corante vermelho, Figura 5.6, temos significativas absorções nas cores verde e azul. Na Figura 5.6-b a banda de absorção na região da cor verde está estourada para as maiores concentrações, podendo explicar porque a absorção na cor verde não é maior quando a amostra é analisada pelo *Colorímetro in-line*. Além disso percebe-se que este corante absorve todas as faixas do espectro UV e visível, exceto na faixa do vermelho, cuja cor é percebida pelo olho humano.

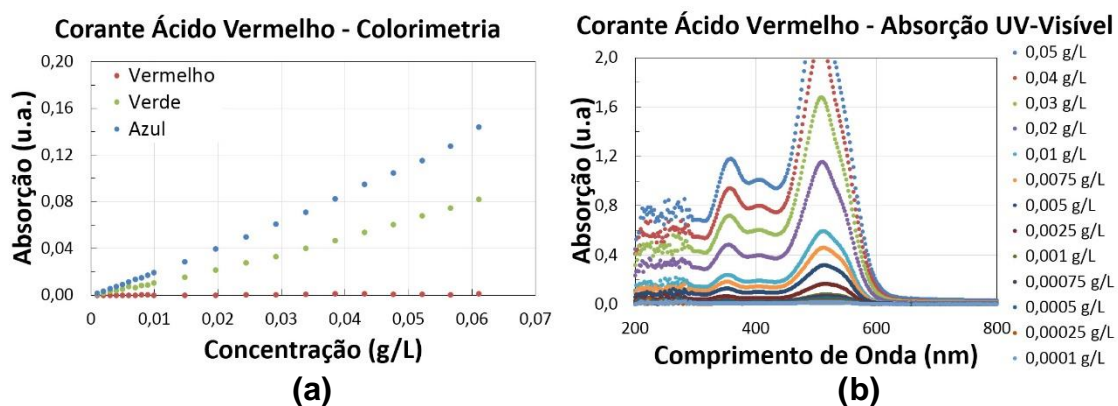


Figura 5.6 Resposta do *Colorímetro in-line* (a) e de um espectrofotômetro UV-Vis comercial (b) para soluções aquosas com corante ácido vermelho.

As análises realizadas com os diferentes corantes mostram que o sistema de iluminação triestímulo é eficiente para identificar as absorções que ocorrem e que consegue identificar a cor da amostra analisada, como pode ser observado nas escalas de cores destes corantes na Figura 5.7. As tabelas com os valores RGB, CIE-Lab e HSB destas cores estão localizadas no Apêndice A.

0,075g/L	0,05g/L	0,025g/L	0,01g/L	0,001g/L	água
0,075g/L	0,05g/L	0,025g/L	0,01g/L	0,001g/L	água
0,075g/L	0,05g/L	0,025g/L	0,01g/L	0,001g/L	água

Figura 5.7 Cores obtidas por *Colorimetria in-line* para as soluções aquosas dos corantes ácidos azul, verde e vermelho. Todas as amostras são translúcidas e sem presença de turbidez.

Como dito antes, a resposta do *Colorímetro in-line* para estes corantes segue a relação linear de absorção e concentração da lei de Lambert-Beer e, embora a emissão discreta de feixe luminosos coloridos não permita a avaliação

de toda a faixa do espectro visível, o equipamento é capaz de perceber a redução de intensidade dos feixes luminosos emitidos com precisão, podendo ser utilizado para analisar a concentração de substâncias cromóforas presentes num meio.

5.1.2 Validação *in situ* na extrusora

A segunda etapa de validação do *Colorímetro in-line* foi realizada *in situ*, acoplado à matriz da extrusora. Esta etapa é importante, pois serve para ajustar os últimos detalhes da adaptação do sistema para operar em uma extrusora e verificar que a linearidade observada entre a absorção das cores e a concentração das espécies também é reproduzida nesta situação.

Para esta validação procedeu-se conforme a metodologia descrita em 4.3.2. O corante utilizado para ser incorporado e diluído no polipropileno foi o ácido amarelo, escolhido pois, além de ser a coloração mais comumente formada na degradação de polímeros, apresenta apenas um pico de absorção no espectro que pode ser avaliado pela absorção da cor azul, ao contrário dos outros corantes analisados.

Foram realizadas leituras de colorimetria e turbidez para o concentrado de corante e para as diluições. Nenhuma das amostras mostrou resultados significantes de turbidimetria, por isso a transmitância das cores podem ser considerados provenientes apenas da absorção de grupos cromóforos. Os resultados de transmissão foram convertidos em absorção e, assim como era esperado e já tinha ocorrido em bancada, as contribuições de absorção das cores vermelha e verde foram muito baixas, permitindo-se que a validação baseasse apenas nos resultados obtidos para absorção da cor azul. A Figura 5.8 mostra as curvas de absorção obtidas em tempo real para as amostras contendo o corante ácido amarelo.

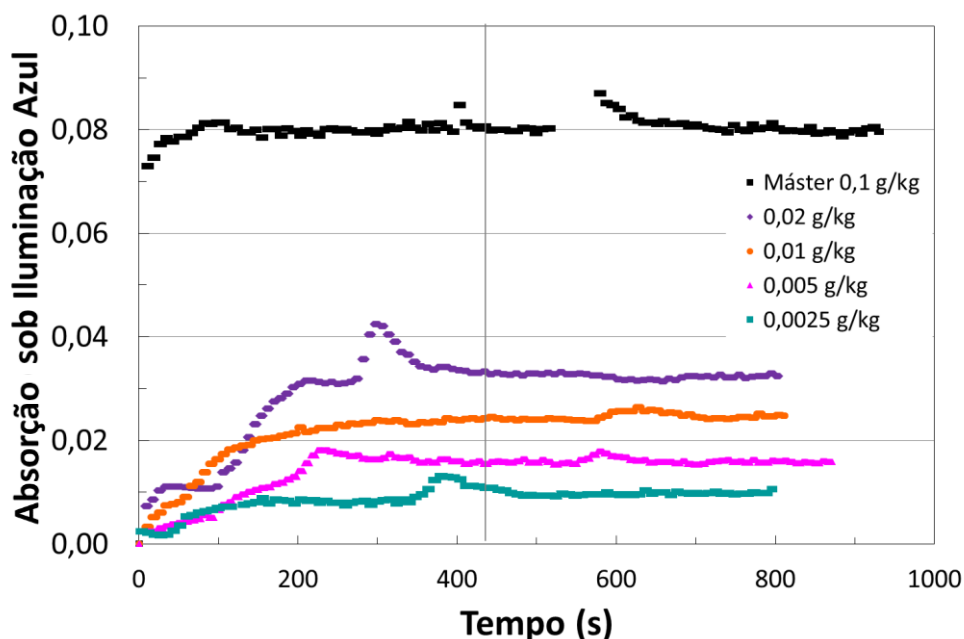


Figura 5.8 Absorção na cor azul medida em tempo real através do *Colorímetro in-line* durante a extrusão de polipropileno tingido com um corante ácido amarelo em concentrações conhecidas, como indicadas.

A resposta do *Colorímetro in-line* através de curvas de absorção na faixa da cor azul mostram que leva aproximadamente 200 segundos para que as condições de processo atinjam o estado estacionário. A partir deste ponto já é possível observar que a absorção das formulações amarelas tendem a seguir a proporcionalidade prevista pela lei de Beer-Lambert.

Para fins comparativos, os valores obtidos até 450s, tempo de residência do material sob estas condições de extrusão utilizando perfil de rosca condutivo [12], não foram contabilizados para cálculo das médias. A Figura 5.9 mostra a Curva de Calibração com os valores médios de absorção da cor azul, normalizados pela espessura do caminho óptico, como uma função da concentração do corante amarelo disperso em polipropileno.

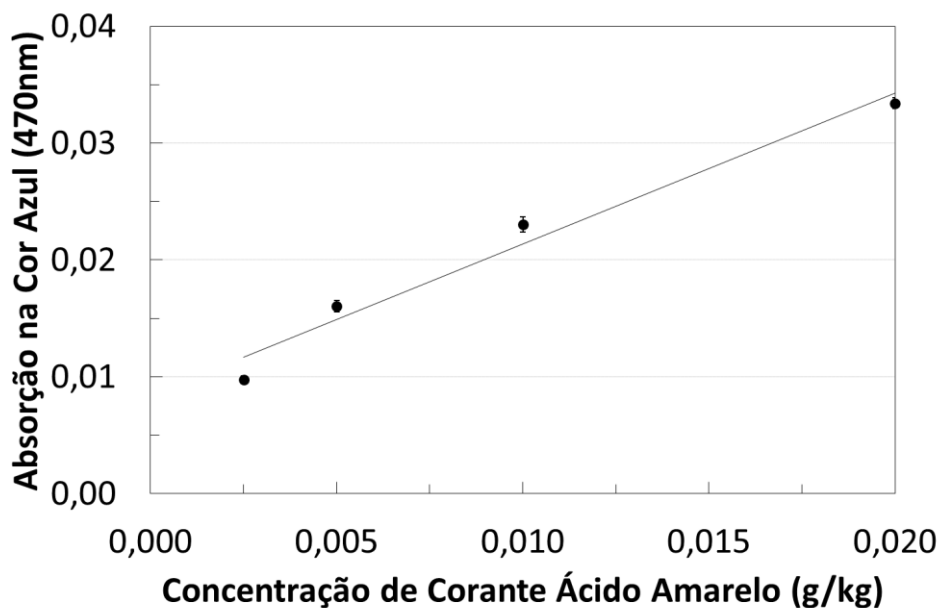


Figura 5.9 Curva de calibração com o valores médios de absorção no azul como uma função da concentração de corante ácido amarelo em polipropileno.

A curva de calibração do *Colorímetro in-line* segue o comportamento linear da lei de Lambert-Beer para as concentrações estudadas, conforme esperado. Comparando-se os resultados das duas medidas de validação, com as medidas obtidas no Colorímetro para o corante ácido dissolvido em polipropileno fundido e em meio aquoso, as amostras com concentrações de 0,02 g/Kg apresentaram absorção de 0,021 para a análise em bancada e de 0,033 para a análise realizada na extrusora, ambas as medidas apresentando baixo desvio padrão. A diferença entre estas absorções é baixa e é devida à grande diferença de polaridade entre as matrizes, sendo o polipropileno apolar e a água polar. Essa diferença de polaridade nos sistemas afeta a mobilidade dos elétrons na estrutura mudando a quantidade de energia necessária para realização das transições eletrônicas e, por isso, afetando o coeficiente de extinção molar. Além do meio, há interferência da temperatura em que as análises são realizadas, já que ela afetará a entropia dos sistema e, com isso, as transições eletrônicas. Por isso, a similaridade entre os valores de absorção obtidos na extrusora e no espectrômetro comercial à 470 nm (0,33 e 0,32,

respectivamente) podem ser consideradas apenas coincidência, já que a temperatura, tempo de exposição da iluminação e solvente do corante ácido amarelo 49 são diferentes. Como nenhuma das amostras apresentou valores significativos de absorção no LED branco, que indicaria a presença de turbidez, as absorções medidas pelo Colorímetro podem ser consideradas apenas provenientes de absorção da luz pelos grupos cromóforos do corante.

É possível concluir que a metodologia de análise por colorimetria *in-line* desenvolvida é válida tanto para análise em bancada quanto quando aplicada na extrusão, já que ambos os sistemas apresentam respostas lineares com aumento de concentração das espécies absorventes. Este método pode ser usado para diferentes materiais, contendo diferentes grupos cromóforos e cores, permitindo o estudo qualitativo e quantitativo de sua formação e concentração.

5.2 Reprocessamento de Polipropileno

Como uma aplicação direta do *Colorímetro in-line* desenvolvido neste trabalho este foi usado no estudo da degradação de PP sob múltiplas extrusões. Avalia-se o efeito do reprocessamento sobre o grau de degradação do material, submetido às altas taxas de cisalhamento e temperatura durante as múltiplas extrusões, analisando-se através de colorimetria, as mudanças na coloração do material que podem ocorrer a cada nova extrusão.

Os experimentos foram executados segundo a metodologia descrita em 4.4. Os valores de transmissão das amostras foram convertidos para absorção e a média realizada após o fluxo atingir o estado estacionário. Após este tempo procedeu-se a coleta dos sinais por aproximadamente 50 min de fluxo para cada uma das amostras reprocessadas. A absorção média de cada cor é apresentada na Figura 5.10.

