

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

DETECTOR ÓPTICO NIR *IN-LINE* PARA MONITORAMENTO DA
DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA DO POLIPROPILENO DURANTE A
EXTRUSÃO

Ademar Tibola

São Carlos-SP
2022

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

DETECTOR ÓPTICO NIR *IN-LINE* PARA MONITORAMENTO DA
DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA DO POLIPROPILENO DURANTE A
EXTRUSÃO

Ademar Tibola

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Agência Financiadora: CAPES - Processo nº 23038.021524/2016-88

São Carlos-SP
2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família.

VITAE

Mestre em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Santa Catarina (2005). Bacharel em Engenharia Industrial Elétrica pela Universidade Regional de Blumenau (2002).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ademar Tibola, realizada em 02/05/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Gustavo Lopes Colpani (Unochapecó)

Prof. Dr. Everton Rafael Breitenbach (Unochapecó)

AGRADECIMENTOS

Aos professores Sebastião Vicente Canevarolo Júnior e Márcio Antônio Fiori, pelas orientações, conselhos e discussões realizadas durante a realização desta pesquisa.

Aos professores do PPGCEM/UFSCar, Alessandra de Almeida Lucas, Carlos Henrique Scuracchio, José Alexandrino de Sousa, José de Anchieta Rodrigues, Juliano Marini, Leonardo Bresciani Canto, Marcello Rubens Barsi Andreetta, Pedro Augusto de Paula Nascente e Piter Gargarella, pelos conhecimentos e informações transmitidas durante as aulas.

Ao professor da UNOCHAPECÓ, Cristiano Reschke Lajús, pelo apoio na realização do projeto do DINTER.

Aos colegas do DINTER, em especial, Ariel Gustavo Zuquello, Murilo Cesar Costelli e Tiago de Sá Gomes, pela amizade e colaboração durante o período de realização do doutorado.

Aos colegas do PPGCEM/UFSCar, em especial Felipe Oliveira Campos Bernardo, Thiago Manha Gasparini e Matheus Colovati Saccardo, pela amizade e colaboração durante o período de realização do doutorado.

Aos técnicos de laboratório da UFSCar, em especial Osvaldo Correa e Osvaldo Francisco, pelo auxílio na realização dos trabalhos experimentais.

Aos técnicos da secretaria do PPGCEM, pelo auxílio nos encaminhamentos administrativos.

Aos colegas da UNOCHAPECÓ, Yuri Daniel Moratelli, Fernando Demozzi, Fábio Plazito, Adriana Aparecida Grando e Gustavo Thomas Hoehn, pelas contribuições durante o desenvolvimento da matriz de extrusão, da placa eletrônica e das misturas com os líquidos orgânicos.

À minha família, especialmente aos meus pais Angelin Tibola e Terez Zelma Pasa Tibola, à minha esposa Eliane Mônica Dezordi e à minha filha Valentina Dezordi Tibola, pelo apoio e compreensão durante o período de realização do doutorado.

À UFSCar e UNOCHAPECÓ pela realização do projeto do DINTER.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização deste trabalho com bolsa de estudos, processo nº 23038.021524/2016-88.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A presente pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de um detector óptico NIR (infravermelho próximo) *in-line* para monitoramento da degradação termomecânica do polipropileno (PP) durante a extrusão. O detector óptico monitora, em tempo real, a absorbância das ligações químicas OH e CH, especificamente. Os hidroperóxidos, os quais contém a ligação química OH (hidroxila), são um dos principais produtos da degradação termomecânica que surge durante a extrusão do PP. A absorção de radiação eletromagnética, pelas ligações OH e CH, são acompanhados por um sistema optoeletrônico instalado imediatamente após o processo de extrusão, na matriz da extrusora. O sistema de emissão de radiação eletromagnética é composto por um módulo de saída com LEDs emissores NIR e por um sistema eletrônico de controle de intensidade de radiação. O sinal eletromagnético é então convertido em sinal de tensão elétrica pelo receptor NIR, amplificado, convertido de analógico para digital e, por fim, transmitido à um computador via USB. Um software é responsável por realizar o processamento e exibição gráfica dos sinais do receptor NIR, monitorando a degradação termomecânica do polímero durante a extrusão. O detector óptico foi validado em bancada, monitorando-se a absorbância de ligações químicas específicas presentes nos líquidos orgânicos tetracloreto de carbono, etanol, acetona e hexano. A validação incluiu a verificação da absorbância de filmes poliméricos de PP reprocessados em extrusora. Em complemento, o detector óptico foi validado na extrusora, através do monitoramento da absorbância, no estado transiente, de PP previamente reprocessado, bem como com utilização de blenda polimérica polipropileno/álcool polivinílico (PP/PVAI). Por fim, o detector óptico foi utilizado para monitoramento *in-line* da degradação termomecânica do PP durante o processo de extrusão.

Palavras-chave: degradação termomecânica; monitoramento *in-line*; infravermelho próximo; extrusão.

ABSTRACT

**IN-LINE NIR OPTICAL DETECTOR FOR MONITORING THE
THERMOMECHANICAL DEGRADATION OF POLYPROPYLENE DURING
EXTRUSION**

The present research aimed to develop an in-line NIR (near infrared) optical detector to monitor polypropylene (PP) thermomechanical degradation during extrusion. The optical detector monitors, in real time, the absorbance of OH and CH chemical bonds, specifically. Hydroperoxides, which contain an OH (hydroxyl) chemical bond, are one of the main thermomechanical degradation products that arise during PP extrusion. The absorption of electromagnetic radiation, through the OH and CH bonds, is monitored by an optoelectronic system installed immediately after the extrusion process, in the extruder die. The electromagnetic radiation emission system consists of an output module with NIR-emitting LEDs and an electronic radiation intensity control system. The electromagnetic signal is then converted into a voltage signal by the NIR receiver, amplified, converted from analog to digital, and finally transmitted to a computer via USB. A software is responsible for performing the processing and graphic display of the NIR receiver signals, monitoring the level of polymer degradation during extrusion. The optical detector was validated on a bench, monitoring the absorbance of specific chemical bonds present in the organic liquids carbon tetrachloride, ethanol, acetone and hexane. The validation included the monitoring of absorbance of PP polymeric films reprocessed in an extruder. In addition, the optical detector was validated in the extruder, by monitoring the absorbance, in the transient state, of previously reprocessed PP, as well as using a polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVAI) polymer blend. Finally, the optical detector was used for in-line monitoring of the thermomechanical degradation of PP during the extrusion process.

Keywords: thermomechanical degradation; in-line monitoring; near infrared; extrusion.

PUBLICAÇÕES

- TIBOLA, Ademar; CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente; FIORI, Márcio Antônio. Equipamento e método para monitoramento óptico em tempo real na região do infravermelho da degradação termomecânica gerada durante a extrusão de polímeros, medidos no estado fundido e estado sólido. Depositantes: Fundação Universidade Federal de São Carlos; Fundação Universitária do Desenvolvimento do Oeste. BR 10 2022 009461 6. Depósito: 16 maio 2022. INPI.
- A respectiva defesa ocorreu na modalidade fechada ao público.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|---|-------|
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT | vii |
| PUBLICAÇÕES..... | ix |
| SUMÁRIO..... | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xv |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xvii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xxiii |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA..... | 5 |
| 2.1 Propriedades ópticas dos polímeros..... | 5 |
| 2.2 Monitoramento em tempo real de processos de extrusão de polímeros.... | 6 |
| 2.2.1 Monitoramento através da técnica de espectroscopia | 8 |
| 2.3 Estudo da degradação de polímeros | 22 |
| 2.3.1 Reações de degradação | 22 |
| 2.3.2 Reações de degradação durante o processamento de polímeros..... | 27 |
| 2.3.3 Estabilização termooxidativa de polímeros | 29 |
| 2.3.4 Ensaios e métodos de acompanhamento dos processos de degradação | |
| 31 | |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 Materiais | 35 |
| 3.2 Extrusora e matriz..... | 37 |
| 3.3 Métodos | 40 |
| 3.3.1 Esquemático do detector óptico..... | 41 |
| 3.3.2 Seleção dos emissores e receptor NIR..... | 42 |
| 3.3.3 Desenvolvimento do hardware e software | 45 |
| 3.3.4 Validação em bancada..... | 50 |
| 3.3.5 Estudo da resposta do detector óptico em altas temperaturas | 58 |
| 3.3.6 Validação na extrusora | 66 |
| 3.3.7 Monitoramento <i>in-line</i> na extrusora..... | 70 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 71 |
| 4.1 | Resultados da validação em bancada | 71 |
| 4.1.1 | Ensaio com líquidos orgânicos..... | 71 |
| 4.1.2 | Ensaio com filmes poliméricos | 77 |
| 4.2 | Resultados da validação na extrusora | 82 |
| 4.2.1 | DTR na região do NIR..... | 82 |
| 4.2.2 | DTR na região do VIS | 84 |
| 4.2.3 | DTR na região do NIR versus VIS | 86 |
| 4.2.4 | Ensaio com blenda polimérica PP/PVAI..... | 87 |
| 4.3 | Resultados do monitoramento <i>in-line</i> na extrusora | 88 |
| 4.3.1 | Monitoramento da transmitância do PP no estado transiente | 88 |
| 4.3.2 | Monitoramento da transmitância do PP no estado estacionário | 93 |
| 4.3.3 | Análise comparativa de transmitância do PP entre os estados transiente e estacionário | 98 |
| 4.4 | Caracterização <i>off-line</i> da degradação termomecânica do PP durante múltiplos processos de extrusão | 99 |
| 4.4.1 | Caracterização espectroscópica do PP via FTIR | 99 |
| 4.4.2 | Caracterização térmica do PP via DSC | 102 |
| 5 | CONCLUSÕES | 105 |
| 6 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 107 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 109 |
| | APÊNDICE A..... | 121 |
| | APÊNDICE B..... | 123 |
| | APÊNDICE C | 125 |
| | APÊNDICE D | 129 |
| | APÊNDICE E..... | 145 |
| | APÊNDICE F..... | 153 |
| | APÊNDICE G | 155 |
| | APÊNDICE H | 157 |
| | APÊNDICE I..... | 159 |
| | APÊNDICE J | 161 |
| | APÊNDICE K..... | 163 |

| | |
|------------------|-----|
| APÊNDICE L | 165 |
| APÊNDICE M | 167 |
| APÊNDICE N | 169 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 2.1 - Técnicas <i>in-line</i> para análise de processamento de polímeros [adaptado de 10]. | 7 |
| Tabela 2.2 Regiões espectrais do infravermelho [adaptado de 39]..... | 8 |
| Tabela 2.3 Tabela resumida de números de onda para os grupos funcionais orgânicos [adaptado de 39]. | 11 |
| Tabela 2.4 Intensidades de absorbância relativas do grupo CH: MIR versus NIR [adaptado de 42]. | 13 |
| Tabela 2.5 Valores médios de energia de ligações químicas [adaptado de 58]. | 22 |
| Tabela 2.6 Cálculo do índice de carbonila e hidroxila [adaptado de 2]. | 32 |
| Tabela 3.1 Principais características dos líquidos orgânicos utilizados para validação do detector óptico em bancada. | 35 |
| Tabela 3.2 Principais características do polipropileno isotático (PPi) [73]..... | 36 |
| Tabela 3.3 Principais características de interesse do PP [74]..... | 36 |
| Tabela 3.4 Emissores e receptor NIR utilizados na pesquisa. | 44 |
| Tabela 3.5 Concentração molar das soluções com líquidos orgânicos..... | 51 |
| Tabela 3.6 Condições de extrusão do PP. | 55 |
| Tabela 3.7 Principais condições de extrusão utilizadas durante os ensaios. | 68 |
| Tabela 4.1 Parâmetros obtidos através da DSC de amostras de PP..... | 102 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 2.1 Arranjo elaborado por Descartes para descrever a Lei da Refração [adaptado de 13]. | 5 |
| Figura 2.2 Deformação axial simétrica (a) e assimétrica (b) para o grupo metileno CH ₂ [adaptado de 42]. | 9 |
| Figura 2.3 Banda de absorção mostrada em unidades de transmitância [adaptado de 38]. | 12 |
| Figura 2.4 Esquemático da frequência fundamental e suas harmônicas de ordem superior. | 13 |
| Figura 2.5 Espectro da primeira harmônica de estiramento do grupo CH do composto orgânico hexano [adaptado de 42]. | 14 |
| Figura 2.6 Espectro da segunda harmônica de estiramento do grupo CH do composto orgânico hexano [adaptado de 42]. | 15 |
| Figura 2.7 Espectro de absorbância do isobutanol [adaptado de 42]. | 15 |
| Figura 2.8 Espectro de absorbância da acetona [adaptado de 42]. | 16 |
| Figura 2.9 Espectro de absorção no infravermelho do poli (metil metacrilato) PMMA [adaptado de 44]. | 17 |
| Figura 2.10 Espectro de FTIR, a temperatura ambiente, para a blenda PVPh/PVME [adaptado de 45]. | 18 |
| Figura 2.11 Espectroscopia no NIR de náilon 6 seco (amostra B) e úmido (amostra A) [adaptado de 53]. | 20 |
| Figura 2.12 Espectro NIR de uma amostra de PMMA na região do NIR [adaptado de 54]. | 20 |
| Figura 2.13 Espectro de absorção, na região do NIR, do copolímero de etileno álcool vinílico (EVOH) [Adaptado de 55]. | 21 |
| Figura 2.14 Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade (a) ou no meio da cadeia polimérica (b); reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um hidroperóxido (c) [adaptado de 2]. | 24 |
| Figura 2.15 Mecanismo básico de auto-oxidação de polímeros [adaptado de 1]. | 25 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.16 Representação esquemática do processo de oxidação cíclica e alguns dos principais produtos e reações formadas a partir da propagação de radicais [adaptado de 1]. | 26 |
| Figura 2.17 Reações dos macroradicaís alquila durante o processamento de PP sob altas temperaturas [adaptado de 1]. | 28 |
| Figura 2.18 Estrutura química do antioxidante Datinox 10 [64]. | 30 |
| Figura 3.1 Extrusora de rosca simples utilizada nos experimentos. | 37 |
| Figura 3.2 Perfil de rosca utilizado para processamento do polímero. | 37 |
| Figura 3.3 Matriz do tipo fenda utilizada na pesquisa: a) principais elementos da matriz; b) flange de acoplamento da matriz na extrusora. | 38 |
| Figura 3.4 Conjunto matriz instrumentada e sistema de controle em testes de bancada. | 39 |
| Figura 3.5 Fluxograma das principais etapas de desenvolvimento do projeto. | 40 |
| Figura 3.6 Esquemático do detector óptico desenvolvido para monitoramento <i>in-line</i> do processo de extrusão. | 41 |
| Figura 3.7 Hardware adquirido da National Instruments: (a) módulo de entrada de tensão elétrica, modelo NI-9201; (b) módulo de saída de tensão elétrica, modelo NI-9263; (c) chassi modelo NI cDAQ-9174 [75]. | 42 |
| Figura 3.8 Seleção dos emissores e receptor NIR para a detecção da ligação: a) C=O; b) OH e; c) CH. | 43 |
| Figura 3.9 Emissor e Receptor NIR: a) LED Emissor (LED1450L); b) Receptor (FDPS3x3). | 44 |
| Figura 3.10 Espectro dos emissores e receptor NIR: a) emissor LED1200L; b) emissor LED1450L; c) receptor (FDPS3x3 (PbS - sulfeto de chumbo)) [76]. | 45 |
| Figura 3.11 Detector óptico com sistema completo. | 46 |
| Figura 3.12 Emissores (LED1200L e LED1450L) e receptor (FDPS3x3) NIR montados em sua estrutura de condicionamento. | 47 |
| Figura 3.13 Circuito eletrônico de conexão do receptor FDPS3x3 [76]. | 47 |
| Figura 3.14 Sinais de intensidade de radiação eletromagnética adquirida com o auxílio do LabVIEW®: a) sinal elétrico adquirido de saturação (Vs) e sinal elétrico adquirido quando do LED1200L ligado (VCH); b) diferença de tensão elétrica entre Vs e VCH (Vs-VCH). | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.15 Interface do software desenvolvido para o monitoramento <i>in-line</i> do processo de extrusão. | 49 |
| Figura 3.16 Desenho esquemático do detector óptico e gabarito construído com cubeta de vidro borossilicato para validação em bancada. | 52 |
| Figura 3.17 Gabarito construído com cubeta de vidro borossilicato para validação em bancada. | 52 |
| Figura 3.18 Detector óptico montado em bancada para ensaios com líquidos orgânicos. | 54 |
| Figura 3.19 Amostras de PP reprocessadas a 240 °C e seus respectivos números de extrusões. | 55 |
| Figura 3.20 Filme de PP (30 µm de espessura) acondicionado em suporte de MDF. | 57 |
| Figura 3.21 Ensaio com filmes poliméricos em bancada. | 57 |
| Figura 3.22 Termopar: a) sem “corpo negro” e; b) com “corpo negro”. | 59 |
| Figura 3.23 Sistema para verificação da temperatura no local de instalação dos emissores e receptor NIR. | 59 |
| Figura 3.24 Temperatura das Zonas 1 e 2 versus Temperatura da Zona 3 (local de instalação dos emissores e receptor NIR), sem janela óptica. | 60 |
| Figura 3.25 Temperatura das Zonas 1 e 2 versus Temperatura da Zona 3 (local de instalação dos emissores e receptor NIR), com janela óptica. | 61 |
| Figura 3.26 Visão geral do detector em bancada, com instalação dos emissores e receptor NIR na matriz. | 62 |
| Figura 3.27 Resposta dos emissores e receptor NIR em função da temperatura. | 64 |
| Figura 3.28 Variação da resposta do receptor NIR sob distintos valores de temperatura na matriz da extrusora. | 65 |
| Figura 3.29 Esquema ilustrativo de reprocessamento em processos de extrusão. | 66 |
| Figura 3.30 Diagrama esquemático do detector óptico instalado na matriz da extrusora. | 67 |
| Figura 3.31 Detector instalado na matriz da extrusora e em funcionamento. .. | 67 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.1 Absorbância da ligação CH, com utilização do LED1200L, referenciada ao tetracloreto de carbono..... | 71 |
| Figura 4.2 Absorbância da ligação OH, com utilização do LED1450L, referenciada ao tetracloreto de carbono..... | 72 |
| Figura 4.3 Absorbância da ligação CH da solução de tetracloreto de carbono e hexano, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3..... | 73 |
| Figura 4.4 Absorbância da ligação OH da solução de tetracloreto de carbono e etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3..... | 74 |
| Figura 4.5 Absorbância da ligação OH da solução de hexano e etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3..... | 75 |
| Figura 4.6 Resultado da leitura da solução de hexano e acetona, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3..... | 76 |
| Figura 4.7 Absorbância de 15 (quinze) filmes poliméricos de PP (30 μ m de espessura), em função do número de processamentos, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3..... | 77 |
| Figura 4.8 Absorbância normalizada para 15 (quinze) filmes poliméricos de PP (30 μ m de espessura), em função do número de processamentos, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3..... | 79 |
| Figura 4.9 Absorbância normalizada em função do número de filmes (espessura de 30 μ m) poliméricos de PP, processados por 6 ciclos de extrusão, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3..... | 80 |
| Figura 4.10 Transmitância normalizada em função do número de filmes (espessura de 30 μ m) poliméricos de PP, processados por 6 ciclos de extrusão, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3..... | 81 |
| Figura 4.11 Absorbância de filmes de PP multiprocessados a diferentes temperaturas, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3..... | 82 |
| Figura 4.12 Transmitância normalizada, na região do NIR, para pulsos de PP com massas de 5 e 15 g, reprocessados por 6 (seis) vezes, para validação no estado transiente, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3..... | 83 |
| Figura 4.13 Análise da DTR para diferentes proporções de massa do traçador (blenda PP/PS) na região do visível..... | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.14 Sinal obtido na região do VIS, para blenda PP/PS com proporção de massa 0,000195gPS/14,999805gPP. | 85 |
| Figura 4.15 DTR nas faixas do NIR e VIS. | 86 |
| Figura 4.16 Transmitância em função do tempo obtida durante a validação com blenda PP/PVAI, utilizando o conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 88 |
| Figura 4.17 Transmitância no estado transiente, para traçadores de PP com massa de 15 g, em função do tempo, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. | 89 |
| Figura 4.18 Transmitância no estado transiente, para traçador de PP com massa de 15 g, em função do número de ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. | 90 |
| Figura 4.19 Transmitância no estado transiente, para traçadores de PP com massa de 15 g, em função do tempo, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 91 |
| Figura 4.20 Transmitância no estado transiente, para traçador de PP, com massa de 15 g, em função do número de ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 92 |
| Figura 4.21 Transmitância versus tempo, no estado estacionário e na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. | 94 |
| Figura 4.22 Transmitância no estado estacionário, para todas os ciclos de processamento, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. | 94 |
| Figura 4.23 Transmitância mínima normalizada, contendo dados brutos em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo de processamento (zero a seis), no estado estacionário, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. | 95 |
| Figura 4.24 Transmitância versus tempo, no estado estacionário e na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 96 |
| Figura 4.25 Transmitância normalizada mínima, no estado estacionário, para 0 (zero) a 6 (seis) ciclos de processamento, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.26 Transmitância mínima normalizada, contendo dados brutos em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo de processamento (zero a seis), no estado estacionário, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. | 97 |
| Figura 4.27 Comparação da magnitude de transmitância entre os estados transiente (com massa de 5 g) e estacionário. | 98 |
| Figura 4.28 Absorbância do PP na região da carbonila. | 100 |
| Figura 4.29 Absorbância do PP na região da hidroxila. | 101 |
| Figura 4.30 Absorbância do PP na região da ligação CH. | 101 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|----------------------|--|
| A | Absorbância |
| c | Concentração da amostra, Velocidade da luz |
| d | Espessura |
| DSC | Calorimetria diferencial exploratória |
| DTR | Distribuição de tempos de residência |
| EVA | Copolímero de etileno-acetado de vinila |
| EVOH | Álcool etileno vinílico |
| f | Constante de força da ligação |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GPC | Cromatografia de permeação em gel |
| HDPE | Polietileno de alta densidade |
| I | Intensidade da onda eletromagnética transmitida através de um meio |
| I_o | Intensidade da onda eletromagnética que incide sobre o um meio |
| IR | Radiação infravermelha |
| K | Absorção da onda eletromagnética |
| l | Espessura da amostra |
| LDPE | Polietileno de baixa densidade |
| LDR | Resistor dependente de luz |
| LED | Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>) |
| M | Concentração molar |
| m | Massa do soluto na solução |
| MDF | Placa de fibra de média densidade (<i>Medium Density Fiberboard</i>) |
| MFI | Índice de fluidez do fundido |
| MIR | Infravermelho médio |
| MM | Massa molar do soluto na solução |
| M_n | Massa molar numérica média |
| M_v | Massa molar viscosimétrica média |

| | |
|---------------------------------|---|
| Mw | Massa molar ponderal média |
| Mx | Massa do átomo x |
| My | Massa do átomo y |
| Mz | Massa molar-z média |
| n | Número de mols do soluto |
| NIR | Infravermelho próximo |
| NMR | Ressonância magnética nuclear |
| PC | Policarbonato |
| PE | Polietileno |
| PID | Proporcional, Integral, Derivativo |
| PLA | Poliácido láctico |
| PMMA | Polimetil metacrilato |
| PP | Polipropileno |
| PS | Poliestireno |
| PVAI | Álcool polivinílico |
| PVC | Policloreto de vinila |
| PVME | Poli (vinil metil éter) |
| PVPh | Poli (vinil fenol) |
| SEC | Cromatografia por exclusão de tamanho |
| T | Transmitância |
| Tg | Temperatura de transição vítrea |
| Tm | Temperatura de fusão cristalina |
| UV | Ultravioleta |
| v | Frequência |
| $\tilde{\nu}$ | Número de onda de máxima absorção |
| VCH | Tensão elétrica instantânea obtida com o conjunto FDPS3x3-LED1200L |
| VIS | Visível |
| VOH | Tensão elétrica instantânea obtida com o conjunto FDPS3x3-LED1450L |
| Vs | Tensão elétrica de saturação |
| z | Espessura do meio |

| | |
|----------------------------|---|
| α, β | constantes |
| ε | coeficiente de absorção molar |
| σ, ε, μ | condutividade, permeabilidade elétrica e permeabilidade magnética do meio |
| σ | espalhamento |

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são normalmente processados (por extrusão, como exemplo) em altas temperaturas e com altas taxas de cisalhamento para produzir o produto final acabado. Sob estas condições, os polímeros estão sujeitos ao processo de degradação termomecânica, que é acelerado pela presença de oxigênio na atmosfera [1]. A degradação pode alterar as propriedades dos materiais poliméricos, tais como: redução da ductilidade, aumento da fragilidade, mudanças de cor, surgimento de trincas, dentre outras. Estes fatores afetam a vida útil dos materiais, que pode ser maior ou menor que o desejado [2]. Desta forma, muito esforço é empregado no desenvolvimento de metodologias para prevenir a degradação durante o processamento [3].

Dentre os produtos da degradação, encontram-se àqueles que possuem a carbonila (C=O) e a hidroxila (OH) [2], a exemplo dos compostos carbonílicos e álcoois. A análise da degradação termomecânica se dá, comumente, por técnicas de caracterização *off-line*, como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), avaliando-se o grau de absorbância dos produtos da degradação. Esta análise geralmente é feita na região do infravermelho médio (MIR), já que as ligações C=O e OH possuem intensidades fortes nesta região do espectro eletromagnético. A região do MIR compreende uma faixa situada entre 4000 e 200 cm^{-1} .

Em geral, vibrações normais envolvendo átomos que apresentam bandas fortes na região fundamental, costumam aparecer na região do infravermelho próximo (NIR), faixa que compreende o número de onda entre 12.800 e 4.000 cm^{-1} . Absorções vibracionais no NIR correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior (harmônicas ou sobretons), e/ou combinação de uma fundamental com outras harmônicas. A região do NIR está se desenvolvendo intensivamente por causa da sua utilização em controle de qualidade e controle de processos em aplicações industriais [4]. A instrumentação NIR é frequentemente usada fora do laboratório, foi projetada para ser mais robusta e menos sensível às condições ambientais de operação

do que outras formas de aparelhos espectroscópicos [5]. Portabilidade de instrumentação, aquisição espectral não destrutiva e uma riqueza de informações que podem ser extraídos dos espectros são características que tornaram a espectroscopia NIR uma forma atraente na identificação de polímeros [6]. Coates [7] realizou a avaliação da sensibilidade das técnicas de espectroscopia (MIR *on-line*, NIR *on-line*, NIR *in-line* e Raman *in-line*), quando da aplicação no monitoramento do processo de extrusão de blendas PP/PE. O autor conclui que, dentre as técnicas vibracionais exploradas, o NIR *in-line* forneceu a avaliação mais precisa da mudança da proporção de mistura, para as condições experimentais estabelecidas na pesquisa. Entretanto, é pertinente salientar que ambas as espectroscopias NIR e MIR são técnicas extremamente importantes para caracterização de produtos poliméricos [8, 9].

O monitoramento do processo de extrusão pode ser feito através da utilização de técnicas de monitoramento *in-line*, como a espectroscopia de absorção [10]. O monitoramento *in-line* da variação da absorbância (ou transmitância) das ligações químicas C=O, OH e CH, durante o processo de extrusão, é uma das formas de se obter informações sobre a degradação termomecânica em tempo real.

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um detector óptico, operando na região do NIR, para monitoramento em tempo real da degradação termomecânica do polipropileno durante a extrusão.

Os objetivos específicos compreendem os seguintes itens:

- i) Construir uma matriz tipo fenda com duas janelas transparentes a ser acoplada na saída de uma extrusora de rosca simples, presente nos laboratórios da UNOCHAPECÓ.
- ii) Desenvolver um detector óptico *in-line* para emissão e recepção da radiação no infravermelho próximo (NIR), a ser acoplado na matriz tipo fenda;
- iii) Desenvolver um software de controle, aquisição e processamento de sinais em tempo real;
- iv) Validar o detector óptico em bancada e na extrusora;

- v) Monitorar, em tempo real, a absorvância das ligações C=O, OH e CH, na região do NIR, durante o processo de extrusão do polipropileno.

O detector óptico emite e recebe radiação eletromagnética em faixas específicas de absorção das ligações químicas de interesse, na região do NIR. A emissão de ondas eletromagnéticas é feita por LEDs, onde a intensidade de radiação eletromagnética não absorvida pela amostra sob fluxo, é convertida em diferença de potencial elétrico por um sistema óptico-eletrônico projeto especificamente para tal finalidade. Um software desenvolvido em ambiente LabVIEW® realiza a coleta, controle, processamento e armazenamento dos sinais elétricos envolvidos, em tempo real. Para que a análise pudesse ser feita em tempo real, os emissores e o receptor foram instalados na matriz da extrusora, a qual possui janelas ópticas de vidro borossilicato que permitem a passagem da radiação eletromagnética.

O detector óptico foi validado em bancada, quantificando-se soluções com concentrações conhecidas de hexano, acetona, etanol e tetracloreto de carbono. A validação em bancada incluiu a análise da transmitância dos sinais eletromagnéticos, com utilização de filmes poliméricos processados ao longo de 6 (seis) ciclos de extrusão, previamente preparados em prensa aquecida. A validação foi realizada para diferentes ciclos de processamento (até seis ciclos, ao total), bem como para diferentes quantidades de filmes (de um a dezesseis) dispostos entre emissores e receptor NIR.

Posteriormente, foi realizada a validação na extrusora, realizando-se a aquisição e processamento de sinais durante a extrusão de uma blenda PP/PVAI (polipropileno/álcool polivinílico). Adicionalmente, foi realizada uma comparação entre os sinais obtidos na região do NIR com os sinais coletados quando da emissão de radiação eletromagnética na faixa do visível (VIS), durante o processamento de uma blenda PP/PS (polipropileno/poliestireno). Nesta análise, foram avaliadas as magnitudes dos sinais envolvidos, bem como a distribuição de tempos de residência (DTR) dos polímeros na extrusora.

Por fim, foram realizados ensaios de monitoramento da degradação termomecânica do polipropileno (PP), nos estados transiente e estacionário, ao longo de 6 (seis) ciclos de extrusão, em uma extrusora de rosca simples. Os

resultados obtidos comprovam o correto funcionamento do detector óptico desenvolvido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Propriedades ópticas dos polímeros

A luz pode ser considerada tanto uma onda eletromagnética quanto um feixe de fótons [11]. Quando de sua interação com a matéria, fenômenos ópticos acontecem. Uma parte da radiação eletromagnética será transmitida através do meio, parte será absorvida e parte será refletida na interface entre os dois meios. A luz que é transmitida no interior de um meio transparente tem sua velocidade reduzida e, como resultado, sofre um desvio na interface. Esse fenômeno é chamado de refração. O índice de refração n de um material é definido como sendo a razão entre a velocidade no vácuo c e a velocidade no meio v , conforme apresentado na Equação 2.1 [12].

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

Quando a radiação eletromagnética passa de um meio para outro com diferentes índices de refração, parte da radiação eletromagnética é espalhada na interface entre os dois meios, mesmo sendo os dois transparentes [12]. A refração pode ser expressa através da Lei de Snell (Lei da refração), apresentada na Equação 2.2 [13].

$$n_i \cdot \text{sen}\theta_i = n_t \cdot \text{sen}\theta_t \quad (2.2)$$

sendo: n_i e n_t os índices de refração dos meios e θ_i e θ_t os ângulos de incidência e refração. A Figura 2.1 apresenta o arranjo elaborado por Descartes para descrever a Lei da Refração [13].

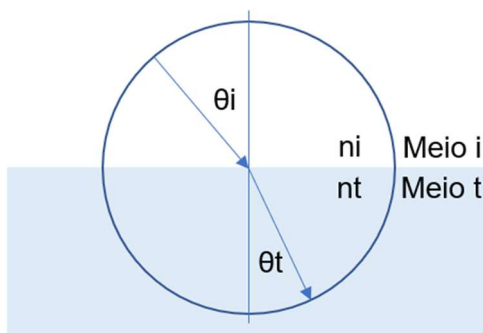


Figura 2.1 Arranjo elaborado por Descartes para descrever a Lei da Refração [adaptado de 13].

A intensidade da radiação eletromagnética que atravessa um meio é descrita pela Lei de Beer-Lambert, sendo representada pela Equação 2.3 [11].

$$I = I_0 \exp [-(\sigma + K)z] \quad (2.3)$$

sendo: I a intensidade da onda eletromagnética transmitida através de um meio, I_0 a intensidade da onda eletromagnética que incide sobre o um meio, σ o espalhamento, K a absorção da onda eletromagnética, e z a espessura do meio.