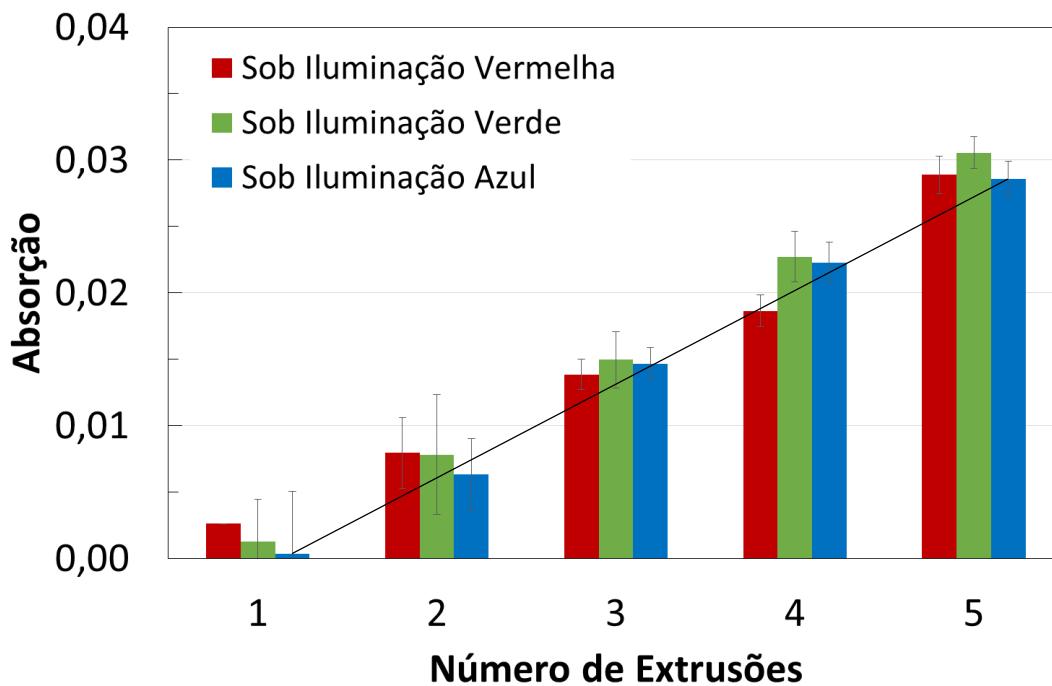


Figura 5.10 Absorção média medida em tempo real pelo *Colorímetro in-line* em cada cor, como indicada, do polipropileno reprocessado por até 5 extrusões.

Nota-se que as análises de colorimetria *in-line* realizadas durante cada reprocessamento do polipropileno mostram um aumento na absorção de todas as cores com os sucessivos reprocessamentos. Para a primeira extrusão realizada os níveis de absorção medidos são bem baixos, o que era esperado especialmente considerando-se que numa situação ideal os valores obtidos deveriam coincidir com a linha de base, ajustada sob as mesmas condições, mas com um tempo de processamento menor do que a amostra foi submetida. As duas primeiras extrusões apresentam absorção bem abaixo de 0,01 e, por isso, encontram-se na região de incerteza, abaixo do limite mínimo de detecção do Colorímetro. Estes baixos níveis de absorção para os dois primeiros processamentos pode indicar a presença de estabilizantes no polímero. O terceiro processo de extrusão apresenta valores próximos a esse limite, porém estes valores são mais confiáveis que os anteriores, pois apresentam baixos desvios padrão. A cada reprocessamento do material a absorção em todas as cores aumenta de forma linear, como prevista pela lei de Lambert-Beer, porém

com inclinações diferentes para a reta de tendência de cada cor. A quinta e última extrusão realizada no material apresentou valores de absorção próximos à 0,02 para todas as cores, estando muito próximo da absorbância medida durante as duas validações realizadas para a concentração de corante de 0,02 g/Kg. A mudança de cor no material ao longo das múltiplas extrusões é bem sutil e mal pode ser observada pelo olho humano, como mostra a escala de cores gerada na Figura 5.11.



Figura 5.11 Escala de cores percebidas pelo *Colorímetro in-line* durante as múltiplas extrusões de PP. A variação é muito sutil para o olho humano perceber.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de RGB, CIE-Lab e HSB para as amostras de PP extrudadas múltiplas vezes. Observa-se que a tonalidade move-se em direção à tonalidade amarelo alaranjada a cada extrusão, e que há queda na luminosidade, justificando a aparência acinzentada da cor.

Tabela 5.2 Valores de RGB, CIE-Lab e HSB para as amostras de PP extrudadas múltiplas vezes.

	EXT 01	EXT 02	EXT 03	EXT 04	EXT 05
R	254	250	247	244	243
G	255	250	245	242	242
B	255	252	246	243	240
L	100	98	97	96	96
a	0	0	1	1	0
b	0	-1	0	0	1
H	180	240	330	330	40
S	1	1	1	1	1
B	100	99	97	96	95

Como todas as cores têm contribuição significativa de absorção a cada reprocessamento, seria interessante avaliar o índice de amarelecimento (YI), calculado também em tempo real durante a análise pela equação 13. No entanto, este índice não pode ser aplicado adequadamente, visto que a norma ASTM E-313-10 estabelece que o YI pode ser aplicado para espécies com transmissão predominantemente na região de 570 a 580nm do visível. No entanto as amostras de polipropileno reprocessado apresentam absorções muito próximas em cada banda emitida sobre o material, especialmente no verde, que emite entre 490 a 575nm, próximo à região do amarelo mencionada pela norma. Dessa forma, as amostras foram excluídas da condição para cálculo do YI. Embora a determinação do amarelecimento seria possível de ser realizada para as amostras sólidas utilizando-se um colorímetro comercial, os valores obtidos seriam influenciados pela cristalinidade do material e pela descontinuidade da superfície dos pellets e, por isso, não iria representar adequadamente o que ocorre no material.

Embora o YI não possa ser corretamente aplicado, a mesma norma ASTM E-313-10 estabelece uma equação para o cálculo do branqueamento, que representa o quanto o material desvia-se do branco puro.

$$WI = Y + 800(0,3101 - x) + 1700(0,3161 - y) \quad (5.1)$$

Onde WI é o índice de branqueamento, Y é o valor da cor no sistema XYZ e x e y são os valores de cromaticidade no plano para a cor. Essa fórmula pode ser adaptada para o sistema CIELab, ficando:

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L) + (a^2) + (b^2)} \quad (5.2)$$

A Figura 5.12 mostra os valores do índice de branqueamento calculados para o polipropileno multiprocessado.

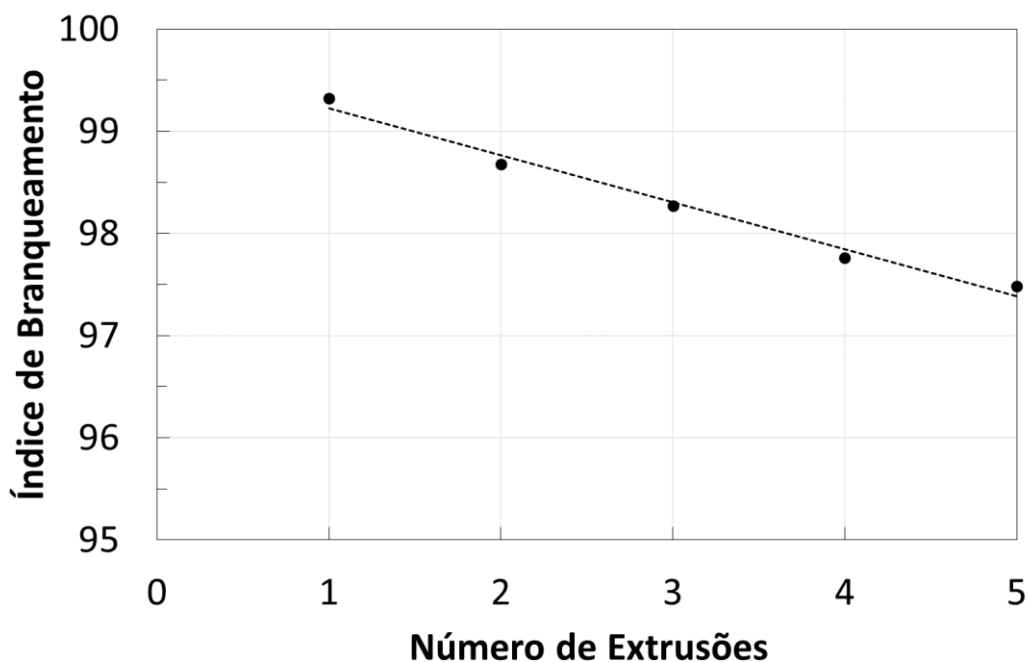


Figura 5.12 Índice de branqueamento calculado segundo a fórmula derivada da norma ASTM E-313-10, com a coloração do material desviando-se a cada extrusão do branco puro.

Nota-se que o índice de branqueamento cai com o aumento do número de processamentos, indicando que há formação de coloração no material. Dessa forma, o aumento de absorção observado pelo Colorímetro em todas as faixas de comprimentos de onda incididos sobre as amostras fundidas pode ser relacionado à formação de grupos cromóforos associados à degradação do material, com formação de ligações duplas e grupos carbonila pela quebra e oxidação das cadeias de PP.

5.2.1 Comportamento reológico

O comportamento reológico foi analisado para confirmar os efeitos do reprocessamento através de extrusões múltiplas na degradação do polipropileno, indicada pela análise colorimétrica *in-line*. Quedas no valor da viscosidade e no valor da viscosidade Newtoniana η_0 do PP indicam que as múltiplas extrusões causam cisões das cadeias poliméricas. A Figura 5.13

mostra a viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento do polipropileno multiprocessado, medida segundo a metodologia descrita no item 4.8.

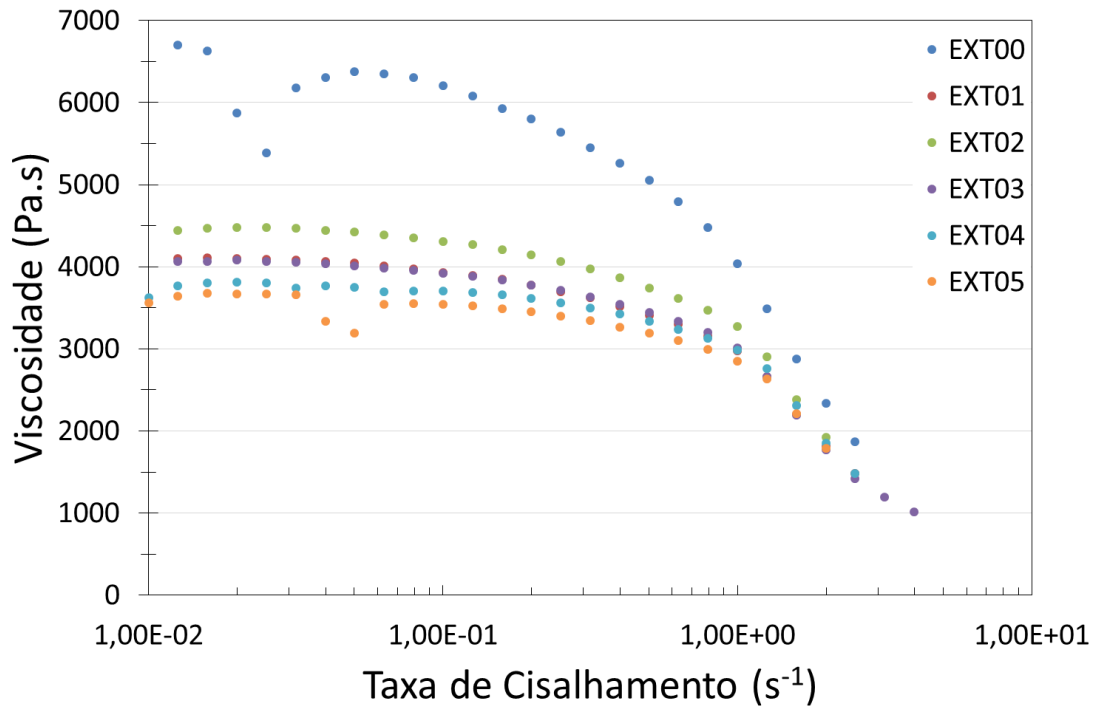


Figura 5.13 Viscosidade como uma função da taxa de cisalhamento obtidas em um reômetro de placas paralelas para polipropileno multiprocessado em até cinco extrusões.

Observando-se os valores de viscosidade à baixas taxas de cisalhamento, nota-se que já na primeira extrusão há uma queda significativa na viscosidade do polipropileno. Esta queda continua nas próximas e sucessivas extrusões. O resultado da primeira extrusão não é esperado e pode ser considerado como erro experimental.