A transmitância (T) é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra (I) e a energia radiante que nela incide (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.5)$$

Todos os corpos materiais possuem frequências específicas de vibração molecular que entram em ressonância com as vibrações da radiação eletromagnética que transpassam o meio. Nessas frequências específicas, tais corpos são fortes absorvedores de radiação, mesmo que sejam transparentes à radiação em ambos os lados do ponto específico destas frequências [14].

2.2 Monitoramento em tempo real de processos de extrusão de polímeros

A implementação de ferramentas para análise em tempo real (*in-line* e/ou *on-line*) das propriedades químicas e físicas contribui para a melhoria da qualidade e produtividade no processamento de polímeros [10]. Um sistema *in-line* contém uma análise que é feita diretamente na linha de processamento, utilizando-se de sensores [15]. Existem três principais razões para a realização do monitoramento em tempo real, quais sejam: a) compreensão científica de

características específicas de um material; b) modelagem de fluxos e c) monitoramento das tendências dos parâmetros de controle de processo [7]. Várias técnicas de estudos foram desenvolvidas para o monitoramento *in-line* no processamento de materiais poliméricos. A Tabela 2.1 mostra um quadro resumo desenvolvido por Alig [10].

Tabela 2.1 - Técnicas *in-line* para análise de processamento de polímeros [adaptado de 10].

| Métodos Clássicos | Métodos Espectroscópicos | Métodos por Espalhamento | Métodos por Imagem |
|--|--|---|--|
| Pressão Temperatura Viscosidade Condutividade | NIR, IR, UV-Vis Raman Fluorescência Dielétrica Micro-ondas Ondas Terahertz NMR Análise vibracional Acústica Ultrassom | Espalhamento da luz Espalhamento de Raios-X Espalhamento do Som | Microscopia Óptica Raios-X NMR Ondas Terahertz Ultrassom |
| Estado do processo Propriedades do material | Composição Conversão Propriedades do Material | Estrutura, Morfologia, Defeitos | |

Covas [16] demonstra algumas técnicas utilizadas para o monitoramento do processo de extrusão de forma *on-line* (um processo *on-line* é caracterizado pelo fato de que a amostra é removida do processo e levada até o analisador), com o objetivo de estudar os fenômenos físico-químicos ocorridos dentro da extrusora. Em várias instituições de ensino, bem como nas indústrias, estudos estão sendo feitos para monitoramento em tempo real do processamento de materiais poliméricos [17 – 27]. Seguindo as pesquisas que estão ocorrendo em vários países do mundo, pesquisas também estão sendo desenvolvidas nos laboratórios do DEMa/UFSCar, com o objetivo de realizar o monitoramento, em tempo real, do processo de extrusão [28 – 37].

Neste estudo optou-se por realizar o monitoramento do processo de extrusão através de metodologias que empregam os fundamentos da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

2.2.1 Monitoramento através da técnica de espectroscopia

Inicialmente são apresentados os fundamentos da espectroscopia, seguido pela sua aplicação na área específica de polímeros.

2.2.1.1 Fundamentos da espectroscopia

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria [38]. O espectro eletromagnético é dividido nas seguintes faixas: raios gama, raios-x, ultravioleta, luz visível, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio. A região do infravermelho é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Regiões espectrais do infravermelho [adaptado de 39].

| Região | Comprimentos de onda (λ), (μm) | Números de onda ($\tilde{\nu}$), (cm^{-1}) | Frequências (ν), (Hz) |
|----------|---|---|---|
| Próximo | 0,78 a 2,5 | 12.800 a 4.000 | $3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$ |
| Médio | 2,5 a 50 | 4.000 a 200 | $1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$ |
| Distante | 50 a 1.000 | 200 a 10 | $6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$ |

Quase todos os compostos que tenham ligações covalentes absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho [40]. Para absorver a radiação infravermelha (IR), uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante o seu movimento rotacional ou vibracional. Apenas sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Se a frequência da radiação é exatamente igual a uma frequência de vibração natural da molécula, ocorre absorção de radiação, causando uma variação na amplitude da vibração molecular [39]. Somente as

vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção da energia radiante. A radiação IR na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular [41].

Silverstein [41] classifica as vibrações moleculares em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. A Figura 2.2 mostra a deformação axial simétrica (a) e assimétrica (b) para o grupo metileno CH_2 .

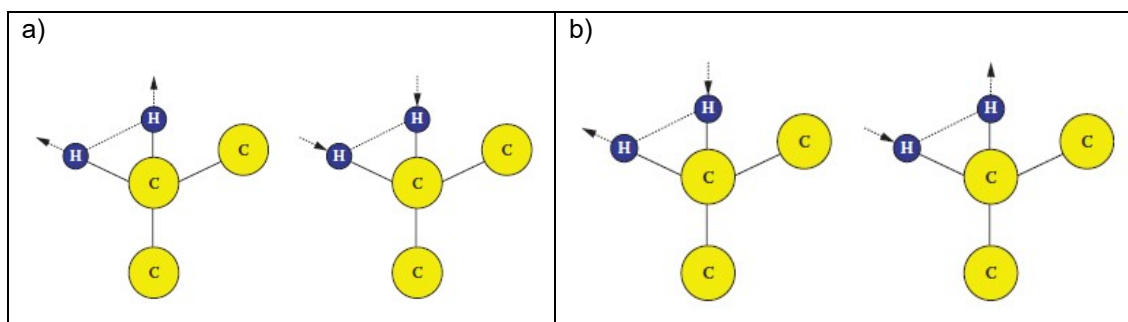


Figura 2.2 Deformação axial simétrica (a) e assimétrica (b) para o grupo metileno CH_2 [adaptado de 42].

Na deformação axial simétrica, os dois átomos de hidrogênio se movem, ao mesmo tempo, na direção de afastamento ou aproximação em relação ao átomo de carbono. Na deformação axial assimétrica os átomos de hidrogênio se movimentam em direções opostas, nos sentidos de se aproximar ou se afastar do átomo de carbono [42].

A radiação absorvida por uma ligação química, expressa em número de onda, pode ser calculada a partir da Equação 2.6 [41].

$$\tilde{\nu} = \frac{\sqrt{f / \left(\frac{M_x M_y}{M_x + M_y} \right)}}{2\pi c} \quad (2.6)$$

sendo: $\tilde{\nu}$ o número de onda de máxima absorção (cm^{-1}); f a constante de força da ligação (dinas/cm); M_x e M_y as massas (g) dos átomos envolvidos na ligação; e c a velocidade da luz (cm/s). A Equação 2.6 é derivada da Lei de Hooke, em que os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. Entretanto, o cálculo não é preciso devido aos fenômenos que não foram considerados na dedução da fórmula, principalmente as interações entre as vibrações dos átomos em questão e o resto da molécula [41].

As frequências de grupos são raramente invariantes devido às interações com outras vibrações associadas com um ou ambos os átomos que constituem o grupo. Por outro lado, tais efeitos de interação geralmente são pequenos; como resultado, um intervalo de frequências pode ser atribuído, no qual é altamente provável que o máximo de absorção de um dado grupo funcional seja encontrado [39].

A relação entre comprimento de onda (λ), número de onda ($\tilde{\nu}$), frequência (ν) e velocidade (c), segue a Equação 2.7 [41].

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\mu\text{m})} \times 10^4 \left(\frac{\mu\text{m}}{\text{cm}} \right) = \frac{\nu (\text{Hz})}{c(\text{cm/s})} \quad (2.7)$$

Utilizando-se da Equação 2.6 é possível calcular o número de onda da banda de absorção fundamental devido a vibração de estiramento do grupo carboxílico C=O. Calculando-se, chega-se ao valor de 1600 cm^{-1} . Experimentalmente, este valor se encontra na faixa de 1600 a 1800 cm^{-1} . Cabe ressaltar que a frequência de absorção sofre alterações, dependendo do meio que a envolve. A intensidade da absorção também pode sofrer alterações, dependendo do tamanho da cadeia polimérica, devido as ligações presentes exclusivamente nas pontas destas cadeias poliméricas. Por exemplo, um polietileno (PE) com cadeia polimérica maior (maior massa molar), apresentará um espectro com intensidade da banda de CH_3 menor, quando comparado ao mesmo polímero com tamanho de cadeia menor (menor massa molar).

A Tabela 2.3 contém os números de onda para os grupos funcionais orgânicos de interesse desta pesquisa.

Tabela 2.3 Tabela resumida de números de onda para os grupos funcionais orgânicos [adaptado de 39].

| Ligação | Tipo de composto | Frequências, cm^{-1} | Intensidade |
|---------|---|-------------------------------|-------------|
| CH | Alcanos | 2850-2970 | Forte |
| | | 1340-1470 | Forte |
| | Anéis aromáticos | 3010-3100 | Média |
| | | 690-900 | Forte |
| OH | Ácidos carboxílicos monoméricos | 3500-3650 | Média |
| | Ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio | 2500-2700 | Larga |
| C=O | Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres | 1690-1760 | Forte |

A ligação C-C apresenta pico de absorção em 1128 cm^{-1} (calculado através da Equação 2.6), em uma faixa observada de 1300 a 800 cm^{-1} [41]. Já a ligação CCl apresenta absorção na faixa de 760 a 660 cm^{-1} [39].

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A), cujas equações já foram descritas anteriormente. O espectro no infravermelho é representado graficamente através da alocação da absorbância no eixo y (eixo das ordenadas) e o número de onda no eixo x (eixo das abcissas), conforme mostrado na Figura 2.3.

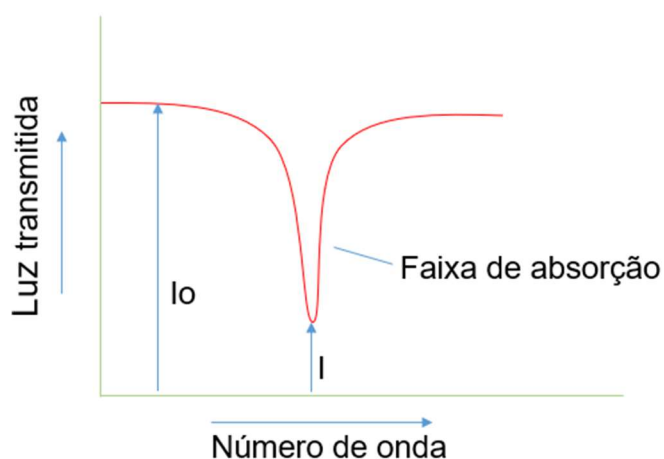


Figura 2.3 Banda de absorção mostrada em unidades de transmitância [adaptado de 38].

A amplitude da absorção de um determinado comprimento de onda (ou número de onda), em particular, é determinado pela sua absorvidade e pelo número de moléculas encontradas dentro do caminho do feixe de radiação do instrumento de medição utilizado no experimento. Uma correlação pode ser feita entre a concentração de variedades químicas e absorbância A , descrita pela Lei de Beer-Lambert e expressada pela Equação 2.8.

$$A = \epsilon cl \quad (2.8)$$

sendo: ϵ o coeficiente de absorção molar da ligação sob estudo; c a concentração da ligação; e l o caminho óptico na forma de espessura da amostra [42].

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional ($\tilde{\nu}=0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($\tilde{\nu}=1$). A região do infravermelho próximo (NIR) está se desenvolvendo intensivamente por causa da sua utilização em controle de qualidade e controle de processos em aplicações industriais. Absorções vibracionais no NIR correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior ($\tilde{\nu}=1, 2, 3, 4\dots$), e/ou combinação de uma fundamental com outras harmônicas. Em geral,

vibrações normais envolvendo átomos que apresentam bandas fortes na região fundamental, costumam aparecer no espectro NIR [4]. A Figura 2.4 mostra um esquemático da frequência fundamental e suas harmônicas de ordem superior.

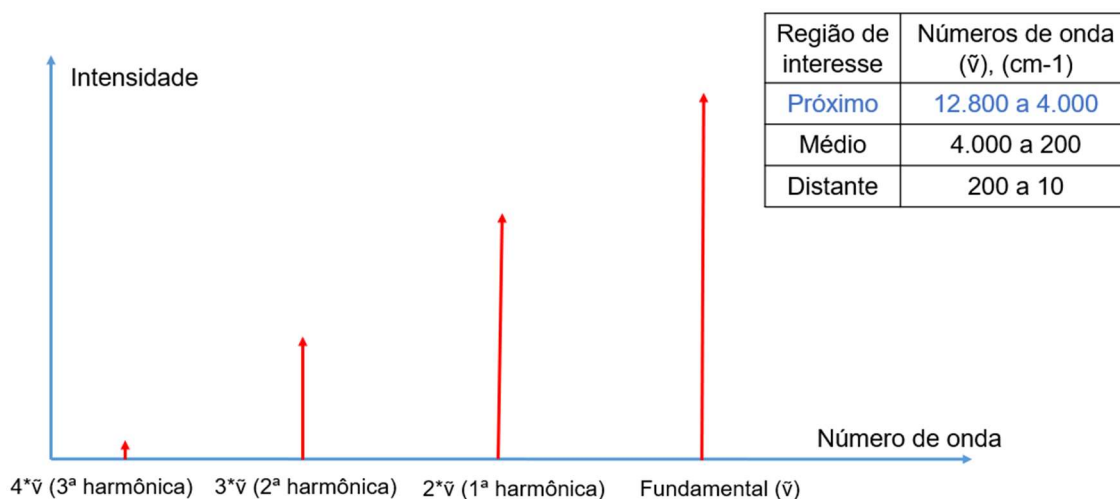


Figura 2.4 Esquemático da frequência fundamental e suas harmônicas de ordem superior.

A primeira harmônica (sobretom ou *overtone*) de uma frequência (vibração) fundamental é igual a $2 \cdot \tilde{\nu}$. A segunda harmônica é igual a $3 \cdot \tilde{\nu}$ e a terceira harmônica é igual a $4 \cdot \tilde{\nu}$ [38]. Conforme observado na Figura 2.4, as frequências harmônicas tem suas intensidades reduzidas na medida em que se aumenta a ordem destas. A Tabela 2.4 mostra a proporção de redução da intensidade para o grupo CH.

Tabela 2.4 Intensidades de absorvância relativas do grupo CH: MIR versus NIR [adaptado de 42].

| Banda | Número de onda (Comprimento de onda) | Intensidade relativa |
|--|---|-------------------------|
| Fundamental ($\tilde{\nu}$) | 2959-2849 cm ⁻¹ (3380-3510 nm) | 1 |
| Primeira harmônica ($2 \cdot \tilde{\nu}$) | 5917-5698 cm ⁻¹ (1690-1755 nm) | 0.01 |
| Segunda harmônica ($3 \cdot \tilde{\nu}$) | 8873-8547 cm ⁻¹ (1127-1170 nm) | 0.001 |
| Terceira harmônica ($4 \cdot \tilde{\nu}$) | 11834-11390 cm ⁻¹ (845-878 nm) | 0.0001 |
| Quarta harmônica ($5 \cdot \tilde{\nu}$) | 14493-12987 cm ⁻¹ (690-770 nm) | 0.00005 |

A Figura 2.5 mostra o espectro da primeira harmônica de estiramento do grupo CH do composto orgânico hexano.

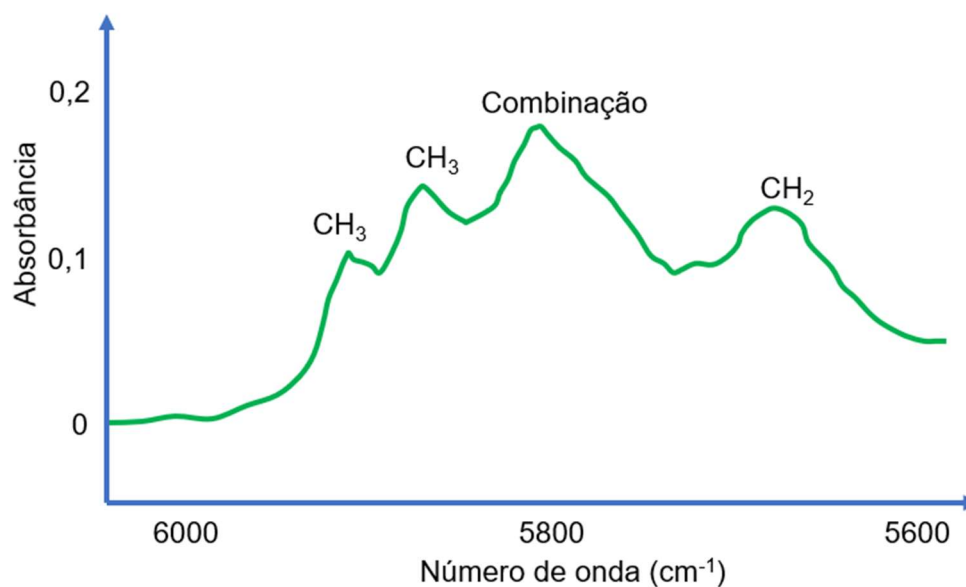


Figura 2.5 Espectro da primeira harmônica de estiramento do grupo CH do composto orgânico hexano [adaptado de 42].