Para polímeros lineares, como é o caso do polipropileno, é possível associar a viscosidade à taxa de cisalhamento zero, η_0 , diretamente a sua massa molar através da equação de Mark-Houwink:

$$\eta_0 = KM_w^a \quad (5.3)$$

Para calcular η_0 com precisão, utilizou-se a curva de viscosidade recíproca aparente ($1/\eta$) em função da tensão de cisalhamento aplicada (τ), com os valores da tensão de cisalhamento coletados no ensaio de reometria em placas paralelas. A metodologia de análise do platô newtoniano consistiu em, primeiramente, obter a curva $(1/\eta) \times \tau$ e dividi-la entre as seções lineares e as exponenciais. Uma vez localizada a região linear da curva de viscosidade recíproca aparente, correspondente ao platô newtoniano, ajusta-se uma função linear na curva da tensão de cisalhamento nessa região. Os pontos que ficam fora do ajuste são removidos sucessivamente até se obter um coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,92. Desta forma obtém-se a região do platô newtoniano e o valor de $1/\eta_0$, que é igual ao coeficiente linear da curva ajustada. A Figura 5.14 mostra a curva ajustada para o polipropileno puro.

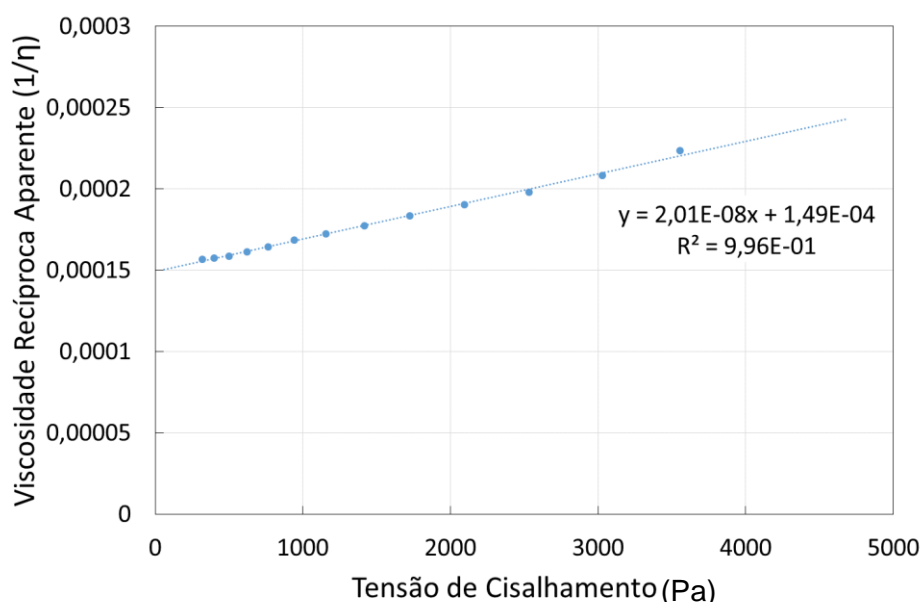


Figura 5.14 Viscosidade recíproca aparente como uma função da taxa de cisalhamento para o polipropileno puro.

Com os valores de η_0 de cada amostra após sucessivas extrusões é possível analisar a degradação do polipropileno com maior segurança. A Figura 5.15 mostra uma comparação entre o comportamento da viscosidade newtoniana η_0 , obtida pela reometria, e a absorção da cor azul, obtida pela colorimetria *in-line*.

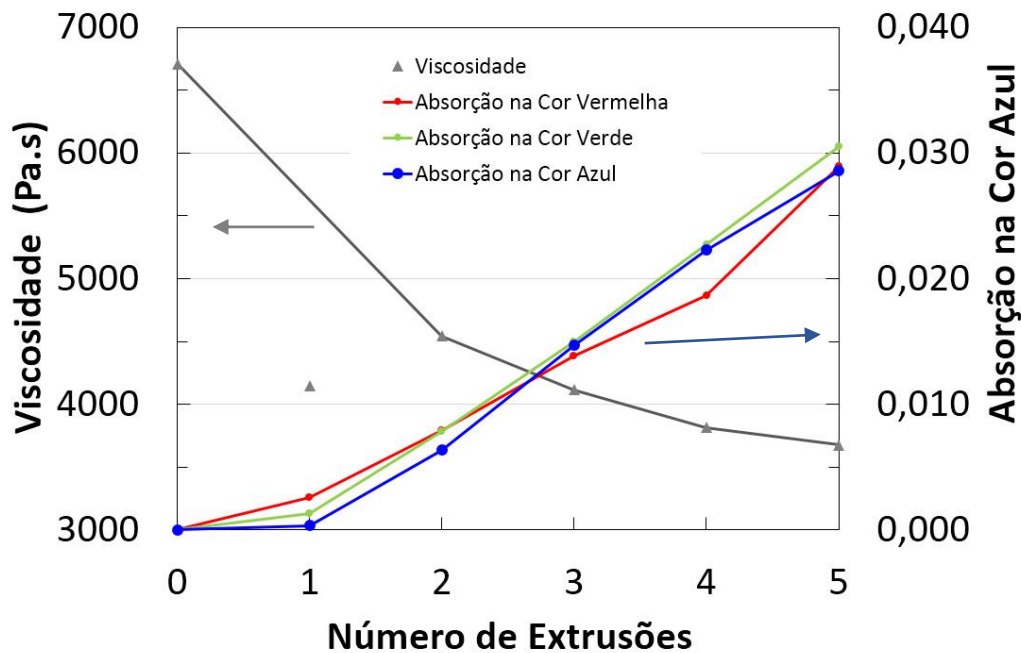


Figura 5.15 Curva de viscosidade Newtoniana η_0 , obtida por reometria, do polipropileno após multiprocessamento comparadas com a sua absorção das cores azul, vermelho e verde, obtidas por colorimetria *in-line*.

A queda na viscosidade Newtoniana η_0 , do polipropileno multiprocessado, indica que as sucessivas extrusões levam à degradação termomecânica com cisão de suas cadeias. Ao mesmo tempo a absorção crescente da cor azul, detectada pelo *Colorímetro in-line*, indica a formação de grupos cromóforos que absorvem nesta faixa de frequência, podendo ser devido à formação de grupos carbonila e ligações duplas conjugadas. Embora a colorimetria indique baixa oxidação para as extrusões iniciais, observa-se grande redução na viscosidade Newtoniana com intensa quebra de cadeias já nas primeiras extrusões.

5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho FTIR

Os produtos decorrentes do processo de degradação sob múltiplas extrusões do polipropileno foram acompanhados através da espectroscopia de absorção no infravermelho para verificar a formação de grupos carbonila e

ligações duplas. A Figura 5.16 mostra os espectros obtidos para o polipropileno puro e os submetidos ao multiprocessamento.

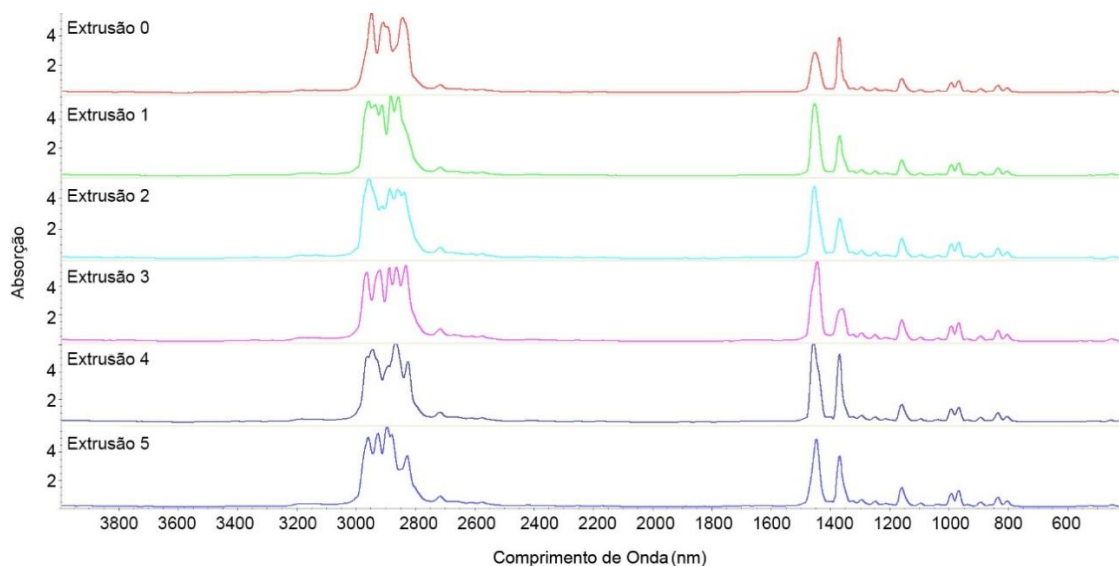


Figura 5.16 Espectros de absorção no infra-vermelho para o polipropileno puro e multiprocessados.

Analisou-se a região do espectro próximo a 1640cm^{-1} , típico da absorção de insaturações carbono-carbono. No entanto não se observou nenhuma alteração visível. Por isso, para tentar localizar a presença das insaturações ao longo da cadeia, foi procedido um novo ensaio de FTIR com aumento da espessura das amostras, para 1mm, conforme a metodologia proposta por Gugumus [55]. A Figura 5.17 mostra uma ampliação das regiões mais importantes do espectro, já normalizado conforme a espessura das amostras.

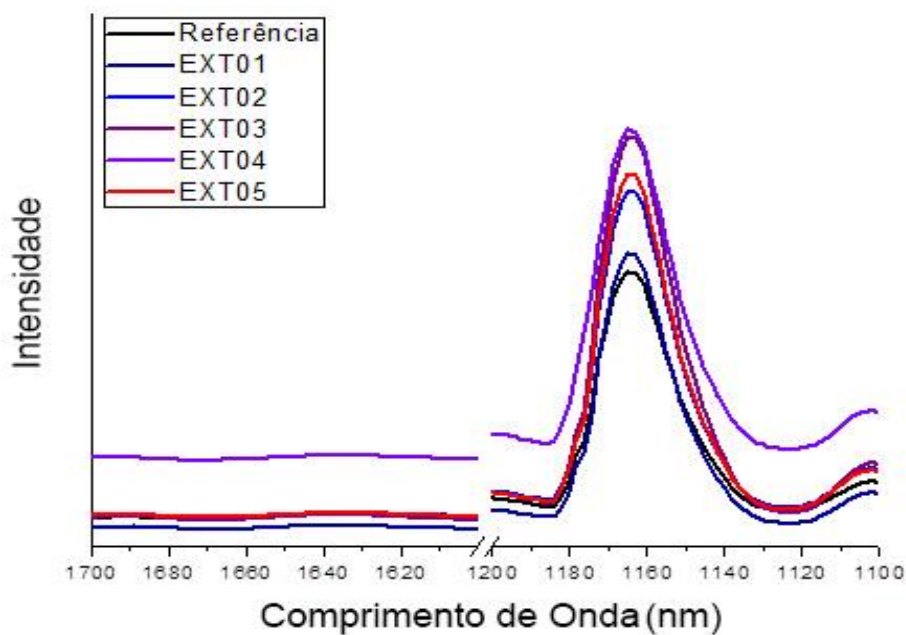


Figura 5.17 Duas regiões do espectro de FTIR, típicas da presença de carbonilas (c.a 1640nm) e de grupos metila (c.a 1160 nm), obtido para filmes de polipropileno com 1mm de espessura.

A análise de FTIR não foi capaz de identificar a presença de grupos carbonila e/ou metilas, possivelmente devido à baixa concentração dessas espécies.

5.2.3 Comportamento da absorção na região do UV-Visível

Para as amostras das extrusões 1, 3 e 5, as placas de 1mm de espessura foram analisadas por espectroscopia de UV-Vis, na tentativa de localizar a presença dos grupos cromóforos que dão cor ao polímero, gerados pela degradação termomecânica do polipropileno, ao longo das sucessivas extrusões. Embora nenhuma das amostras tenha mostrado absorção significativamente diferente da amostra pura na região do visível, foram encontradas algumas diferenças entre os espectros na região do ultravioleta, apresentadas na Figura 5.18.

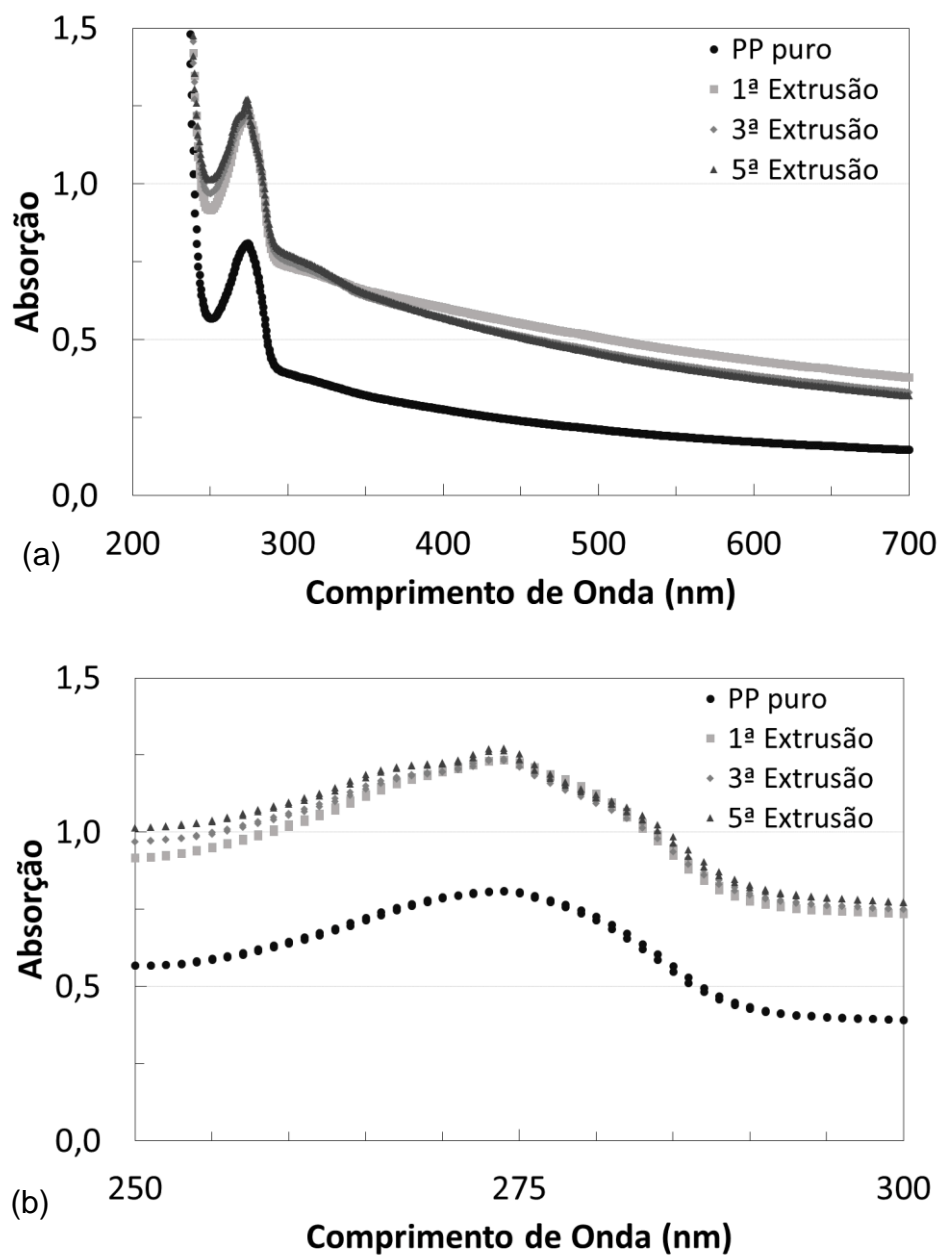


Figura 5.18 Banda de absorção na região do espectro UV-Vis do polipropileno puro e após múltiplas extrusões (1, 3 e 5). (a) Espectro UV-Vis completo das amostras e (b) ampliação da região de interesse de 250 a 300nm.

O polipropileno multiprocessado apresenta uma banda próxima a 275nm, que não existe na amostra pura. Esta deflexão em 275nm é atribuída com transições eletrônicas associadas à ligações duplas conjugadas. Além disso, há

um segundo desvio próximo à região de 265nm, formando um pequeno ombro a partir da 3ª extrusão, que fica mais evidente no 5º reprocessamento. Desvios nesta região de 200nm a 300nm são associados à mudanças nas vizinhanças de grupos cromóforos ou à formação de grupos auxocromos e cromóforos. Dessa forma é possível afirmar que já na primeira extrusão do polipropileno há formação de ligações duplas conjugadas e, a partir da terceira extrusão há formação de mais estruturas que contribuem para formação de cor à 265nm.

5.3 Processamento em Sistema Fechado

Em uma segunda aplicação, o *Colorímetro in-line* desenvolvido neste trabalho foi utilizado para avaliação de nanocompósitos, utilizando-o como ferramenta para estudar o efeito de diferentes elementos de rosca sobre a dispersão da nanoargila.

Para o preparo dos compostos, inicialmente preparou-se um máster em um reômetro HAAKE incorporando-se as várias nanoargila em pó no polipropileno, conforme descrito no item 4.5. Em seguida preparou-se os nanocompósitos PP/MMT através da diluição e mistura destes másters em polipropileno em uma primeira extrusão, utilizando perfil de rosca completamente condutivo. Esta extrusão foi monitorada em tempo real pelo *Colorímetro in-line* para fins comparativos entre as várias formulações e com as extrusões posteriores, realizadas em batelada através de ciclagem com a saída da extrusora fechada. A Figura 5.19 apresenta as curvas de absorção das diferentes cores e da turbidez para todas as formulações presentes na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Nomenclatura das amostras de nanocompósitos.

Nome da amostra	Nanoargila	Compatibilizante
15s	MMT15	Sem
15c	MMT15	Com
20s	MMT20	Sem
20c	MMT20	Com
Na+	Na ⁺	Sem

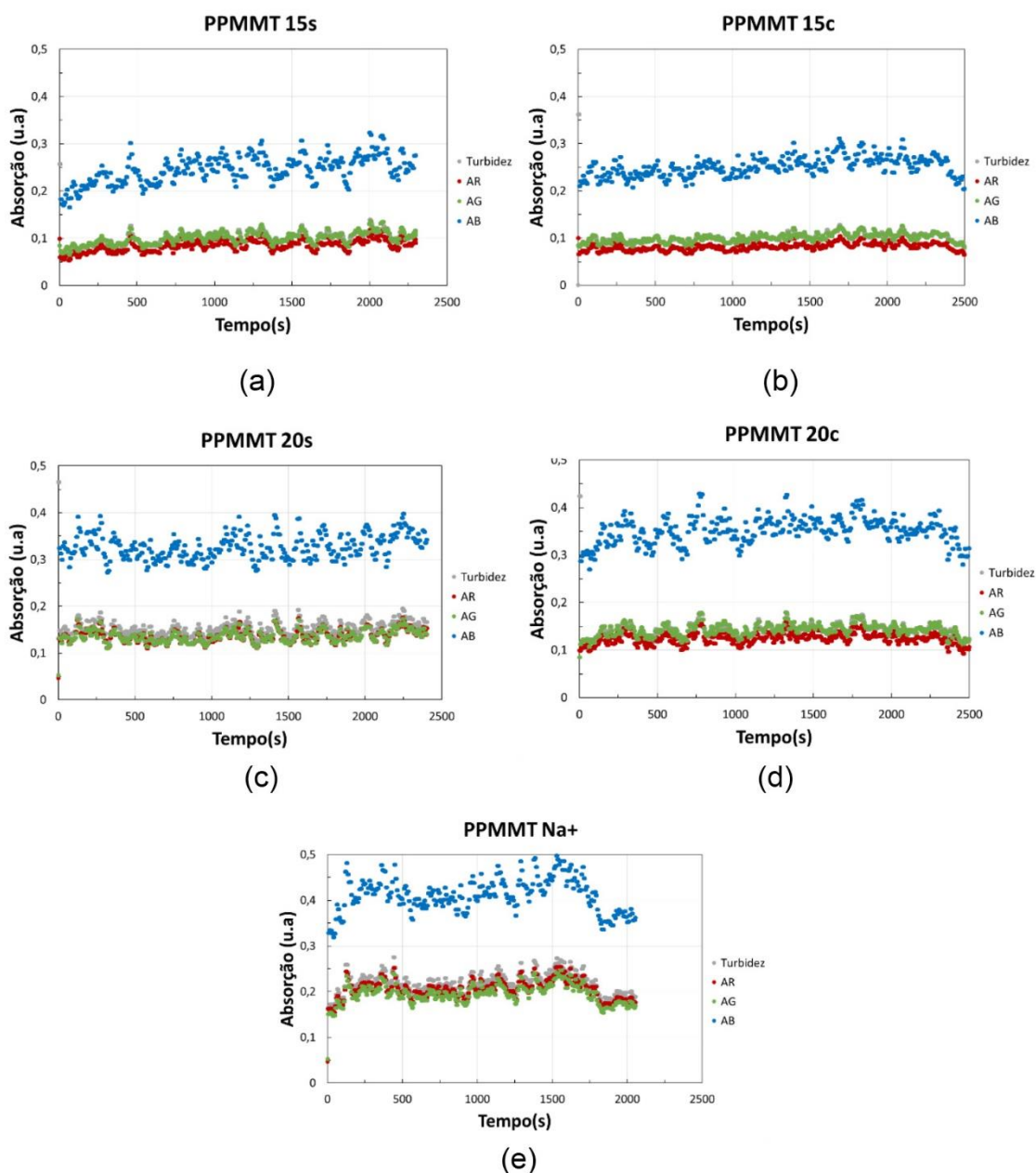


Figura 5.19 Análise em tempo real por colorimetria *in-line* e turbidez durante a preparação das amostras de nanocompósitos. Amostras com concentrações de (a) 1% de nanoargila MMT15 (b) 1% de nanoargila MMT15 e 3% de compatibilizante, (c) 1% de nanoargila MMT20, (d) 1% de nanoargila MMT20 e 3% de compatibilizante e (e) 1% de nanoargila MMTNa+. Para compatibilização das amostras (b) e (d) foi utilizado PP-g-MA. Todos os materiais foram processados em um perfil de rosca 6 condutivo com temperatura constante de 200°C alimentação de 5kg/h e rotação de rosca de 100rpm.

Para todas as amostras processadas é possível notar que a absorção mais significativa ocorre para a cor azul e que as absorções nas demais cores (vermelho e verde) estão em um nível de grandeza muito similar à absorção calculada para a turbidez. Este efeito apresentado pelo *Colorímetro in-line* é o mesmo que costuma ocorrer em outras técnicas de espectrometria, como no UV-Visível, onde a presença do material particulado suspenso no meio fluido espalha o feixe luminoso, gerando uma absorção aparente maior do que a esperada. No entanto, na presença de partículas suspensas, a contribuição à absorção no espectro visível de grupos cromóforos ligados a estas partículas suspensas costuma ser muito baixa [56]. Dessa forma é possível dizer que a aparente absorção apresentada nas cores vermelho e verde está relacionada ao espalhamento, i.e. turbidez do meio, não sendo devida à absorção de comprimentos de onda de grupos cromóforos.

5.3.1 Processamento em sistema fechado com ciclagem termomecânica

Com as formulações devidamente preparadas nas concentrações adequadas, deu-se início às análises realizadas com a extrusora em sistema fechado com a aplicação da ciclagem termomecânica. A curva de absorção da amostra obtida durante a descarga para o teste prévio com ciclagem a 5 minutos foi igual ao do teste realizado com ciclagem de 1 minuto, portanto o menor tempo de mistura foi tomado como padrão. Espera-se que as curvas de absorção de cor na descarga possam fornecer informações referentes à eficiência da mistura dos nanocompósitos relacionadas à presença ou ausência de elementos de malaxagem no perfil de rosca, ajudando a compreender os fenômenos que ocorrem no barril de uma extrusora dupla rosca.

A Figura 5.20 apresenta a absorção da cor azul durante a descarga de diferentes formulações de nanocompósitos PP/MMT, após a ciclagem termomecânica. Tais resultados devem ser interpretados levando-se em consideração que o material fundido que primeiro sai da extrusora, e portanto inicia o gráfico, é aquele que se alojava mais à frente (*downstream*) dentro da

extrusora. O final da curva é devido ao material fundido que se alojava mais atrás (*upstream*) da saída da extrusora. Nota-se que as formulações seguem o mesmo padrão de níveis de absorção como já encontrados em trabalhos anteriores [16, 21]. Como a turbidez afeta a coloração formada, a amostra contendo níveis mais baixos de absorção/turbidez é associada à mistura mais eficiente, gerando exfoliação parcial da nanoargila. A argila MMT 15 consegue se esfoliar com mais facilidade no PP do que a MMT 20, sendo o efeito ainda melhor na presença do compatibilizante. Como esperado, a MMT sódica mantém maior absorção aparente (na verdade o efeito é de espalhamento, ou seja, turbidez) em todos os perfis testados, já que não se espera exfoliação devido à sua estrutura não ter sido organofilizada, permanecendo em forma de tactóides. Este padrão de comportamento das nanoargilas é seguido nos demais perfis de rosca estudados, apresentados no Apêndice B.