A Figura 2.5 mostra a absorção de primeira harmônica (CH_2) e também uma região onde há combinação das vibrações axiais, do grupo CH, localizadas no infravermelho próximo. As deformações axial e angular fundamentais estão localizadas na região do infravermelho médio [42]. A Figura 2.6 mostra a absorbância na região da segunda harmônica do grupo CH (em torno de 8300 cm^{-1} ou 1200 nm).

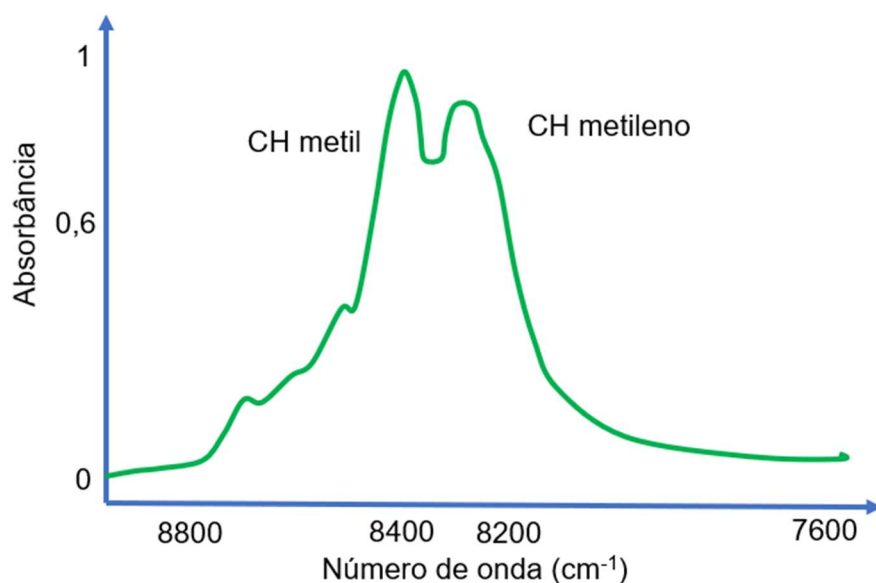


Figura 2.6 Espectro da segunda harmônica de estiramento do grupo CH do composto orgânico hexano [adaptado de 42].

Neste contexto, faz-se importante destacar a primeira harmônica do grupo hidroxila (OH). A Figura 2.7 mostra a absorbância da ligação OH para o isobutanol, que é um álcool primário e cuja hidroxila está ligada à extremidade da cadeia. Observa-se um pico de absorção do grupo OH em aproximadamente 7110 cm^{-1} (1406 nm).

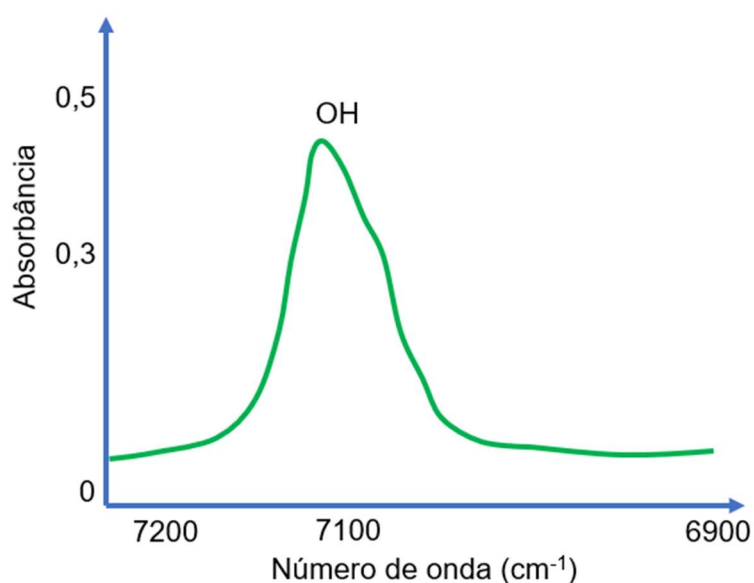


Figura 2.7 Espectro de absorbância do isobutanol [adaptado de 42].

A água possui várias faixas de absorção na região do NIR. Um dos picos localiza-se em 7020 cm^{-1} , para temperaturas próximas ao ponto de ebulição, e em 7252 cm^{-1} para vapor.

A Figura 2.8 mostra a absorção da ligação C=O em sua segunda harmônica ($3\cdot\tilde{\nu}$) da acetona.

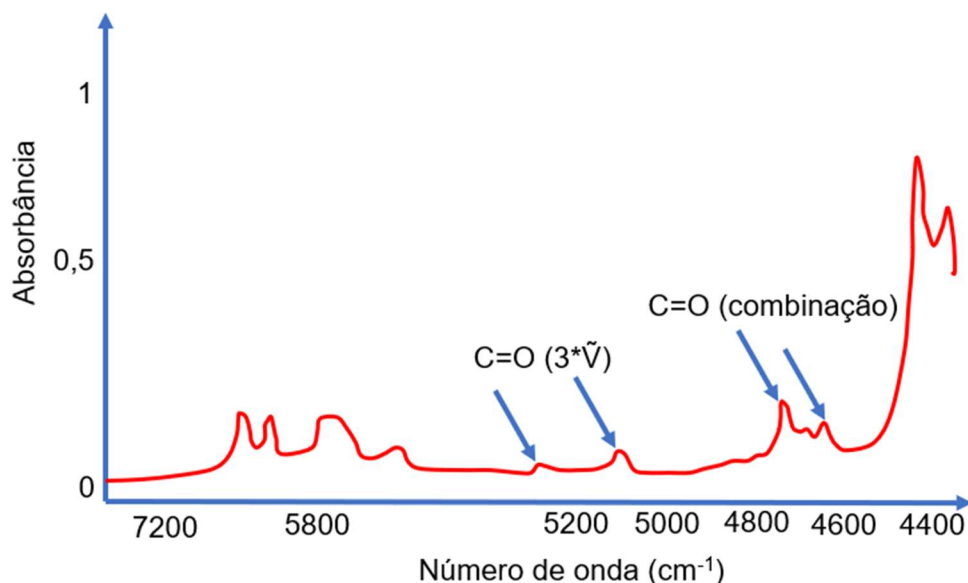


Figura 2.8 Espectro de absorbância da acetona [adaptado de 42].

A terceira harmônica ($4\cdot\tilde{\nu}$) da ligação C=O (cetona e aldeídos) possui absorção em torno de 6897 cm^{-1} (1450 nm) [42].

Devido a intensidade relativa da banda harmônica de ordem superior ser mais fraca à medida que se aumenta a sua ordem, costuma-se aumentar a espessura da amostra para aumentar a intensidade relativa de absorção das bandas [4].

O objeto de interesse neste estudo é realizar uma análise da absorbância na região do NIR, ou seja, monitorar a absorbância nas harmônicas (sobretons) das frequências fundamentais de interesse. Como se trata de medidas nas frequências harmônicas, sabe-se que suas absortividades molares são baixas, o que será compensado aumentando-se muito (cerca de 30 vezes) a espessura da amostra, ou seja, da fenda ($1,5\text{ mm}$) da matriz de extrusão.

2.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho (IR) de polímeros

A espectroscopia no infravermelho é uma das ferramentas de caracterização de materiais poliméricos mais utilizadas. A análise vibracional de polímeros pode fornecer informações em três importantes aspectos estruturais: composição química, estrutura configuracional e conformacional. A técnica de caracterização de materiais por infravermelho baseia-se na observação da frequência (análise qualitativa identificando o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra [43]. A Figura 2.9 mostra o espectro de absorção no infravermelho, na faixa de 2.500 a 1.500 cm^{-1} do poli (metil metacrilato) PMMA, com destaque para o pico de absorção da carbonila (C=O).

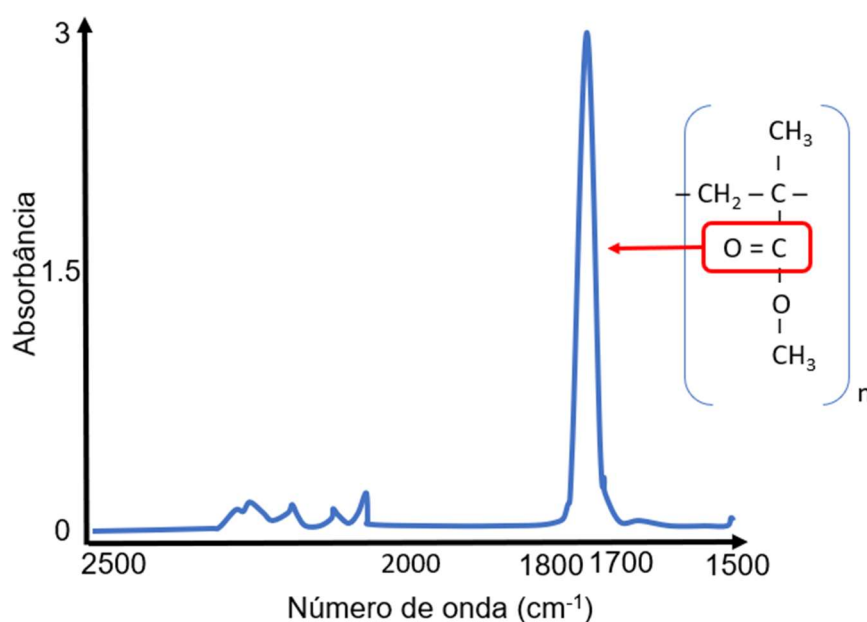


Figura 2.9 Espectro de absorção no infravermelho do poli (metil metacrilato) PMMA [adaptado de 44].

Yang [45] realizou uma análise de FTIR em blendas poliméricas, dentre as quais a composição PVPh (poli(vinil fenol))/PVME (poli(vinil metil éter)). O resultado da pesquisa é mostrado na Figura 2.10, a seguir.

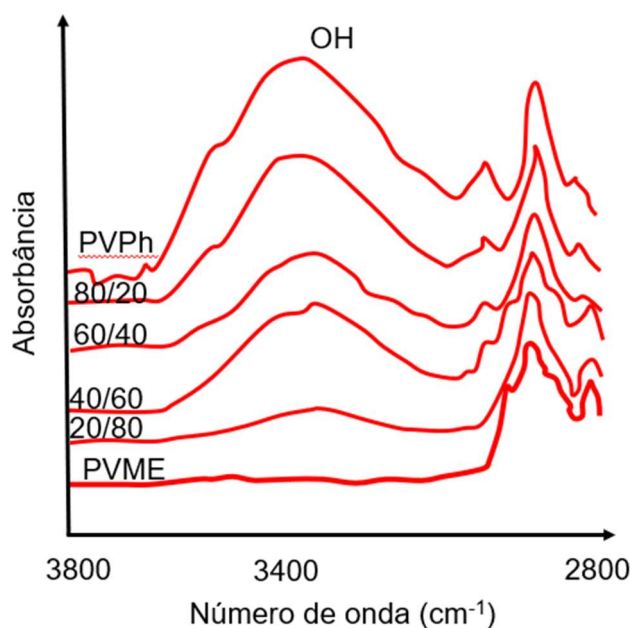


Figura 2.10 Espectro de FTIR, a temperatura ambiente, para a blenda PVPPh/PVME [adaptado de 45].

Analisando-se o resultado do espectro FTIR da Figura 2.10, apresentado por Yang [45], observa-se que, na medida em que a concentração de PVPPh aumenta, na blenda polimérica, maior é a absorbância na região em torno de 3400 cm^{-1} (frequência fundamental de absorbância da ligação OH), conforme o esperado, devido a maior concentração da ligação OH (hidroxila) presente na blenda. A absorbância da ligação OH, no polímero PVPPh, na região em torno de 3400 cm^{-1} , também foi constatada por Kuo [46].

Geralmente, os estudos de espectrometria em sistemas poliméricos são realizados na região do infravermelho médio (MIR) [47 – 49], pois é nesta faixa que se encontram as frequências fundamentais de absorção dos grupos que compõem os polímeros. Já os estudos na faixa do NIR são menos frequentes, haja visto que nesta faixa se encontram as frequências harmônicas, que são de menor intensidade.

2.2.1.3 Espectroscopia NIR de polímeros na região das frequências harmônicas

A espectroscopia NIR cobre uma faixa que vai de 12.800 a 4.000 cm^{-1} (0.78 a 2.5 μm). Esta é a faixa das harmônicas (sobretons ou *overtones*) e vibrações combinacionais, que são de 10 a 100 vezes menos intensas que as vibrações fundamentais localizadas no MIR. Desta forma será necessário utilizar amostras com espessuras que variam de 1 a 10 mm [19]. A matriz da extrusora utilizada na pesquisa possui uma fenda com 1.5 mm de espessura.

A possibilidade de se implementar a espectroscopia no NIR, em tempo real, abre novas perspectivas na análise do processamento e produção de polímeros, através de informações rápidas e confiáveis. Os processos de extrusão podem ser estudados, em tempo real, pela espectroscopia de transmissão, em fundidos transparentes, e espectroscopia por reflectância difusa para fundidos opacos [15]. O monitoramento em tempo real em processos de extrusão de polímeros, com utilização da espectrometria no NIR, é feito adaptando-se um espectrômetro comercial, com sondas de fibra óptica, à matriz da extrusora, sendo esta técnica utilizada pelo Instituto de Pesquisas Fraunhofer [50]. Os estudos de espectrometria no NIR, no monitoramento em tempo real da extrusão de polímeros, possuem aplicações diversas, como no estudo da quantificação de aditivos, modificadores e lubrificantes em PVC [15]; monitoramento da composição do copolímero EVA (em conjunto com a técnica Raman) e da concentração de carga em LDPE [51]; monitoramento da mudança de concentração em blendas PP/HDPE e PE/PP [7]; e no monitoramento de cristalinidade [52].

Em um estudo de desidratação de água em náilon 6, utilizando-se de um espectrômetro FTIR, Xu [53] observou a influência da presença de H_2O na absorvância da amostra, especificamente nas regiões em torno de 7.000 e 5.200 cm^{-1} , conforme pode ser observado na Figura 2.11.

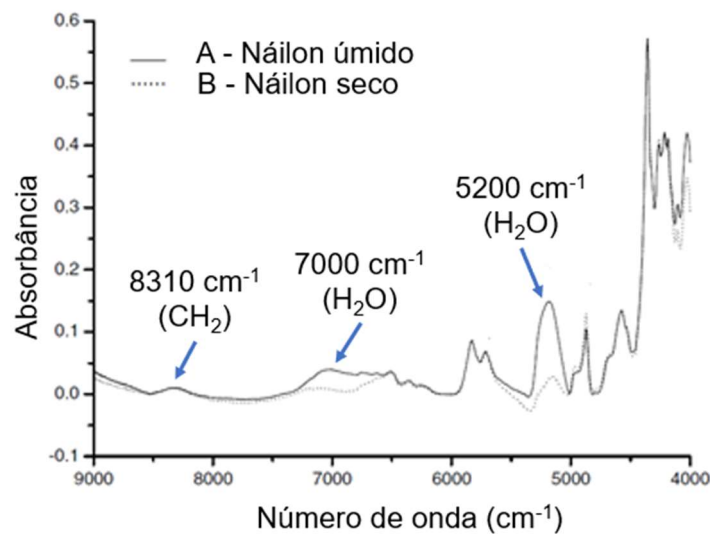


Figura 2.11 Espectroscopia no NIR de náilon 6 seco (amostra B) e úmido (amostra A) [adaptado de 53].

Neste experimento, Xu [53] preparou a amostra “A”, deixando-a imersa em água por 12 h e aquecendo-a, posteriormente, por um período de 1.5 h a 80 °C. A amostra “B” foi mantida em um dessecador e posteriormente aquecida por um período de 1.5 h a 80 °C. O autor também identifica a presença da ligação CH₂, na região em torno de 8.310 cm⁻¹.

Araújo [54] realizou um estudo sobre o espectro vibracional no NIR (na região entre 12.000 e 4.600 cm⁻¹) do poli (metacrilato de metila) PMMA (amostra com 2 mm de espessura), sendo um dos resultados obtidos mostrado na Figura 2.12.

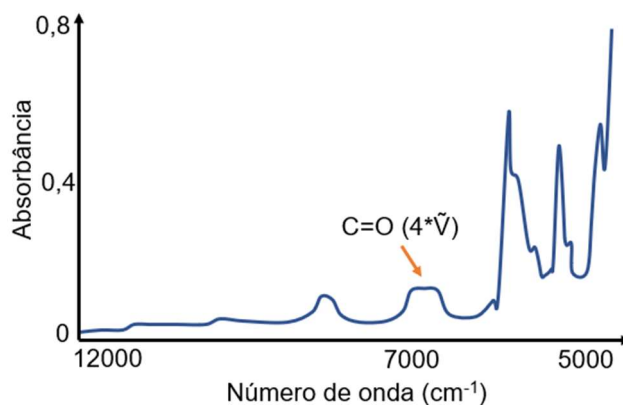


Figura 2.12 Espectro NIR de uma amostra de PMMA na região do NIR [adaptado de 54].

Araújo [54] identificou a presença da ligação C=O nas seguintes regiões: 3.437 cm^{-1} (primeira harmônica), 5.130 cm^{-1} (segunda harmônica), 6.768 cm^{-1} (terceira harmônica). A terceira harmônica da ligação C=O (indicada na curva) foi identificada por métodos matemáticos em que se decompõe o perfil da banda sobreposta em um conjunto de bandas individuais.

Outro exemplo da utilização de monitoramento em tempo real, durante o processo de extrusão, utilizando-se da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, é o estudo sobre esterificação do copolímero de álcool etileno vinílico (EVOH), realizado por Barrès [55]. Um dos resultados da análise do espectro NIR é apresentado na Figura 2.13.

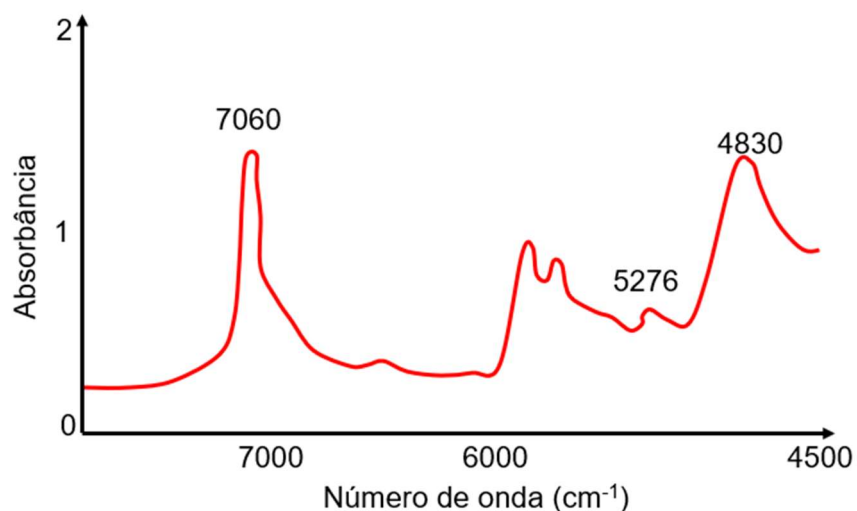


Figura 2.13 Espectro de absorção, na região do NIR, do copolímero de etileno álcool vinílico (EVOH) [Adaptado de 55].

Os pesquisadores pontuaram as absorções de infravermelho, conforme segue: a) pico em 7.060 cm^{-1} : primeira harmônica (modo de estiramento) da ligação OH; b) pico em 4.830 cm^{-1} : combinação dos modos de vibração da ligação OH; c) pico em 5.276 cm^{-1} : atribuído à formação de água durante a reação, a qual contém a ligação OH. Estes resultados são similares aos encontrados na bibliografia [56]. Na literatura [49, 50, 54, 57], encontram-se outras pesquisas envolvendo o estudo do espectro vibracional no infravermelho próximo (NIR) de polímeros.

2.3 Estudo da degradação de polímeros

2.3.1 Reações de degradação

Degradação é a alteração nas propriedades (resistência à tração, formato, cor, etc.) do polímero ou dos produtos à base de polímero que sofrem influência de um ou mais fatores ambientais, tais como calor, luz e produtos químicos [14]. Conforme esclarecido por De Paoli [2], a degradação pode ser abordada de diferentes formas, dentre elas:

- a) Pelos tipos de reações químicas: cisão de ligações nas cadeias, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, despolimerização, reações intramoleculares e auto-oxidação;
- b) Pelo processo de iniciação das reações químicas: térmica, mecânica, fotoquímica, radiação de alta energia, química e biodegradação.

O autor esclarece que, o que há em comum entre todas elas é que o processo se inicia pelo rompimento de uma ligação química covalente, através do fornecimento de energia em quantidade suficiente para romper esta ligação, com formação de novas ligações químicas de maior energia. A Tabela 2.5 contém os valores médios de energia de algumas ligações químicas.

Tabela 2.5 Valores médios de energia de ligações químicas [adaptado de 58].

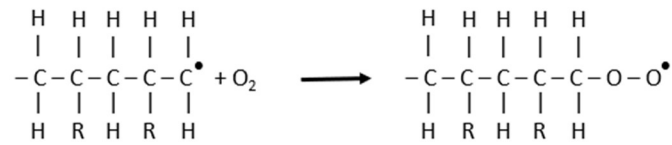
| Ligação | Energia (kJ/mol) |
|--------------|------------------|
| O-O | 146,44 |
| C-C | 347,27 |
| C-O | 357,73 |
| C-H | 414,22 |
| H-O | 464,42 |
| C=C | 610,86 |
| C=O (cetona) | 744,75 |

Nas poliolefinas pode ocorrer o rompimento homolítico de uma ligação carbono-carbono (cada fragmento da cadeia ficará com um elétron que

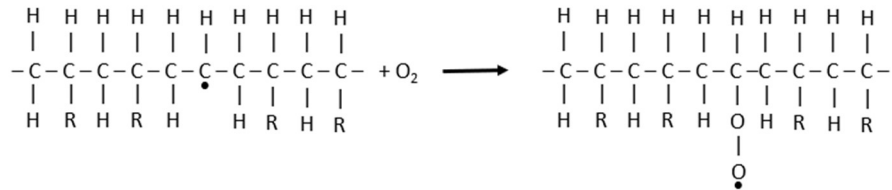
pertencia à ligação C-C) na cadeia principal ou na cadeia lateral (quando houver). A degradação também pode ocorrer sem o rompimento da cadeia principal. Neste caso, o rompimento se dá entre o carbono da cadeia principal e um substituinte (C-R), bem como na ligação C-H, com formação de uma ligação dupla entre os carbonos da cadeia principal (C=C) [2]. A ligação C=C possui faixa de absorção entre 1900 e 1500 cm^{-1} [41]. Neste caso, ocorre alterações nas propriedades físicas e químicas, como a formação de cor, que fica entre o amarelo e o vermelho [2].

O processo de degradação segue o modelo de iniciação, propagação e terminação [59]. Quando houver cisão homolítica, haverá a formação de um macroradical alquila. Na presença de oxigênio, ocorrerá uma reação entre este macroradical alquila e oxigênio, formado o primeiro macroradical peroxila, caracterizando o início do processo de auto-oxidação (Figuras 2.14a e 2.14b). Após o processo de iniciação, o macroradical peroxila reagirá com outra cadeia polimérica, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila, caracterizando o processo de propagação da oxidação (Figura 2.14c). Os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente, pois a energia da ligação O-O é muito baixa, formando dois radicais, um alcoxila e um hidroxila ($\text{R}'\text{OOH} \rightarrow \text{R}'\text{O} + \text{OH}$). Neste processo de propagação, o radical alcoxila poderá reagir com outra cadeia polimérica, formando um outro macroradical alquila e um grupo álcool. Já o radical hidroxila, quando da reação com outra cadeia polimérica, poderá formar água e um outro macroradical alquila. A reação de terminação poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres, ou ainda pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água, formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido [2].

a)



b)



c)

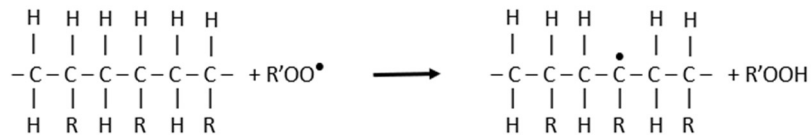


Figura 2.14 Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade (a) ou no meio da cadeia polimérica (b); reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um hidroperóxido (c) [adaptado de 2].

Al Malaika [1] explica o mecanismo básico de auto-oxidação de polímeros em todas as etapas do processo, conforme apresentado na Figura 2.15.

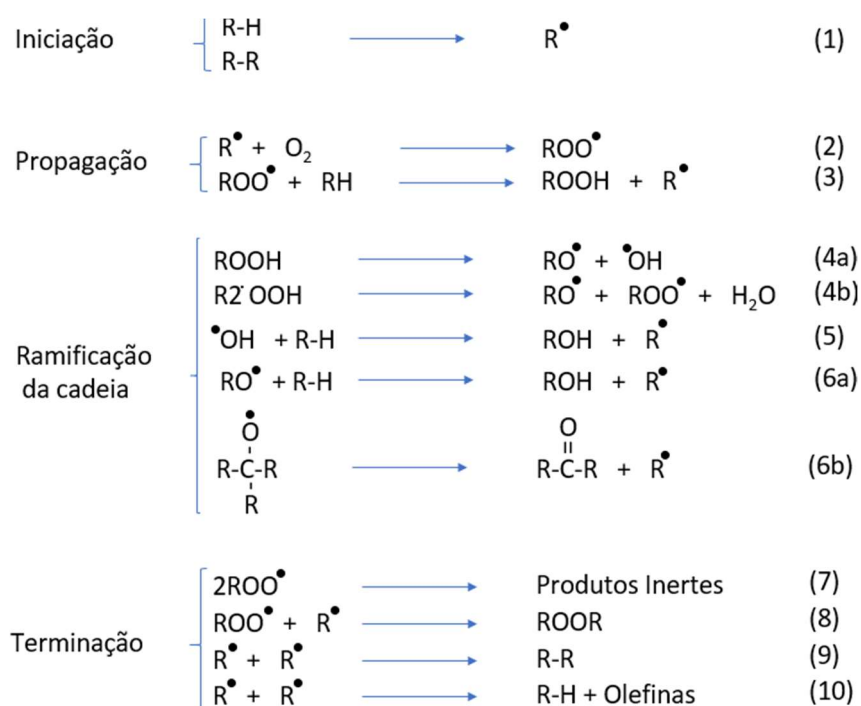


Figura 2.15 Mecanismo básico de auto-oxidação de polímeros [adaptado de 1].

Em resumo, Al Malaika [1] explica as reações (representadas pelos números entre parênteses) da seguinte forma: (1) muitos fatores (a exemplo da luz e calor) contribuem para a formação do primeiro macroradical alquila; (2) a reação de propagação envolve uma reação com o oxigênio, formando macroradicais alquilperoxil; (3) a reação é seguida por uma abstração de um átomo de hidrogênio de uma outra macromolécula, resultando na formação de um hidroperóxido; (4) as macromoléculas de hidroperóxido formadas podem sofrer hemólise (sob efeitos de calor, luz, etc.) dando origem aos macroradicais alcoxila e hidroxila; (5 e 6a) estes radicais podem extrair um hidrogênio de uma outra molécula de polímero que leva a novos macroradicais alquila que continuam a reação em cadeia; (6b) os radicais alcoxila podem sofrer outras reações; (7) a terminação ocorre principalmente nesta reação, resultando em compostos carbonílicos e álcoois; (8 a 10) na presença de uma quantidade limitada de oxigênio, os radicais alquilas são predominantes e as reações bimoleculares destas reações assumem grande significância, deixando o polímero com ligações cruzadas (alta massa molecular) e/ou desproporcionalidade (sem alteração de massa molar). As reações

apresentadas entre (3) e (7) ocorrem em condições normais de saturação de oxigênio. Em complemento, Al Malaika [1] explica que as condições onde prevalecem a presença da saturação de oxigênio ocorrem no curso normal do ciclo de vida do produto (polímero) e a deficiência de oxigênio ocorre principalmente durante o processamento do polímero (extrusão, por exemplo).

Neste mesmo artigo, Al Malaika [1] ainda explica que o processo de auto-oxidação é cíclico, e pode ser representado conforme a Figura 2.16.

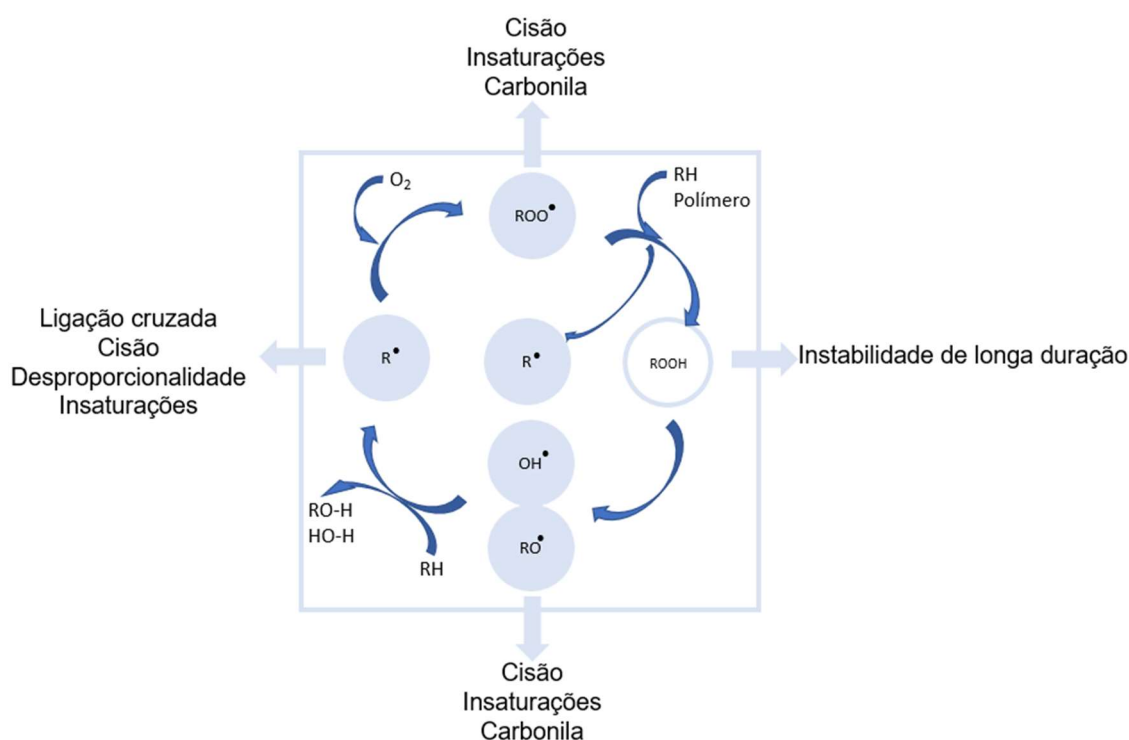


Figura 2.16 Representação esquemática do processo de oxidação cíclica e alguns dos principais produtos e reações formadas a partir da propagação de radicais [adaptado de 1].

O primeiro produto da degradação é o hidroperóxido $ROOH$. Sob condições de uso, este hidroperóxido é instável e se decompõe para produzir novos radicais, que inicia novas cadeias. Assim, tem-se uma reação em cadeia que regenera seu próprio iniciador, tendo como resultado um processo de auto-aceleração [1]. Tipicamente há um período inicial de reação lenta, seguido por um período de rápida oxidação [3].

2.3.2 Reações de degradação durante o processamento de polímeros

A termooxidação de poliolefinas é mais pronunciada durante os processos que envolvem altas temperaturas e altas taxas de cisalhamento (como por exemplo na extrusão) usadas para produzir o produto final, incluindo futuras operações de reprocessamento e reciclagem. As altas temperaturas, bem como as altas tensões de cisalhamento requeridas nas operações de processamento na extrusora, por exemplo, leva à cisão da ligação C-C e formação de macroradicais alquila. Tanto os macroradicais alquila, quanto os macroradicais alcoxila, são importantes intermediários que são responsáveis pela formação de impurezas químicas, como os macro hidroperóxidos, grupos carbonila, duplas ligações e alterações na massa molecular da macromolécula [60].