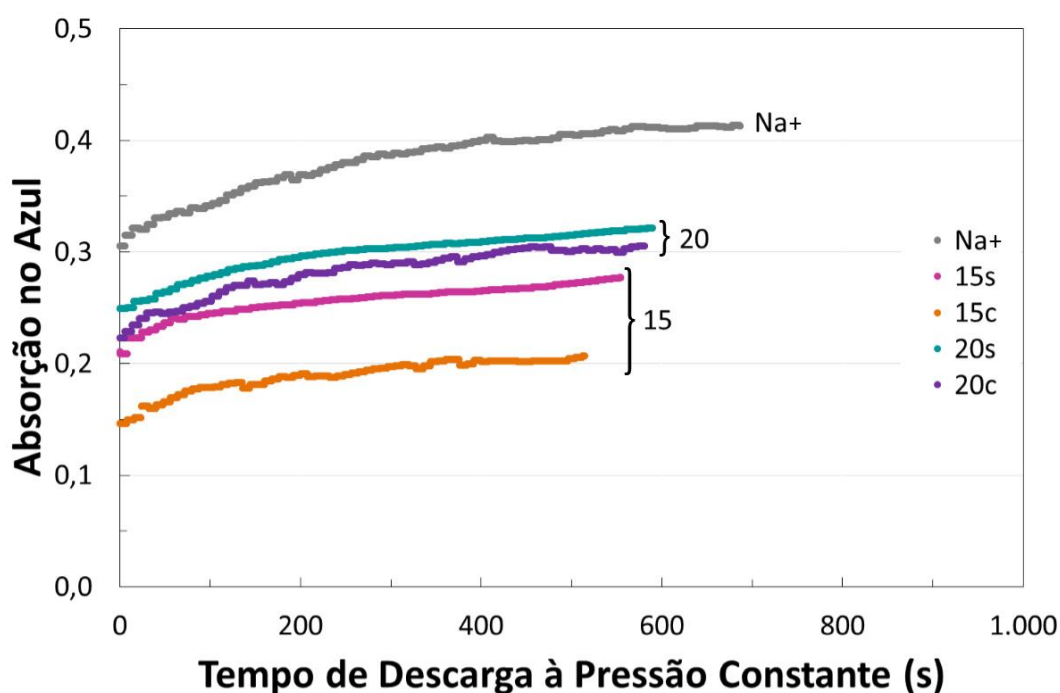


Figura 5.20 Absorção da cor azul medida durante a descarga de diferentes formulações de nanocompósitos após sua ciclagem termomecânica no perfil de rosca condutivo CON. O sinal relativo à formulação com MMT NA+ é devido à turbidez.

As curvas de absorção de cor são obtidas a partir do momento em que é iniciada a descarga do material. O material presente na região mais próxima à saída da extrusora (mais a *downstream*) está sujeito à maior variação de pressão durante a ciclagem termomecânica, por isso, embora seu deslocamento dentro do barril seja quase nulo, apresenta menores níveis de absorção de cor do que o material localizado nas regiões mais afastadas do cabeçote (mais a *upstream*) que geram as absorções apresentadas no final das curvas. Por estarem sujeitos apenas à ação de deslocamento, mas expostos apenas à pressão atmosférica, o material da região mais afastada do cabeçote apresenta níveis de absorção de cor comparáveis aos apresentados durante a preparação do máster concentrado (vide Figura 5.17).

A Figura 5.21 mostra as curvas de absorção da cor azul obtidas após a ciclagem termomecânica da formulação contendo a nanoargila MMT 15 e o compatibilizante PP-g-MA, em diferentes perfis de roscas. O comportamento é muito parecido para todos os perfis. O melhor nível de mistura é atingido no perfil KB45, no entanto, devido às pressões utilizadas para a ciclagem termomecânica do nanocompósito não são suficientes para causar diferença significativa no perfil da curva, evidenciando que não houve grande alteração do grau de mistura/exfoliação das nanoargilas, independente do perfil utilizado.

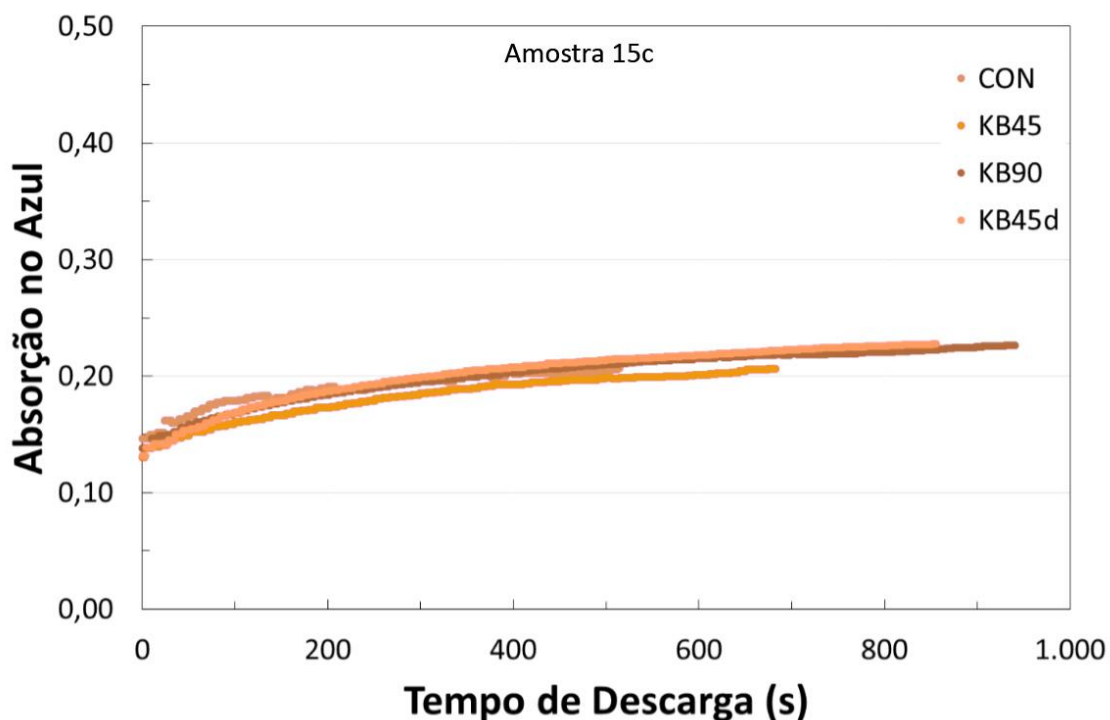


Figura 5.21 Absorção da cor azul durante a descarga após a ciclagem termomecânica das formulações de nanocompósitos de PP/MMT15 com compatibilizante (PP-g-MA), em diferentes perfis de rosca.

A Figura 5.22 mostra a média de absorção em cada cor para todas as formulações processadas em todos os perfis de rosca. Também é apresentada o valor médio da turbidez, medida pela atenuação da intensidade da cor branca devido ao espalhamento. É evidente a mais alta absorção da emissão na cor azul para todas as formulações, sendo que os maiores valores de absorções em todas as cores ficam por conta das formulações contendo a argila sódica MMT Na⁺.

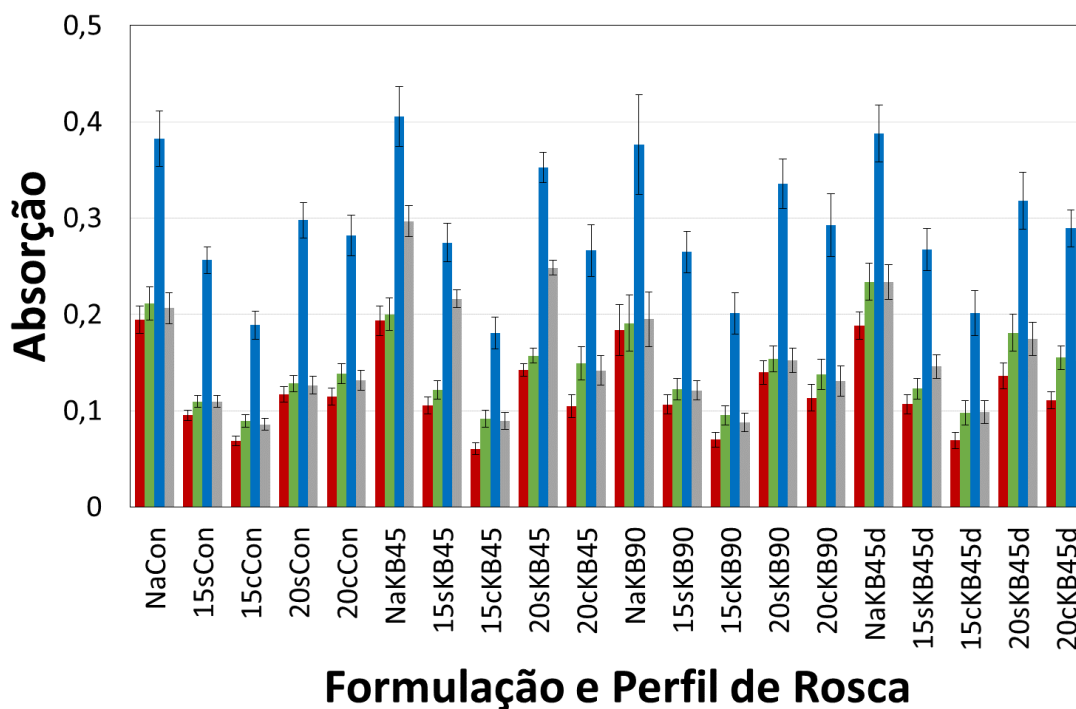


Figura 5.22 Turbidez e absorção média em todas as cores para todas as formulações de nanoargilas e perfis de rosca utilizados.

Embora os resultados obtidos na descarga das ciclagens termomecânicas das formulações não representem o comportamento esperado para avaliar as diferenças de processamento em cada perfil, a análise colorimétrica em tempo real fornece informações importantes com respeito às mudanças de coloração das formulações. Tais mudanças são consequência da oxidação da matriz polimérica e de cátions presentes na estrutura das argilas que levam à formação de cor quando há delaminação das camadas e consequente exfoliação da argila. A Figura 5.23 mostra as cores obtidas para cada uma das formulações processadas em sistema fechado de batelada e másters. Os valores calculados segundo os modelos CIE-Lab e HSB estão também indicados em cada formulação. A tabela completa contendo todos os valores, incluindo os valores de RGB obtidos em tempo real, está disponível no Apêndice C.

	15c	15s	20c	20s	Na
MÁSTER	L: 81 a: -3 b: 31 H: 52° S: 32 B: 83	L: 81 a: -3 b: 29 H: 52° S: 30 B: 83	L: 75 a: -4 b: 36 H: 54° S: 40 B: 76	L: 75 a: -7 b: 36 H: 60° S: 34 B: 74	L: 67 a: -8 b: 31 H: 63° S: 37 B: 65
Perfil COND	L: 83 a: -1 b: 23 H: 49° S: 24 B: 85	L: 79 a: -4 b: 30 H: 53° S: 31 B: 80	L: 75 a: -2 b: 28 H: 50° S: 32 B: 77	L: 76 a: -6 b: 32 H: 56° S: 34 B: 76	L: 64 a: -4 b: 28 H: 54° S: 35 B: 64
Perfil KB90	L: 83 a: -1 b: 24 H: 47° S: 26 B: 85	L: 77 a: -3 b: 28 H: 52° S: 31 B: 78	L: 75 a: -3 b: 30 H: 51° S: 34 B: 77	L: 72 a: -5 b: 32 H: 55° S: 36 B: 73	L: 67 a: -5 b: 30 H: 57° S: 36 B: 65
Perfil KB45d	L: 82 a: 0 b: 24 H: 46° S: 27 B: 85	L: 77 a: -4 b: 28 H: 53° S: 31 B: 78	L: 73 a: 2 b: 27 H: 43° S: 34 B: 77	L: 70 a: 2 b: 26 H: 43° S: 34 B: 73	L: 62 a: 1 b: 26 H: 44° S: 37 B: 65
Perfil KB45	L: 83 a: 1 b: 21 H: 42° S: 24 B: 87	L: 78 a: -4 b: 30 H: 53° S: 32 B: 78	L: 75 a: 2 b: 25 H: 42° S: 31 B: 78	L: 72 a: -2 b: 34 H: 55° S: 39 B: 72	L: 65 a: -6 b: 32 H: 58° S: 39 B: 64

Figura 5.23 Cores das formulações de nanocompósitos PP/MMT obtidas após a ciclagem termomecânica na extrusora, durante um minuto, com variação senoidal da pressão entre 10psi e 1000psi. Valores calculados nos diferentes sistemas CIE-Lab e HSB.

Os parâmetros de “L” do sistema CIE-Lab e “B” do sistema HSB nos mostram a quantidade de luminosidade da cor e estão diretamente relacionados à turbidez. Devido à presença de partículas a tonalidade real da cor fica mascarada, parecendo ao olho humano que as cores variam entre tons acinzentados de verde e marrom. Os parâmetros “a” e “b”, ambos do sistema CIE-Lab, ajudam a dar uma melhor noção da evolução da cor de cada formulação submetida ao processamento com ciclagem termomecânica nos diferentes perfis de rosca. No entanto a visualização é facilitada ao observarmos

o parâmetro “H”, relativo à tonalidade da cor no sistema HSB. A Figura 5.24 mostra a localização do parâmetro “H” das formulações de nanoargila MMT 15 com compatibilizante processadas com diferentes perfis de rosca.