A degradação pode estar associada à mais de uma forma de reação, como no caso da extrusão de polímeros. Nestes processos, a degradação está associada ao calor (termólise) e ao cisalhamento (rompimento mecânico) [2]. No caso das poliolefinas, haverá quebra na ligação carbono-carbono. Durante o processamento do PP, ocorre predominantemente cisão das cadeias, com redução da massa molar e da viscosidade do polímero [1].

As reações dos macroradicais alquila durante o processamento de PP sob altas temperaturas, são representadas através da Figura 2.17.

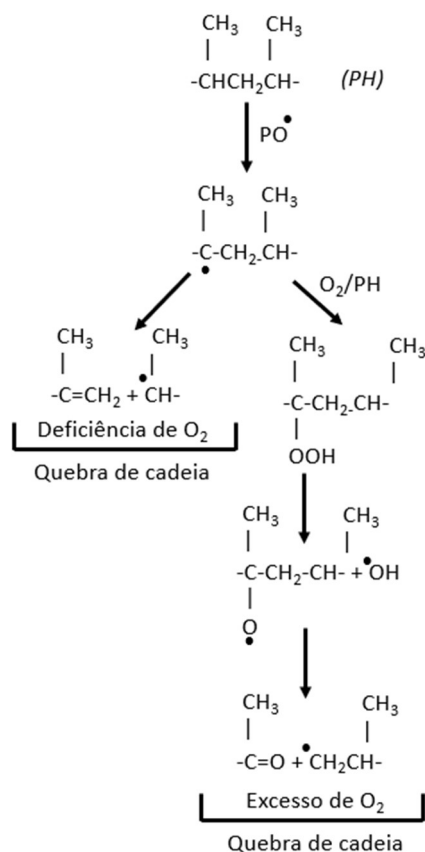


Figura 2.17 Reações dos macrorradicais alquila durante o processamento de PP sob altas temperaturas [adaptado de 1].

Agnelli [61] realizou um estudo sobre degradação do polipropileno, e relatara que, pelos menos teoricamente, a degradação promove a cisão das cadeias poliméricas e reações que promovem a formação de ligações cruzadas. Com a cisão de cadeias poliméricas, pode haver redução de massa molar. A medida de variação da massa molar pode ser utilizada para identificar a degradação, pois indica a quebra de ligações da cadeia principal, podendo ser avaliada através da massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w), massa molar-z média (M_z) e massa molar viscosimétrica média (M_v). A medida da variação da massa molar e da sua distribuição relativa pode ser feita por cromatografia por exclusão de tamanho (*SEC – size exclusion chromatography*), que também pode ser chamada de cromatografia de permeação de gel (*GPC – gel permeation chromatography*) [2]. Esta técnica foi utilizada por Pinheiro [62] e Coaquira [30] em seus estudos sobre

degradação de polímeros sob múltiplas extrusões. Coaquira [30] submeteu o PP a múltiplos processos de extrusão (cinco ao total) e constatou a redução de massas molares médias (M_z , M_w e M_n) do PP, na medida em que se aumenta o número de extrusões.

Outros métodos, que são considerados simples e de baixo custo, também podem ser empregados para determinação da variação da massa molar, tais como o método viscosimétrico e o índice de fluidez do fundido (MFI – *melt flow index*) [2]. Utilizando-se das técnicas de análise *off-line* MFI e viscosidade complexa, Steward [63] pesquisou e avaliou alguns parâmetros de extrusão (velocidade da rosca e pressão da matriz, perfil de temperatura, tipo de rosca e relação L/D) que influenciam na degradação do PP (homopolímero). Os resultados da pesquisa indicam que há um aumento do MFI e redução da viscosidade complexa, na medida em que ocorre aumento da degradação do material.

Hamester [32], em seu estudo de degradação de PP, obteve o índice de branqueamento (representa o quanto o material desvia-se do branco puro), através de métodos estabelecidos pela norma ASTM E313-10. Analisando os resultados obtidos, observa-se que o índice de branqueamento diminui com o aumento do número de extrusões, indicando que ocorreu degradação do material durante o processamento do polímero.

As poliolefinas são suscetíveis à oxidação, não apenas durante o processamento, mas durante cada estágio de seu ciclo de vida (polimerização, armazenamento, processamento, fabricação e utilização), incluindo futuras operações de reprocessamento e reciclagem [60].

2.3.3 Estabilização termooxidativa de polímeros

As poliolefinas são especialmente vulneráveis à termooxidação. Se elas não forem estabilizadas de alguma forma, o polímero poderá perder suas propriedades e se tornar não mais utilizável. Entretanto, os polímeros podem ser protegidos da degradação através da incorporação de estabilizantes [3]. Os estabilizantes são utilizados para manter a estrutura original da cadeia

polimérica, mantendo as propriedades desejadas, como resistência à tração, rigidez e dureza. Os estabilizantes reagem com os radicais livres para produzir um outro radical livre, porém menos reativo, bem como com os hidroperóxidos para impedir a propagação das reações de degradação [59]. Embora vários tipos diferentes de moléculas são utilizados, os antioxidantes podem ser divididos em dois principais tipos: a) antioxidantes que podem interromper o ciclo de oxidação pela reação com os radicais livres para produzir produtos estáveis; b) antioxidantes que previnem a iniciação da oxidação pela decomposição dos peróxidos em produtos estáveis [3]. Os termos estabilizantes e antioxidantes são usados na indústria de poliolefinas para descrever agentes que inibem os efeitos de degradação do oxigênio, que são combinados com outros fatores, como altas temperaturas e presença de luz [60].

Muitos polímeros modernos são estabilizados com misturas sinérgicas de um antioxidante fenólico ou amina em combinação com um éster de tiodipropionato ou um fosfito. Tais misturas atingem tipicamente uma estabilidade muito maior do que a obtida com qualquer um dos aditivos utilizados isoladamente. Por exemplo, uma mistura de antioxidante fenólico com fosfito é atualmente a formulação de última geração para a estabilização do polipropileno [3]. Um exemplo de antioxidante comercial atualmente utilizado para estabilização de polipropileno é apresentado na Figura 2.18.

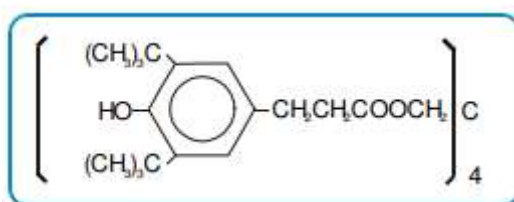


Figura 2.18 Estrutura química do antioxidante Datinox 10 [64].

Entretanto, a utilização de estabilizantes pode reduzir, porém não consegue eliminar a degradação de materiais poliméricos durante o processo de extrusão [63].

2.3.4 Ensaios e métodos de acompanhamento dos processos de degradação

Os principais ensaios e métodos de acompanhamento dos processos de degradação são os seguintes: a) métodos de ensaio: envelhecimento ambiental e envelhecimento acelerado; b) métodos de acompanhamento por processos térmicos; c) métodos espectroscópicos; d) acompanhamento por medida de variação de massa molar; e) acompanhamento por ensaios mecânicos [2]. A espectroscopia vibracional é uma ferramenta amplamente utilizada para a determinação da estrutura química e física de polímeros e estudos sobre os processos de degradação [65].

2.3.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas de moléculas, permitindo identificar os grupos químicos presentes na amostra em estudo [2]. A análise por infravermelho (IR) é simples, rápida, precisa, não-destrutível e requer apenas uma amostra pequena. Esta técnica é utilizada para fornecer informações da estrutura química (identificação de diferentes grupos químicos) e da estrutura física (cristalinidade, configuração e estereoregularidade) [66]. Nos processos de degradação de polímeros ocorre a formação dos grupos químicos, sendo que os principais são hidroperóxidos (formação da ligação OH, hidroxila) e cetonas (formação da ligação C=O, carbonila) [2, 67]. Desta forma, é possível monitorar o processo de degradação de poliolefinas medindo-se o espectro de IR de amostras destes polímeros. Para acompanhar esta degradação, pode-se utilizar o índice de carbonila, que é baseado no fato de que a absorbância é proporcional ao grupo que absorve, conforme a Lei de Beer-Lambert [2]. Assim, partindo-se da equação de Beer-Lambert, o índice de carbonila (ou hidroxila) são deduzidos através da forma apresentada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Cálculo do índice de carbonila e hidroxila [adaptado de 2].

| Passo | Equação | Observação |
|-------|---|---|
| 1 | $A = \varepsilon cl$ | Equação de Beer-Lambert, sendo ε : coeficiente de absorção molar da ligação sob estudo c : concentração da ligação l : caminho óptico na forma de espessura da amostra |
| 2 | $A_{C=O}/A_{ref} = \varepsilon_{C=O}c_{C=O}l/\varepsilon_{ref}c_{ref}l$ $A_{OH}/A_{ref} = \varepsilon_{OH}c_{OH}l/\varepsilon_{ref}c_{ref}l$ | Considerando l : o mesmo para as duas amostras ε e A_{ref} : constantes |
| 3 | $A_{C=O} = k \cdot (c_{C=O})$ $A_{OH} = k \cdot (c_{OH})$ | Sendo: k : representa todos os valores constantes Chega-se à conclusão de que a absorbância é diretamente proporcional à concentração de carbonila/hidroxila presente na amostra |

Assim, é possível criar um gráfico de intensidade da banda referente ao estiramento C=O e OH em função do número de extrusões realizadas no estudo.

Rabello [68] submeteu o PP à fotodegradação e calculou o índice de carbonila como sendo a razão entre as áreas sob o pico de grupos carbonila (situado na faixa 1700-1800 cm^{-1}) e um pico de referência para o polipropileno (situado em 2720 cm^{-1}). Os resultados do estudo apontam um aumento do índice de carbonila com o aumento do tempo de exposição à radiação ultravioleta (UV). Gardette [69] realizou um estudo de degradação de polímeros, submetendo-os à fotooxidação. O pesquisador observou as seguintes alterações no espectro: a) um aumento na intensidade de absorção na região da carbonila (absorção máxima em torno de 1725 cm^{-1}), revelando a

formação de vários produtos oxidados, incluindo ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas; b) aumento da intensidade absorvida na região em torno de 3400 cm^{-1} , relacionado a formação de um grupo funcional hidroxilado.

Embora as pesquisas se concentrem, principalmente, na região do MIR (onde se encontram as frequências fundamentais de absorção da carbonila e hidroxila), alguns estudos abrangem as regiões do NIR (onde estão localizadas as frequências harmônicas da carbonila e hidroxila). Estes estudos são conduzidos utilizando-se, principalmente, de equipamentos do tipo FTIR, geralmente de forma *off-line*. Foster [47] realizou um estudo sobre a absorção de água, quantificação de blendas poliméricas, cinética de reação dos polímeros e medidas de degradação, identificando as frequências harmônicas dos grupos CH_2 , NH e C=O , de vários polímeros. Opaprakasit [48] pesquisou sobre a cristalização do poliácido láctico (PLA), utilizando-se de um espectrômetro FTIR, avaliando a absorbância das ligações C=O e CH na região das frequências harmônicas. Thompson [70] também estudou sobre as frequências vibracionais e intensidade das bandas do grupo carbonila nas regiões da frequência fundamental e primeira harmônica.

2.3.4.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*) é uma das técnicas de caracterização de materiais que pode ser utilizada para avaliar a degradação termomecânica de polímeros.

Costa [71] realizou a caracterização por DSC de PP durante múltiplas extrusões, e obteve os resultados apresentados a seguir: a) aumento do grau de cristalinidade; b) redução da temperatura de fusão (T_m) e c) aumento da entalpia de fusão (ΔH_m). Estas características foram observadas tanto na perspectiva do aumento do número de extrusões, quanto na perspectiva do aumento da temperatura da matriz. Rabello [72] explica que o aumento no grau de cristalinidade, e na entalpia de fusão, se deve ao aumento dos cristais com utilização dos segmentos de moléculas liberados pela cisão das macromoléculas. Já a redução na temperatura de fusão se dá devido ao

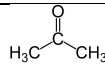
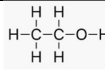
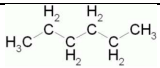

material recristalizado conter moléculas que são menores (devido ao processo de cisão das cadeias), bem como pela presença de defeitos (devido a presença de grupos, como a carbonila e hidroperóxidos).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para validação do detector óptico em bancada, foram utilizados os seguintes líquidos orgânicos: hexano, acetona, etanol e tetracloreto de carbono. A Tabela 3.1 contém as principais características dos líquidos orgânicos utilizados, cujas informações foram encontradas nas fichas técnicas dos respectivos fornecedores.

Tabela 3.1 Principais características dos líquidos orgânicos utilizados para validação do detector óptico em bancada.

| Composto orgânico | Fórmula química | Fórmula estrutural | Massa Molar (g/mol) | Densidade (g/cm ³) | Ponto de ebulição (°C) | Teor (%) |
|-------------------------|---------------------------------|---|---------------------|--------------------------------|------------------------|----------|
| Acetona | C ₃ H ₆ O |  | 58,08 | 0,790 | 56,0 | 99,5 |
| Etanol | C ₂ H ₆ O |  | 46,07 | 0,791 | 78,3 | 99,5 |
| Hexano | C ₆ H ₁₄ |  | 86,18 | 0,662 | 68,7 | 98,5 |
| Tetracloreto de carbono | CCl ₄ |  | 153,8 | 1,59 | 77,0 | 99,9 |

Os líquidos orgânicos utilizados, além de possuírem relativo baixo custo e disponíveis comercialmente no mercado, foram escolhidos pelos seguintes motivos:

- Acetona: contém, em sua estrutura molecular, a ligação C=O (carbonila);
- Etanol: contém, em sua estrutura molecular, a ligação O-H (hidroxila);
- Hexano: contém somente as ligações C-C e C-H;
- Tetracloreto de carbono: contém ligações C-Cl, o qual será utilizado como referência para a validação do sistema.

O polímero escolhido para o presente estudo foi o polipropileno (PP) porque, além de ser um polímero com muitas aplicações no cotidiano, é muito susceptível à degradação térmica. A Tabela 3.2 contém as principais características do polipropileno isotático (PPi).

Tabela 3.2 Principais características do polipropileno isotático (PPi) [73].

| Descrição | Valor | Unidade |
|--|--------------|--------------------|
| Volume específico (fase amorfa) | 1,163 | cm ³ /g |
| Volume específico (fase cristalina) | 1,068 | cm ³ /g |
| Densidade (fase amorfa) | 0,860 | g/cm ³ |
| Densidade (fase cristalina) | 0,936 | g/cm ³ |
| Entalpia de fusão (ΔH°) | 207,0 | J/g |
| Temperatura de fusão (T_m) | 165,0 | °C |
| Máximo grau de cristalinidade (%Cmax) | 65 | % |

O PP comercial utilizado na pesquisa é o H-301, da Braskem. As principais características são as apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Principais características de interesse do PP [74].

| Característica | Método | Unidades | Valores |
|--|---------------|-------------------|----------------|
| Índice de fluidez (230°C/2,16kg) | D 1238 | g/10 min | 10 |
| Densidade | D 792 | g/cm ³ | 0.905 |
| Temperatura de amolecimento Vicat a 10 N | D 1525 | °C | 153 |

A pesquisa realizada também utilizou o álcool polivinílico (PVAI) e o poliestireno (PS) para validação durante o processo de extrusão. O PVAI utilizado na pesquisa foi fornecido pela empresa Neon Comercial e o PS pela empresa Innova (grade N 2560). O PVAI possui OH em sua estrutura química e foi utilizado como segunda fase dispersa no PP, para validação no estado transiente, na faixa do NIR (infravermelho próximo). O PS foi utilizado para validação, no estado transiente, na faixa do VIS (visível). O PS possui índice de refração (n) de 1,59 e o PP de 1,46, quase independentes da temperatura [14].

3.2 Extrusora e matriz

A extrusora utilizada no presente estudo possui rosca simples, e foi construída nos laboratórios da UNOCHAPECÓ, para fins de pesquisa em seu programa de pós-graduação *stricto sensu*. Uma foto da extrusora é mostrada na Figura 3.1.



Figura 3.1 Extrusora de rosca simples utilizada nos experimentos.