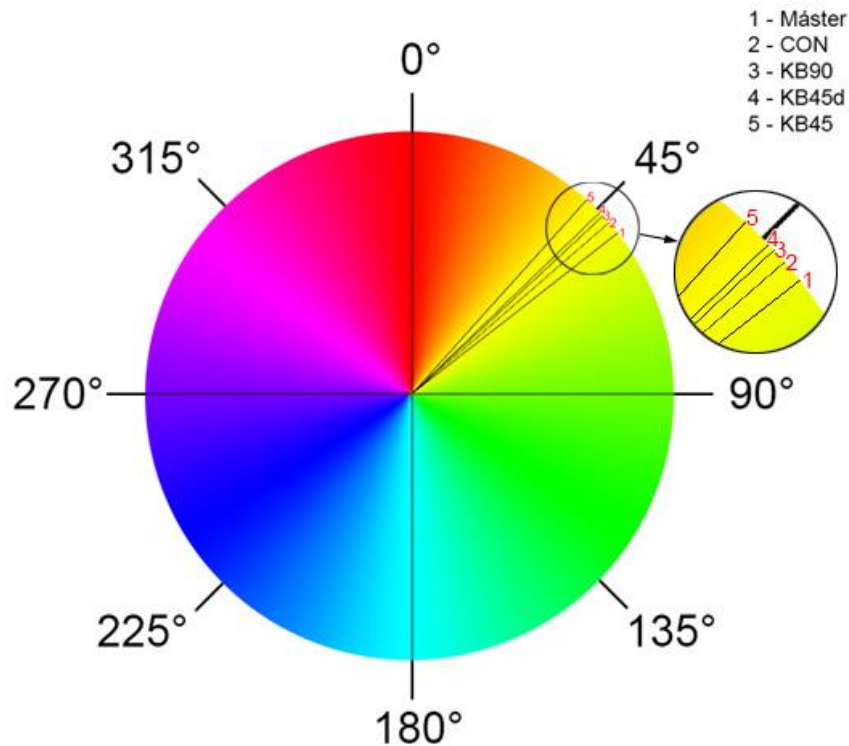


Figura 5.24 Localização angular da tonalidade (parâmetro H do sistema HSB) das formulações de nanocompósitos PP/MMT obtidas com a nanoargila MMT 15 e com compatibilizante nos diferentes perfis de rosca.

O máster do nanocompósito PP/MMT15 está localizado à 63°, numa tonalidade amarelo-esverdeada e que, com o processamento, essa tonalidade desloca-se em direção ao laranja, quanto maior for o aumento da luminosidade “B” e, portanto, maior for a esfoliação da formulação. O deslocamento da tonalidade em direção ao laranja é resultado da oxidação de íons Fe^{+3} presentes na estrutura da argila para Fe_2O_3 (conhecido por ferrugem e que tem coloração marrom-avermelhado) possibilitada pela exfoliação das camadas. Os nanocompósitos com argila MMT15 sem compatibilizante mantém a tonalidade do composto em 53, semelhante ao máster preparado com a mesma argila com

compatibilizante. Isso comprova que embora as pressões utilizadas na ciclagem termomecânica das formulações tenham sido baixas, a mistura e o cisalhamento provocados pelo deslocamento interno do material fundido ao longo da rosca foram suficientes para gerar algum grau de exfoliação das camadas. Isto permitiu a exposição dos íons de ferro e sua consequente oxidação, sendo este processo mais efetivo para o perfil de rosca KB45, enquanto que os demais perfis KB90 e KB45d geraram níveis de mistura muito semelhantes.

Para as argilas MMT 20 a adição de compatibilizante melhorou a qualidade da mistura já durante a produção do máster. O perfil KB45 mostrou maior capacidade de esfoliação evidenciada pelo maior deslocamento da tonalidade da cor para a formulação compatibilizada, enquanto que o perfil KB45d conseguiu gerar o mesmo nível de oxidação do ferro para ambas as formulações com e sem compatibilizante, embora o nível de turbidez e, portanto tamanho dos tactóides, da formulação sem compatibilizante tenha se mantido maior que o da formulação compatibilizada. Por ter os elementos de malaxagem KB45 localizados em uma região de maior variação da pressão que os demais, o perfil de rosca KB45d foi capaz de gerar deslocamento da tonalidade da cor através da oxidação de íons ferro para quase todas as formulações, incluindo a com MMT sódica.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho um *Colorímetro in-line* foi desenvolvido, construído, validado e aplicado para a quantificação em tempo real da cor do fluxo fundido durante o processamento do polímero na extrusora. O equipamento é constituído de um conjunto de quatro LEDs nas cores vermelho (R), verde (G), azul (B) e branco (W) que iluminam de forma intermitente e sequencial o fluxo fundido. A intensidade da luz transmitida através do fluxo fundido é quantificada por uma única fotocélula.

A validação em bancada, com o uso de fluxo de soluções aquosas coloridas, e diretamente no processo de extrusão, usando formulações de polímero tingido com corantes ácidos em concentrações conhecidas, mostraram que o equipamento é sensível mesmo à baixas concentrações, com comportamento linear e reprodutível. O limite de detecção mínimo do equipamento para absorção foi estabelecido como sendo 0,01, devido à estabilidade do sinal, permitindo que fosse capaz de analisar concentrações de até 1 ppm.

Quando instalado imediatamente na saída da extrusora foi capaz de quantificar a formação e evolução da cor em tempo real, enquanto o polímero ainda está fundido. Desta forma o dispositivo é capaz de detectar a evolução da degradação do polímero, devido à formação de novos grupos cromóforos orgânicos ou pela presença de íons coloridos.

Análises do comportamento reológico corroboraram a presença de degradação no material submetido à múltiplas extrusões. Bandas de absorção do polipropileno na região do UV obtidas *off-line* no estado sólido mostram a formação de ligações conjugadas e outros grupos cromóforos com o aumento do número de extrusões. A espectroscopia de absorção no infravermelho não foi capaz de detectar a presença de grupos carbonila ou ligações duplas provavelmente devido à sua baixa concentração. No entanto isso não impediu que o *Colorímetro in-line* fosse capaz de detectar em tempo real a formação de

cor e o aumento de sua intensidade de maneira linear com o número de reprocessamentos do polipropileno.

Ele também é capaz de detectar as mudanças de coloração durante o processamento de nanocompósitos PP/MMT causado pela oxidação dos íons de ferro presentes como impurezas entre as lamelas das nanoargilas e que são expostos durante a esfoliação.

Para além do sistema RGB utilizado como padrão pelo *Colorímetro in-line* desenvolvido neste trabalho a análise do parâmetro de tonalidade da cor (H) mostrou também ser uma importante ferramenta para a interpretação da mudança de cor do nanocompósito, sem interferência direta da turbidez.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Continuar o desenvolvimento do programa (software) para mostrar em tempo real a representação da cor através dos modelos CIE-Lab e HSB, além do atual RGB, já que estes podem fornecer informações mais precisas sobre alguns aspectos da cor, que o atual sistema não discrimina.

Modificar a fixação das janelas transparentes de forma a permitir processamentos com o fluxo fundido em pressões muito mais altas. Isto permitirá entender melhor os efeitos da ciclagem dos materiais compósitos em maiores níveis de cisalhamento o que favoravelmente aumenta a qualidade da dispersão da mistura. Assim alterações no perfil das curvas de absorção das diferentes cores poderão fornecer informações importantes a respeito do comportamento do material compósito dentro do barril da extrusora.

Analisar o efeito de um solvente apolar sobre o coeficiente de absorção molar do corante ácido para complementar a validação em bancada.

Avaliar o efeito de diferentes temperaturas de processamento do PP com corante ácido sobre o coeficiente de absorção molar, bem como a utilização de outras matrizes poliméricas.

Realizar a limpeza entre as ciclagens com o material compósito, para permitir que a curva parta de um valor mais próximo ao da cor do compósito e verificar se as curvas estabilizarão ou continuarão a apresentar a subida nos primeiros minutos da descarga. Isso poderá ser importante quando, trabalhando com maiores pressões na ciclagem, estabelecer uma linha de base sobre a qual poderão aparecer as mudanças na absorção causadas pela presença de elementos de malaxagem.

Adicionar mais LEDs ao sistema, para cobrir uma faixa maior do espectro eletromagnético. Além da adição de outras cores, pode ser interessante a adição de LEDs com emissão no infravermelho ou ultravioleta. O problema de restrição

do espaço disponível para encaixe da fonte pode ser solucionado substituindo os LEDs atuais por micro LEDs ou através da utilização de fibras ópticas.

Desenvolver um sistema de aquecimento de amostras para permitir a realização de análises *off-line*, como espectroscopia do infravermelho e ultravioleta, com o polímero no estado fundido para corroborar os resultados obtidos nas análises em tempo real na extrusora.

Substituir a amostra por um polímero amorfo, para que a cristalinidade não possa ser um meio de interferência nas análises *off-line* utilizadas para corroborar os resultados obtidos com o equipamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEBORGS, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. **Process Dynamics and Control - 2ª Edição**. Hoboken, Estados Unidos: John Wiley & Sons, INc., 2004. ISBN 0-471-00077-9.
- [2] SEAL, A. M. **Practical Process Control**. Oxford, Inglaterra: Elsevier Butterworth-Heinemann, 1998. ISBN 0 340 70590 6
- [3] ALIG, I.; STEINHOFF, B.; LELLINGER, D. **Monitoring of polymer melt processing**. Meas. Sci. Technol., 21, 2010.
- [4] ZBOROWSKI, L.; CANEVAROLO, S. V. **In-Line Monitoring of Droplets Deformation and Recovering and Polymer Degradation During Extrusion**. Polymer Testing, 2012.
- [5] COATES, P. D. et al. **In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion**. Polymer, 2003.
- [6] COVAS, J. A. et al. **On-line rotational rheometry for extrusion and compounding operations**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008.
- [7] VILLANUEVA, M. et al. **Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring**. Polymer Testing, v. 28, p. 277-287, 2009.
- [8] MIGLER, K. B.; HOBBIE, E. K.; QIAO, F. **In Line Study of Droplet Deformation in Polymer Blends in Channel Flow**. Polymer Engineering and Science, 1999.
- [9] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. **An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion**. Polymer Engineering and Science, 42, 2002.

- [10] SOARES, K.; SANTOS, A. M. C.; CANEVAROLO, S. V. **In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion.** Polymer Testing, 2011.
- [11] SANTOS, D. M.; CANEVAROLO, S. V. **Sistema Portátil para Medida On-Line da Distribuição de Tempo de Residência na Extrusão.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.
- [12] MÉLO, T. J. A. **Determinação por Transmissão de Luz da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real na Extrusão.** 2002: Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002
- [13] PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. **The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation.** Polymer Degradation and Stability, 86, 2004.
- [14] PINHEIRO, L. A.; CANEVAROLO, S. V. **Morphological Parameters of PP/PA6 Blend Measured In-Line During Extrusion.** Macromolecules Symposium 2006.
- [15] PINHEIRO, L. A.; CANEVAROLO, S. V. **In-line measurements of the morphological parameters of PP-PA6 blends during extrusion in the transient mode.** Polymer Engineering and Science 2008, 48(4):806-814..
- [16] BERTOLINO, M. K.; CANEVAROLO, S. V. **Preparation of Extruded Melt-Mixed Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites with Inline Monitoring.** Polymer Engineering and Science 2010, 50(3):440-445.
- [17] DAMIANI, J. C. **Desenvolvimento de um detector de Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo – LALLS operando em tempo real na extrusão.** 2005. 118 pg. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [18] COSTA, L. C. **Uso de LALLS *In-Line* na Extrusão de Sistemas Poliméricos Bifásicos**. 2007. 153 pg. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [19] SOARES, K.; SANTOS, A. M. C.; CANEVAROLO, S. V. **In-line Rheo-Polarimetry: A Method to Measure in Real Time the Flow Birefringence During Polymer Extrusion**. *Polymer Testing* 2011, 30:848-855.
- [20] SANTOS, A. M. C. ; CANEVAROLO, S. V. **In-line rheo-polarimetry to measure the polymer chain orientation during extrusion**. In: XVI International Congress on Rheology, Lisboa, Portugal, 2012.
- [21] REIS, K. C.; CANEVAROLO, S. V. **Análise Colorimétrica de Nanocompósitos PP/MMT Obtidos Via Extrusão**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- [22] REIS, K. C.; CANEVAROLO, S. V. **Evaluation of the Structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposite by in-line light extinction and color measurements during multiple extrusions**. *Polymer Engineering and Science* 2012, 52(8): 1784-1794.
- [23] OHTA, N.; ROBERTSON, A. R. **Colorimetry Fundamentals and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [24] Electro Magnetic Spectrum and Light - <http://9-4fordham.wikispaces.com/Electro+Magnetic+Spectrum+and+light> acesso em: 03 Dezembro 2013.
- [25] ANDERSON, R. J.; BENDELL, D. J.; GROUNDWATER, P. W. **Organic Spectroscopic Analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 0-85404-476-0.
- [26] S, K. P. **Spectroscopy of Organic Compounds**. New Delhi: New Age International (P) Ltd., 2004. ISBN 81-224-1543-1.
- [27] Color Rotate - <http://learn.colorotate.org/> acesso em 05 de dezembro de 2013.

[28] Technical Guides Adobe 2000 - http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/main.html acesso em 05 de dezembro de 2013.

[29] HUNTER, R. S. **Photoelectric Color Difference Meter**. Journal of the Optical Society of America 1958, 48(12):985-993

[30] POLANCE, R.; JAYARAMAN, K. **Mixing in reactive extrusion of low-density polyethylene melts: linear vs. branched**. Polymer Engineering and Science 1995, 35(19):1535 –1545.

[31] LOPEZ-MOLINERO, A.; LIÑAN, D.; SIPIERA, D. **Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics**. Microchemical Journal, 2010.

[32] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**. Polymer 2003; 44(24):7545-7556.

[33] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

[34] MOGHADDAM, L. **Vibrational Spectroscopic Investigation of Polymer Melt Processing**. Tese (doutorado) - Queensland University of Technology, Brisbane - Australia, 2008

[35] GILES JR., ; WAGNER JR., R.; MOUNT III,. **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook**. Norwich: William Andrew, 2005.

[36] WHITE, J. L.; POTENTE, H. **Screw Extrusion**. Munique: Hanser, 2001.

[37] RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4^a. ed. Munique: Hanser, 2001.

[38] TADMOR Z, G.. **Principles of Polymer Processing**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006. ISBN 0-471-38770-3.

[39] ZLOCZOWER, I. M.; TADMOR, Z. **Mixing and compounding of polymers: theory and practice**. New York: Hanser, 1994.

- [40] PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermals Degradation of Polymeric Materias**. Crewe, UK: Rapra Technology Limited, 2005. ISBN 1-85957-498-X.
- [41] GONZÁLEZ-GONZALEZ, V. A.; NEIRA-VELÁZQUEZ, G.; ANGULO-SÁNCHEZ. **Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion**. *Polym Degrad Stab.* 1998; 60(1): 33-42.
- [42] CANEVAROLO, S. V.; BABETTO, A. C. **Effect of Screw Element Type in Degradation of Polypropylene upon Multiple Extrusions**. *Advances in Polymer Technology* 2002, 21.
- [43] YARAHMADI, N.; JAKUBOWICZ, I.; GEVERT, T. **Effects of repeated extrusion on the properties and durability of rigid PVC scrap**. *Polymer Degradation and Stability* 2001, 3: 93–99.
- [44] HINSKEN, H. et al. **Degradation of polyolefins during melt processing**. *Polym. Degrad. Stab.* 1991, 34(1-3):279-293.
- [45] AJAYAN, M.; SCHADLER, S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. John Wiley & Sons, 2006.
- [43] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Materials Science and Engineering* 2000, 28(1-2):1-63.
- [46] RAY, S. S.; OKAMOTO. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. *Progress in Polymer Science*, 2003.
- [47] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. **Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites**. *Polymer*, 2003; 44(24):7545-7556.
- [48] ZBOROWSKI. **Deformação de Segunda Fase e Degradação em Extrusora Aberta e Fechada** 2011. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

- [49] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. **In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing.** Polymer Engineering and Science 2005; 45(1):11-19.
- [50] PINHEIRO, L. A.; BITTENCOURT, C. S.; CANEVAROLO, S. V. **Real time assessment of the compatibilization of polypropylene/ polyamide 6 blends during extrusion.** Polymer Engineering and Science 2010; 50(4):826-834.
- [51] HAMAMATSU CORPORATION, H. **LDR CdS:** Catálogo. Japan, 1999.
- [52] CÁCERES, C. **Grau de Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica de Polímeros Sob Múltiplas Extrusões.** 2004 116p Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004
- [53] KINGSTON. **Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão.** 2010. 121f. Tese (doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [54] MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook.** Norwich: Plastics Design Library, 1998.
- [55] GUGUMUS, F. **Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state-7. Effect of sample thickness and heterogeneous oxidation kinetics for polypropylene.** Polym. Degrad. Stab 1998.
- [56] BUTLER, W. L. **Absorption of Light by Turbid Materials.** Journal of the Optical Society of America 1961, 52(3).
- [57] HAMID, S. H. **Handbook of Polymer Degradation - 2nd Ed, Revised and Expanded.** Nova Iorque, USA: Marcel Dekker, Inc., 2000. ISBN 0-8247-0324-3.
- [58] ROSATO, V. **Extruding Plastics A practical processing handbook.** Londres: Chapman & Hall, 1998.

- [59] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2006, 16(2): 136-140.
- [60] KOO, J. H. **Polymer Nanocomposites - Processing, Characterization and Applications**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2006.
- [61] RAY, ; OKAMOTO,. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. *Progress in Polymer Science* 2003, 28(11): 1539–1641.
- [62] CANEVAROLO, S. V. et al. **The Use on In-Line Quantitative Analysis to Follow Polymer Processing**. *Macromolecular Symposia* 2009, 279(1): 191-200.
- [63] JEFFREY, G. H.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel's - Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5^a. ed. Essex: Longman Scientific & Technical, 1989.
- [64] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. **Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories**. *Polymer*, 2003; 44(17):4993–5013.
- [65] CANEVAROLO, S. V. **Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions**. *Polymer Degradation and Stability*. 2000; 70(1):71-76.
- [66] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.

ANEXO A

Fórmula para conversão do RGB para HSB

Os valores R, G e B são divididos por 255 para mudar a escala de 0 a 255 para 0 a 1:

$$R' = R/255$$

$$G' = G/255$$

$$B' = B/255$$

Determina-se o maior valor entre R', G' e B' como " $Cmax$ " e o menor valor como " $Cmin$ "

$$Cmax = \max(R', G', B')$$

$$Cmin = \min(R', G', B')$$

$$\Delta = Cmax - Cmin$$

Cálculo da tonalidade:

$$H = \begin{cases} 60^\circ \times \left(\frac{G' - B'}{\Delta} + 6 \right), & Cmax = R' \\ 60^\circ \times \left(\frac{B' - R'}{\Delta} + 2 \right), & Cmax = G' \\ 60^\circ \times \left(\frac{R' - G'}{\Delta} + 4 \right), & Cmax = B' \end{cases}$$

Luminosidade (brilho):

$$B = (Cmax + Cmin) / 2$$

Saturação:

$$S = \begin{cases} 0, & \Delta = 0 \\ \frac{\Delta}{1 - |2L - 1|}, & \Delta \neq 0 \end{cases}$$

ANEXO B

Conversão de RGB para XYZ:

$$X = 0,4124(R/255) + 0,3576(G/255) + 0,1805(B/255)$$

$$Y = 0,2126(R/255) + 0,7152(G/255) + 0,0722(B/255)$$

$$Z = 0,0193(R/255) + 0,1192(G/255) + 0,9505(B/255)$$

Conversão de XYZ para CIELab:

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16$$

$$a^* = 500[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$$

$$b^* = 200[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

Onde

$$f(t) = \begin{cases} t^{1/3} & \text{if } t > (\frac{6}{29})^3 \\ \frac{1}{3} (\frac{29}{6})^2 t + \frac{4}{29} & \text{otherwise} \end{cases}$$

E Y_n e X_n referem-se às coordenadas do ponto branco (neutro) no sistema XYZ

APÊNDICE A

Tabela de cores do corante azul (B)

	Água	0,001 g/L	0,01 g/L	0,025 g/L	0,05 g/L	0,075 g/L
R	255	254	246	234	210	191
G	255	255	255	252	250	246
B	255	255	254	254	252	249
L	100	100	99	98	95	93
a	0	0	-3	-6	-13	-18
b	0	0	-1	-3	-5	-7
H	0	180	173	186	183	183
S	0	1	4	8	17	23
B	100	100	100	99	99	98

Tabela de cores do corante verde (G)

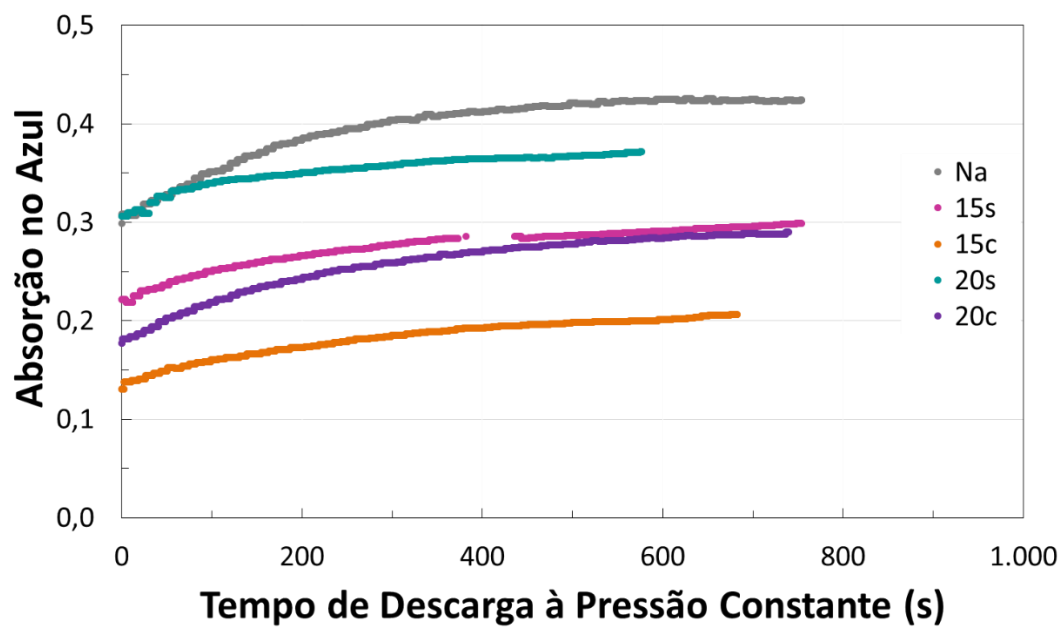
	Água	0,001 g/L	0,01 g/L	0,025 g/L	0,05 g/L	0,075 g/L
R	255	255	249	244	231	220
G	255	255	255	254	253	251
B	255	255	253	246	240	233
L	100	100	99	99	97	96
a	0	0	-2	-4	-9	-13
b	0	0	0	3	4	5
H	0	0	160	132	145	145
S	0	0	2	4	9	12
B	100	100	100	99	99	98

Tabela de cores do corante vermelho (R).