A extrusora possui um perfil de rosca que não apresenta possibilidade de alteração de configuração, com passo constante e filete simples, possuindo uma combinação de elementos de condução e cisalhamento. O desenho do perfil da rosca utilizada é apresentado na Figura 3.2.

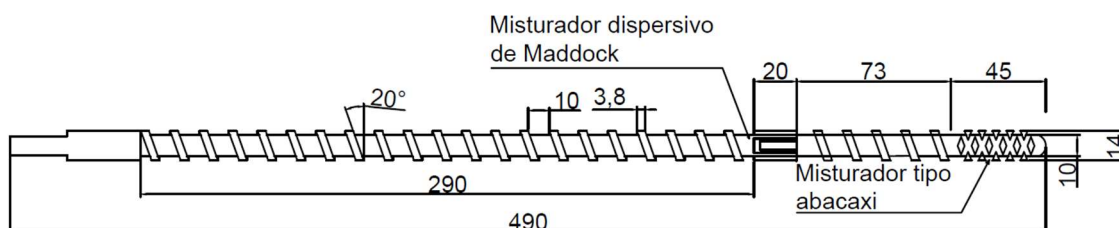
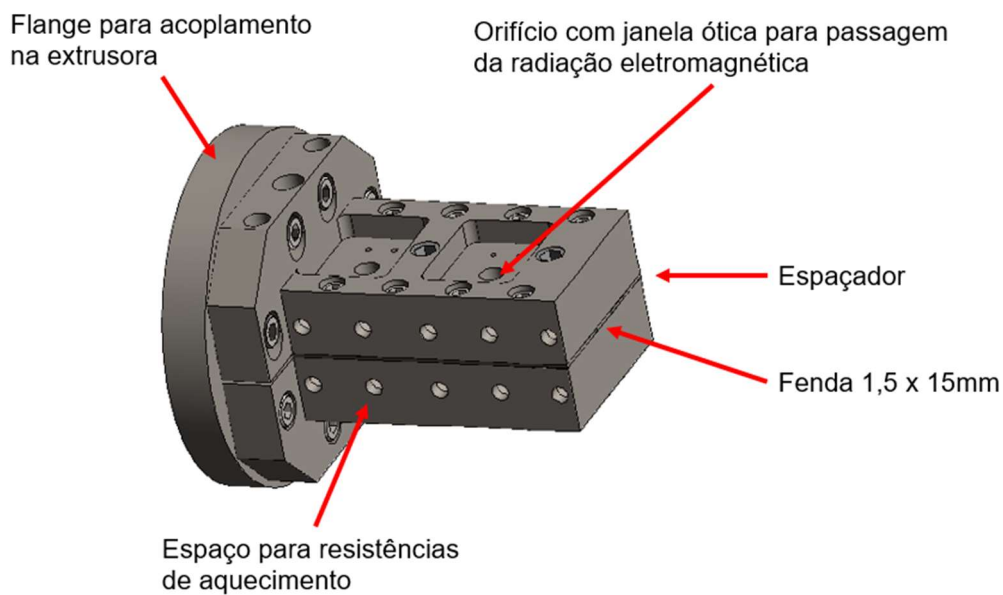


Figura 3.2 Perfil de rosca utilizado para processamento do polímero.

Em virtude de a pesquisa realizada envolver monitoramento *in-line*, houve a necessidade de construção de uma matriz especial instrumentada, equipada com janelas ópticas (de vidro borossilicato, com dimensões de 1 x 10 mm) para a passagem de radiação eletromagnética entre emissores e receptor

NIR, similar à matriz disponível no DEMa/UFSCar [34]. A matriz foi construída com uma fenda de dimensões 1,5 x 15 mm, instrumentada com 10 (dez) resistências de 250W cada e 2 (dois) termopares do tipo J. O desenho da matriz, em formato 3D, pode ser visualizado na Figura 3.3. Fotos da matriz podem ser vistas no Apêndice A.

a)



b)

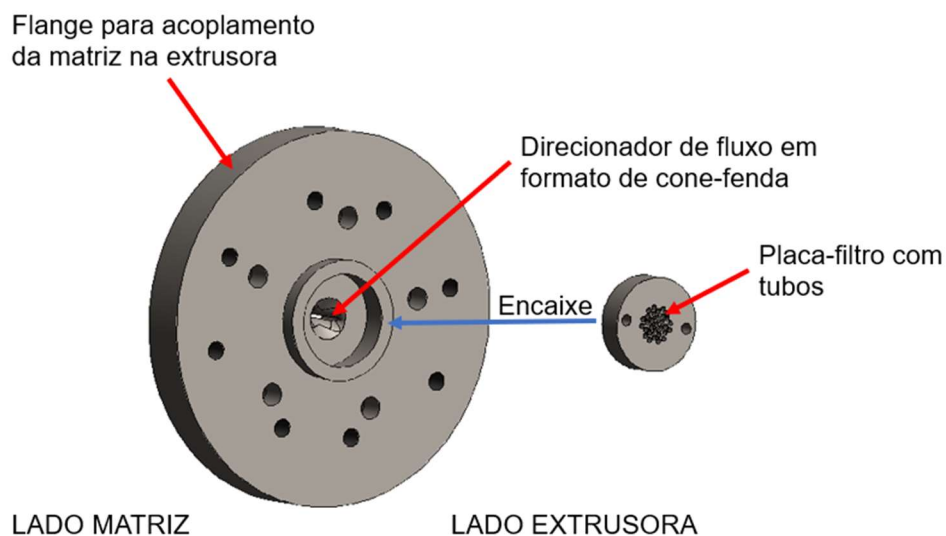


Figura 3.3 Matriz do tipo fenda utilizada na pesquisa: a) principais elementos da matriz; b) flange de acoplamento da matriz na extrusora.

A flange foi construída para realizar a adaptação (acoplamento) entre a extrusora existente e a matriz construída para a presente pesquisa. A flange (Figura 3.3b) foi projetada e usinada de modo a possuir, ao centro, um elemento denominado placa-filtro (com vários tubos em formato de cilindro) para evitar a turbulência do fundido e alinhar as cadeias poliméricas. Esta, por sua vez, direciona o fluxo do fundido para o centro da flange (que possui uma geometria em forma de cone-fenda), a qual direciona o fluxo do fundido até a entrada da matriz projetada (com fenda para passagem do fundido).

As resistências de aquecimento instaladas na matriz foram divididas em 2 (grupos) para melhor controle da temperatura. Para que a temperatura da matriz pudesse ser monitorada e controlada, foi necessária a construção de um sistema específico para esta finalidade, com 2 (dois) controladores PID (proporcional, integral e derivativo), relés de estado sólido e chaves de comando.

Tendo o sistema de controle montado, foram realizados testes (em bancada) em conjunto com a matriz instrumentada (com resistências e sensores de temperatura), com a finalidade de verificar o funcionamento do conjunto. A Figura 3.4 mostra uma foto com os testes em execução.

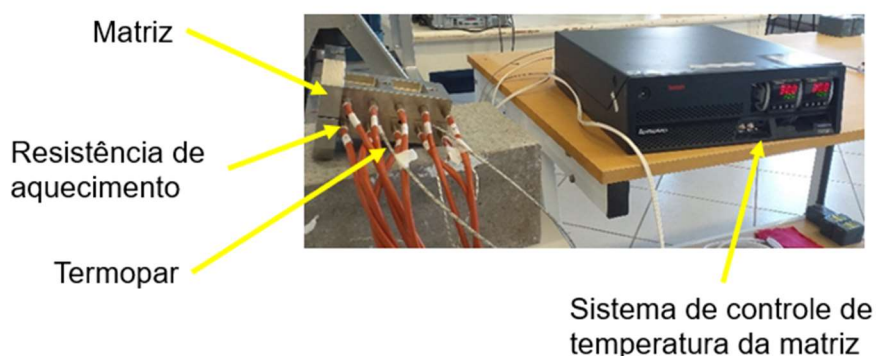


Figura 3.4 Conjunto matriz instrumentada e sistema de controle em testes de bancada.

Para a realização dos testes, foi realizado um aumento gradual da temperatura (da temperatura ambiente até 300°C) ao longo do tempo, sendo feitos os ajustes necessários nos parâmetros de controle.

3.3 Métodos

O fluxograma apresentado na Figura 3.5 mostra as etapas principais para o desenvolvimento do projeto proposto.

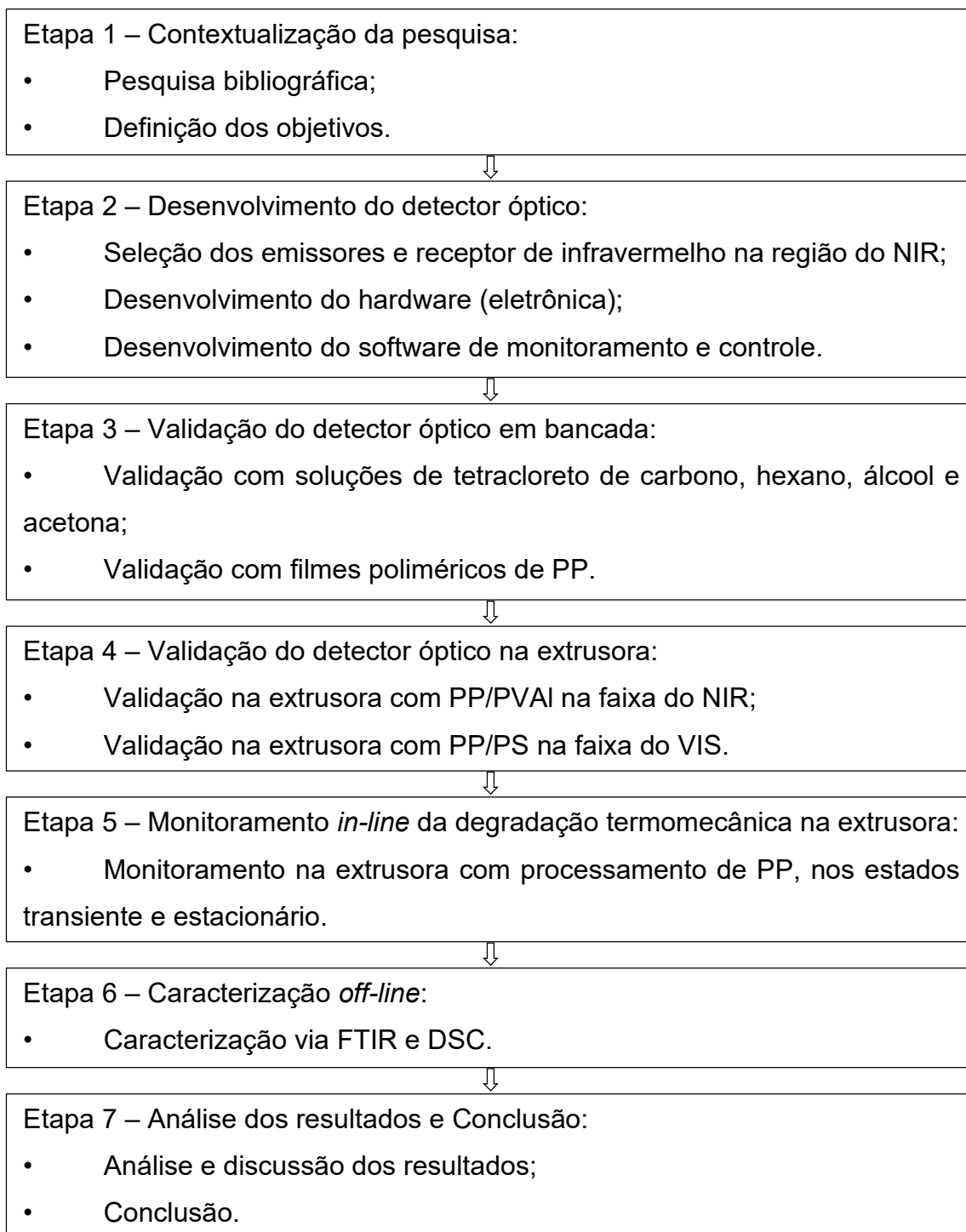


Figura 3.5 Fluxograma das principais etapas de desenvolvimento do projeto.

3.3.1 Esquemático do detector óptico

O esquemático do detector óptico desenvolvido para o monitoramento *in-line* do processo de extrusão do PP segue o esquema da Figura 3.6.

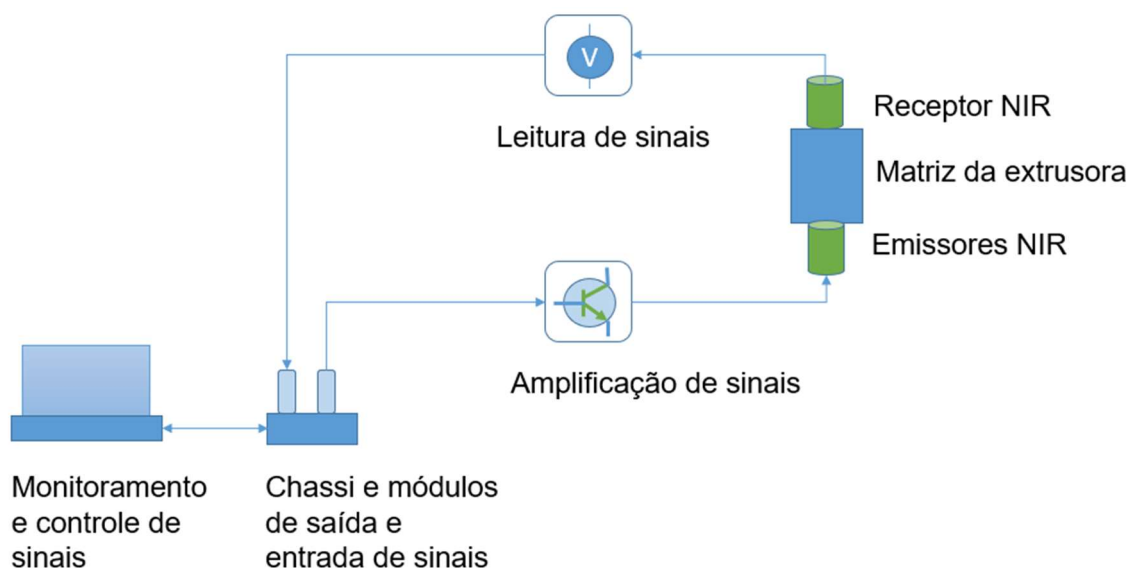


Figura 3.6 Esquemático do detector óptico desenvolvido para monitoramento *in-line* do processo de extrusão.

Compreende o detector óptico: a) emissores e receptor de radiação eletromagnética na região do NIR; b) placa eletrônica com circuitos de amplificação e leitura de sinais (corrente e tensão elétrica); c) chassi e módulos de entrada e saída de sinais e; d) um software desenvolvido em ambiente LabVIEW® para controle, processamento, visualização e armazenamento de sinais.

O hardware de aquisição e controle de sinais, compreendendo o chassi e dois módulos, podem ser visualizados na Figura 3.7.

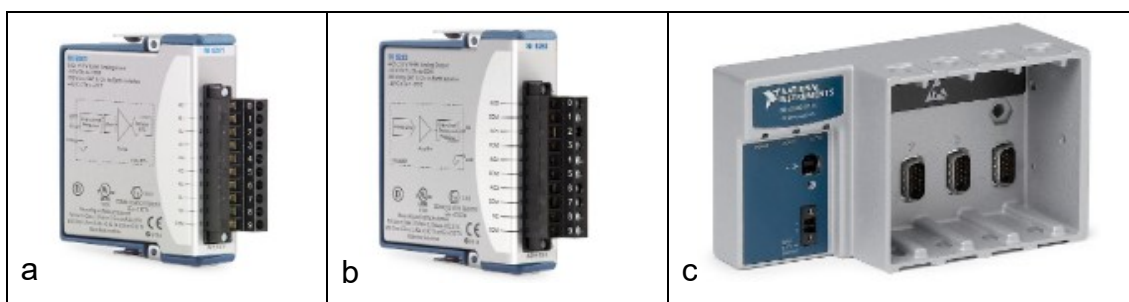


Figura 3.7 Hardware adquirido da National Instruments: (a) módulo de entrada de tensão elétrica, modelo NI-9201; (b) módulo de saída de tensão elétrica, modelo NI-9263; (c) chassi modelo NI cDAQ-9174 [75].

O módulo de aquisição de sinais contém um conversor analógico/digital (A/D), responsável por converter os sinais oriundos do receptor NIR, que são analógicos, em digitais, para posterior transmissão ao computador para processamento das informações. O módulo de saída contempla um conversor digital/analógico (D/A), para a devida comunicação entre o sistema computacional e o sistema eletrônico desenvolvido, para controle da intensidade de radiação eletromagnética emitida pelos emissores NIR.