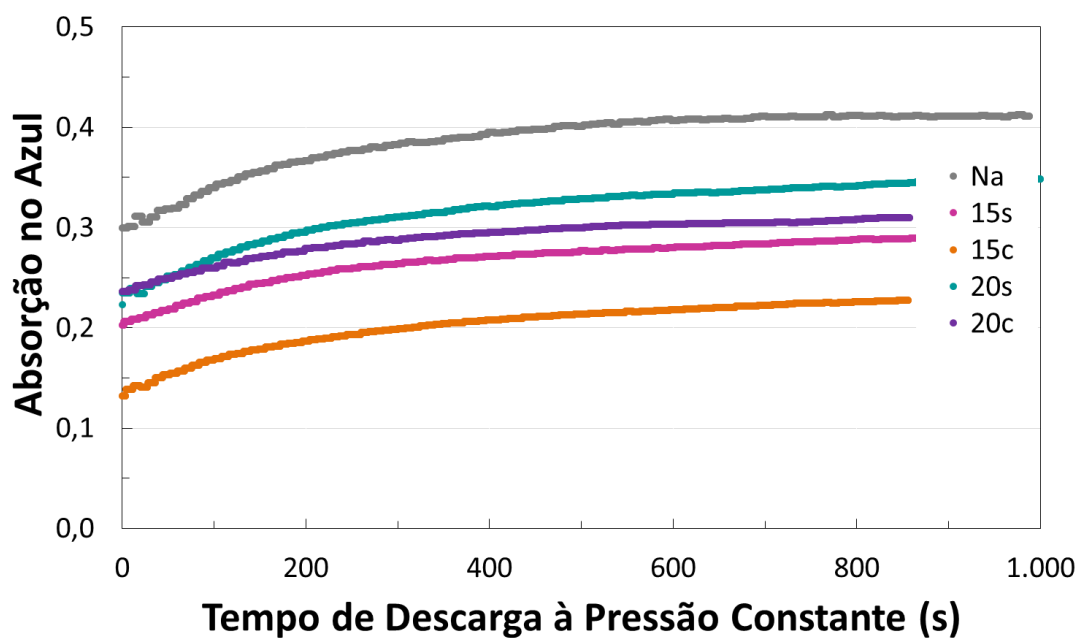
	Água	0,001 g/L	0,01 g/L	0,025 g/L	0,05 g/L	0,075 g/L
R	255	255	254	255	255	255
G	255	253	249	240	215	196
B	255	254	245	227	205	178
L	100	99	98	96	89	84
a	0	1	1	4	13	20
b	0	0	3	8	10	18
H	0	330	27	28	12	14
S	0	1	4	11	20	30
B	100	100	99	100	100	100

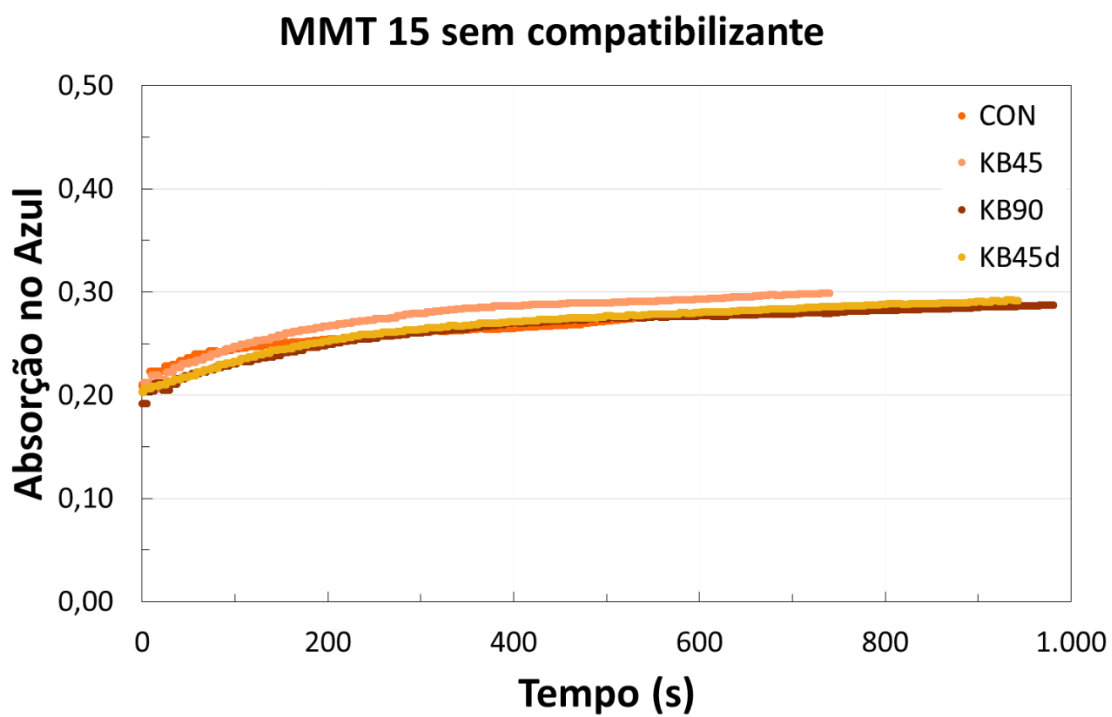
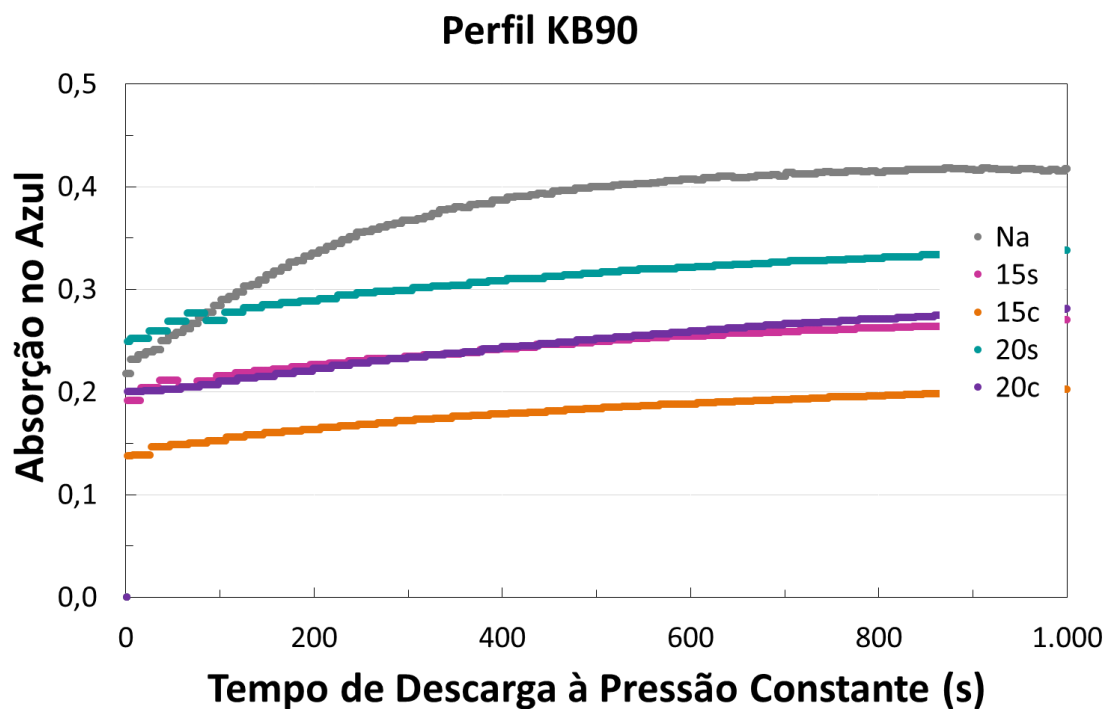
APÊNDICE B

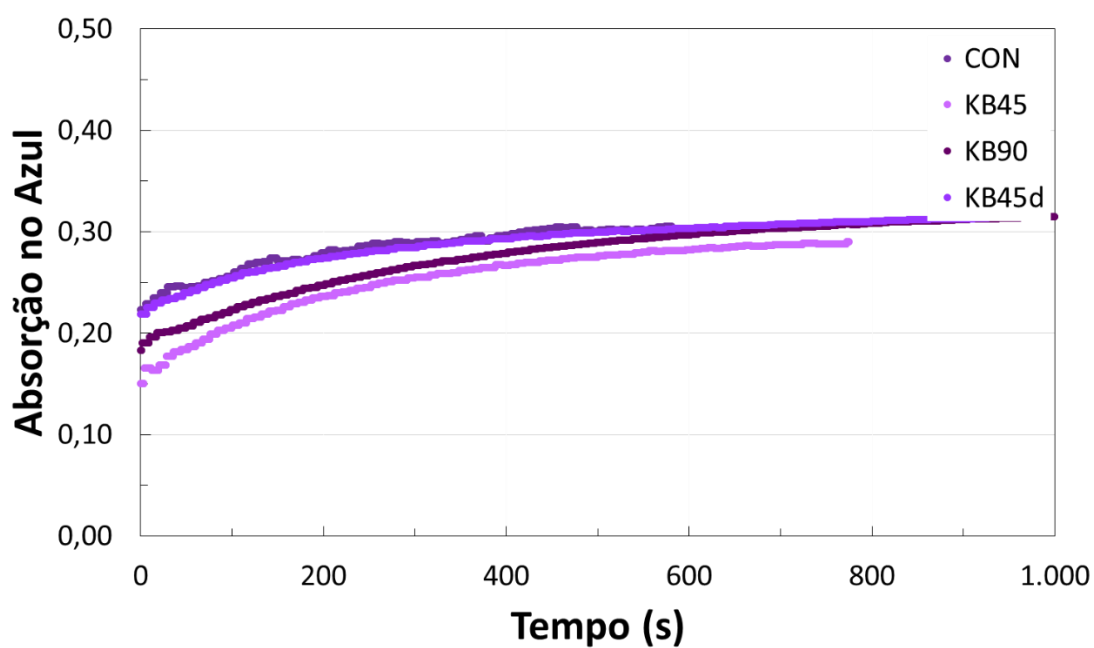
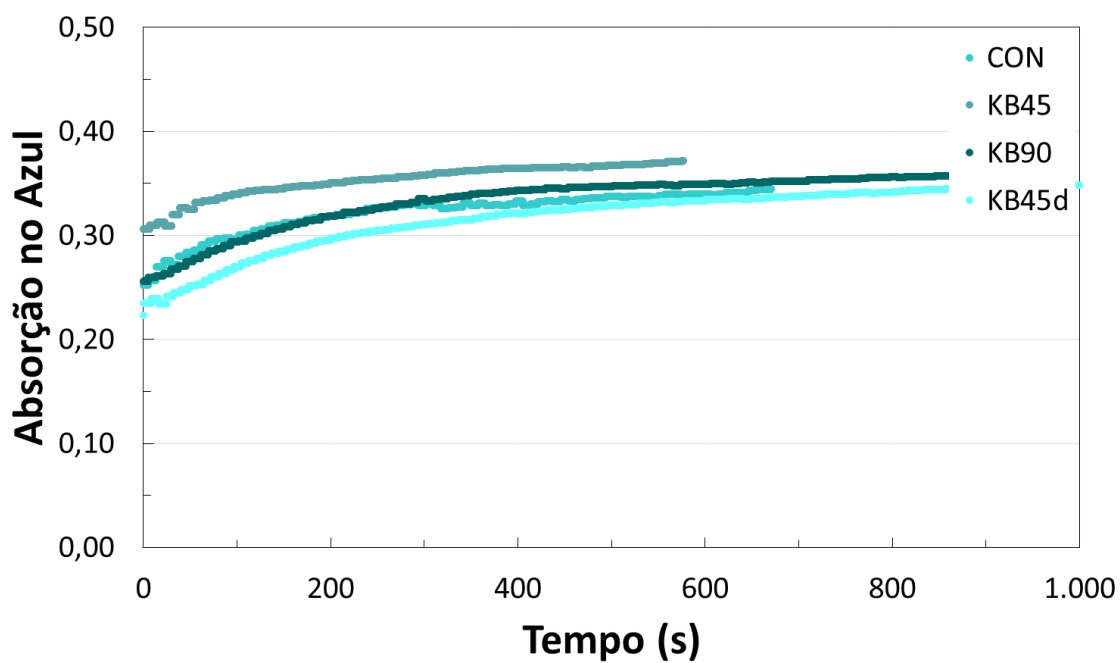
Perfil KB45



Perfil KB45d





MMT 20 com compatibilizante**MMT 20 sem compatibilizante**

APÊNDICE C

Cores dos nanocompósitos de PP/MMT processados em todos os perfis de rosca (CON, KB45, KB90 e KB45d), sem (s) e com (c) compatibilizante (PP-g-MA) de acordo com os modelos de cor RGB, CIE-Lab e HSB.

MMT	Cor	Máster	CON	KB45	KB90	KB45d
15c	R	212	218	222	217	218
	G	203	208	206	205	204
	B	144	165	168	160	160
	L	81	83	83	83	82
	a	-3	-1	1	-1	0
	b	31	23	21	24	24
	H	52	49	42	47	46
	S	32	24	24	26	27
B	83	85	87	85	85	
15s	R	211	205	200	200	199
	G	203	198	193	192	192
	B	148	141	136	139	138
	L	81	79	78	77	77
	a	-3	-4	-4	-3	-4
	b	29	30	30	28	28
	H	52	53	53	52	53
	S	30	31	32	31	31
B	83	80	78	78	78	
20c	R	193	196	200	196	197
	G	185	185	181	186	178
	B	116	133	138	130	131
	L	75	75	75	75	73
	a	-4	-2	2	-3	2
	b	36	28	25	30	27
	H	54	50	42	51	43
	S	40	32	31	34	34
B	76	77	78	77	77	
20s	R	189	194	184	185	186
	G	189	190	178	179	168
	B	125	128	113	118	123
	L	75	76	72	72	70
	a	-7	-6	-2	-5	2
	b	32	32	34	32	26
	H	60	56	55	55	43
	S	34	34	39	36	34
B	74	76	72	73	73	
Na ⁺	R	164	163	163	167	165
	G	167	157	161	164	149
	B	106	106	100	107	104
	L	67	64	65	67	62
	a	-8	-4	-6	-5	1
	b	31	28	32	30	26
	H	63	54	58	57	44
	S	37	35	39	36	37
B	65	64	64	65	65	