3.3.2 Seleção dos emissores e receptor NIR

Os emissores e receptor NIR foram selecionados através da realização de uma correlação entre as faixas do espectro de radiação eletromagnética das tecnologias comercialmente disponíveis e a banda de absorção das ligações químicas C=O, OH (resultantes dos fenômenos de degradação termomecânica) e CH (presente no mero do PP). A região de operação dos emissores e receptores escolhidos se encontram na região das harmônicas da frequência de vibração molecular fundamental das ligações químicas de interesse.

As principais informações, para melhor compreensão da forma de seleção adotada, foram compiladas e transformadas em um gráfico, as quais estão apresentadas na Figura 3.8.

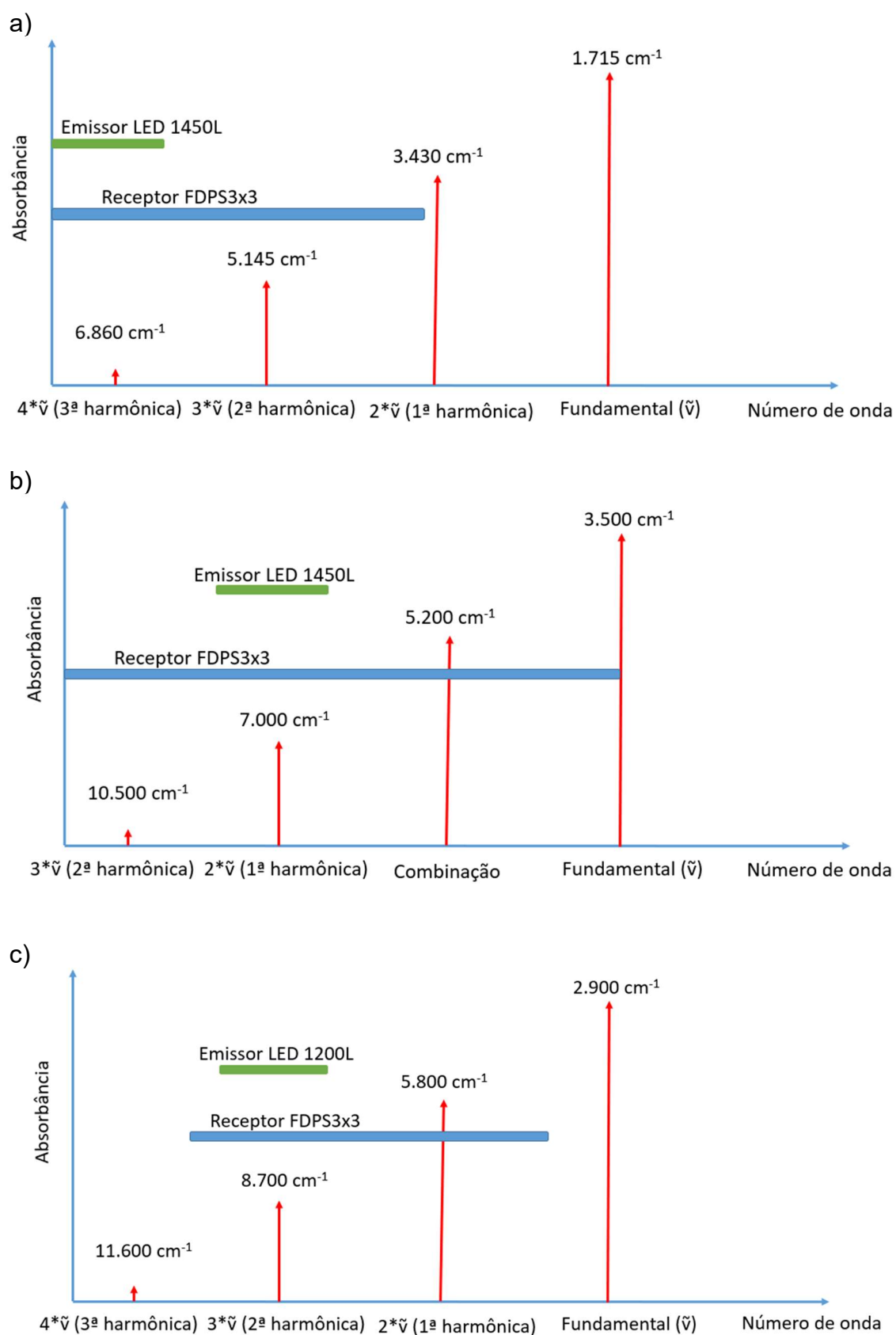


Figura 3.8 Seleção dos emissores e receptor NIR para a detecção da ligação:

a) C=O; b) OH e; c) CH.

Os gráficos apresentados na Figura 3.8 permitem a escolha dos emissores e receptor NIR, específicos para cada banda de absorção e, portanto, para a detecção da correspondente ligação química de interesse (C=O, OH e CH). Os emissores e receptor NIR utilizados no presente estudo são apresentados na Tabela 3.4. Uma tabela completa com todas as possibilidades estudadas se encontra no Apêndice N.

Tabela 3.4 Emissores e receptor NIR utilizados na pesquisa.

| LED* Emissor de IR | Faixa de emissão de IR dos LEDs (cm-1) | Tipo* de Receptor de IR | Ligação química de interesse | Absorção da frequência ($\tilde{\nu}$) fundamental (cm-1) | Harmônica de interesse (região NIR) | Absorção da harmônica de interesse (cm-1) |
|--------------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| LED1200L | 9.615 a 7.692 | FDPS3x3 | CH | 2.900 | 2° (3* $\tilde{\nu}$) | 8.700 |
| LED1450L | 8.333 a 6.369 | FDPS3x3 | OH | 3.500 | 1° (2* $\tilde{\nu}$) | 7.000 |
| LED1450L | 8.333 a 6.369 | FDPS3x3 | C=O | 1.715 | 3° (4* $\tilde{\nu}$) | 6.860 |

(*) Componentes disponíveis comercialmente no mercado, fornecidos pela empresa Thorlabs [76].

A Figura 3.9 mostra um dos emissores (LED1450L) e o receptor (FDPS3x3), ambos adquiridos da Thorlabs [76].

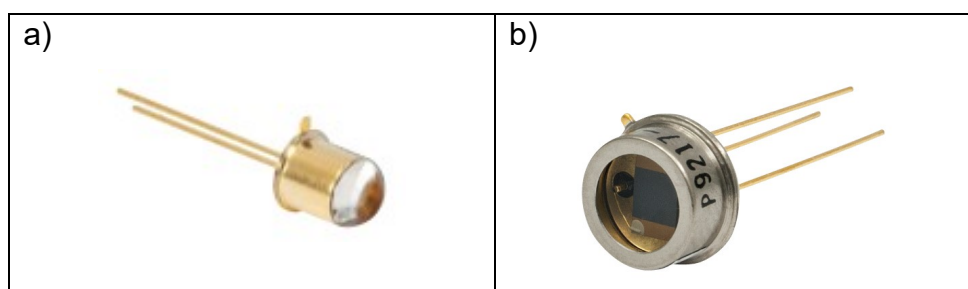


Figura 3.9 Emissor e Receptor NIR: a) LED Emissor (LED1450L); b) Receptor (FDPS3x3).

Os espectros de radiação dos emissores e do receptor utilizados na pesquisa são apresentados na Figura 3.10.

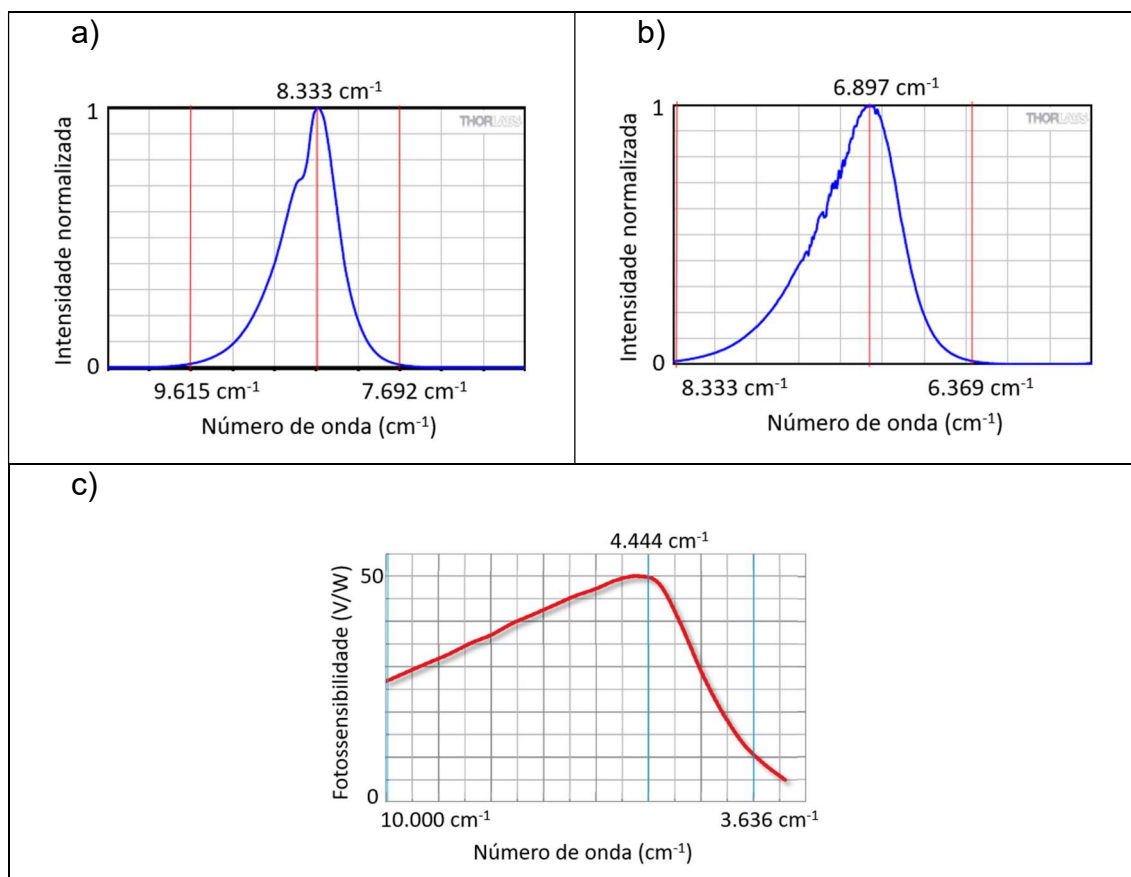


Figura 3.10 Espectro dos emissores e receptor NIR: a) emissor LED1200L; b) emissor LED1450L; c) receptor (FDPS3x3 (PbS - sulfeto de chumbo)) [76].

3.3.3 Desenvolvimento do hardware e software

Para que a implementação do projeto fosse possível, foi necessário desenvolver um projeto de hardware (eletrônica) e um de software para o controle, monitoramento, aquisição e processamento dos sinais. A implementação de um projeto de hardware requer que o sistema seja modelado matematicamente (cálculos dos ganhos de tensão e corrente, etc.), realização de simulações em softwares específicos, a implementação do projeto na matriz de contatos (*protoboard*) e, por fim, a confecção da placa eletrônica final. O projeto de hardware implementado apresenta dois circuitos

eletrônicos: um para controle da intensidade da radiação eletromagnética emitida pelos LEDs NIR e outro para recepção dos sinais eletromagnéticos. O projeto da placa também prevê um sistema de calibração (controle do ganho através de chaves manuais), para realizar ajustes de intensidade do sinal adquirido, devido a possíveis alterações no alinhamento e no posicionamento (distância e alinhamento) entre emissores e receptor NIR.

A Figura 3.11 apresenta uma foto do sistema eletrônico completo, com destaque para os principais componentes: placa eletrônica; receptor e emissores (LEDs) NIR; módulo de aquisição e controle de sinais e; fonte de energia.

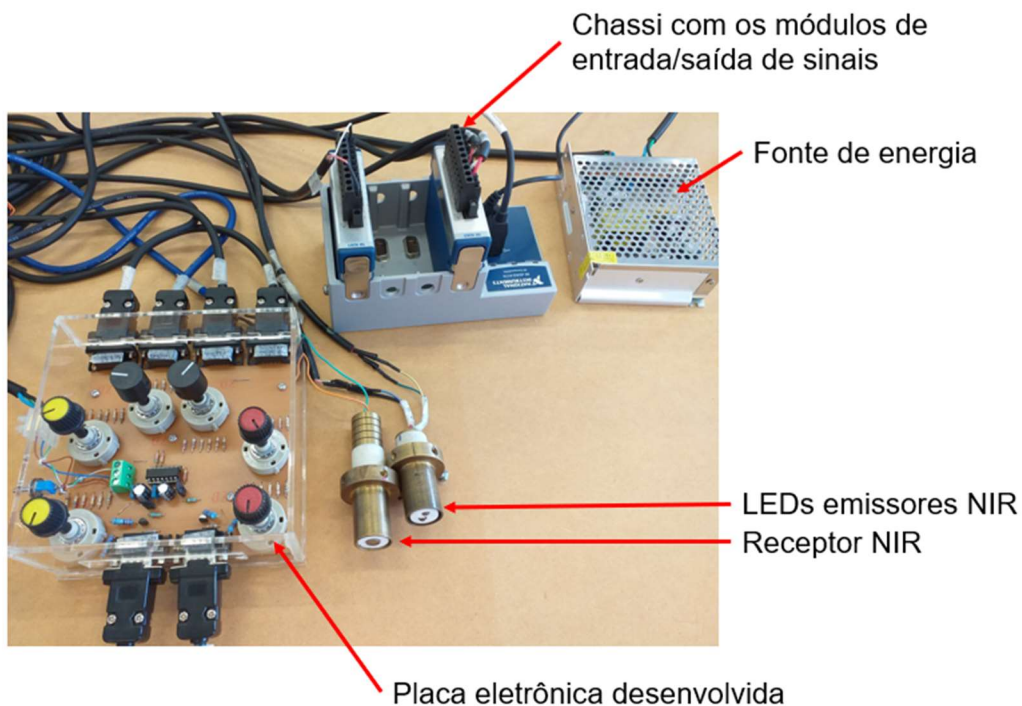


Figura 3.11 Detector óptico com sistema completo.

A Figura 3.12 mostra a foto dos emissores (LED1450L e LED1200L) e do receptor (FDPS3x3) já montados em sua estrutura de condicionamento, feitas em latão e teflon.

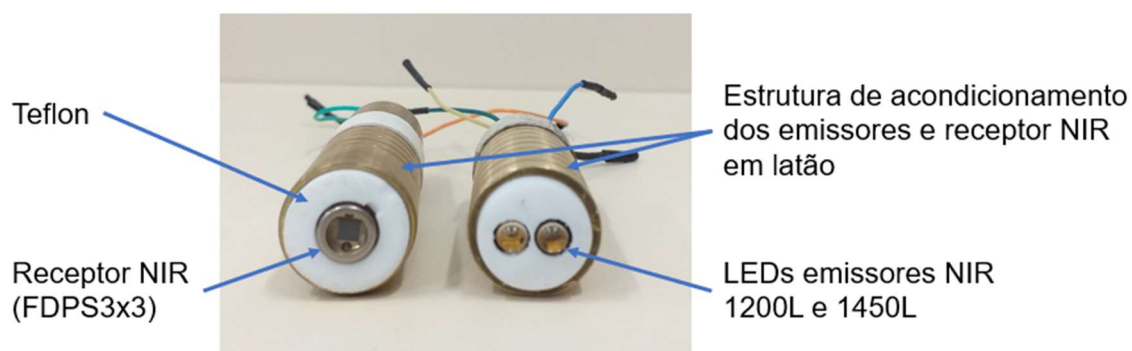


Figura 3.12 Emissores (LED1200L e LED1450L) e receptor (FDPS3x3) NIR montados em sua estrutura de condicionamento.

O receptor NIR (FDPS3x3) possui uma resistência elétrica que varia em função da intensidade da radiação IR incidente nele. Quanto maior a radiação incidente, menor é a resistência elétrica. Observando-se o esquema eletrônico de ligação proposto pelo fabricante do receptor, conforme mostrado na Figura 3.13, as resistências representadas por R_{carga} e R_d formam um divisor de tensão elétrica (diferença de potencial elétrico).

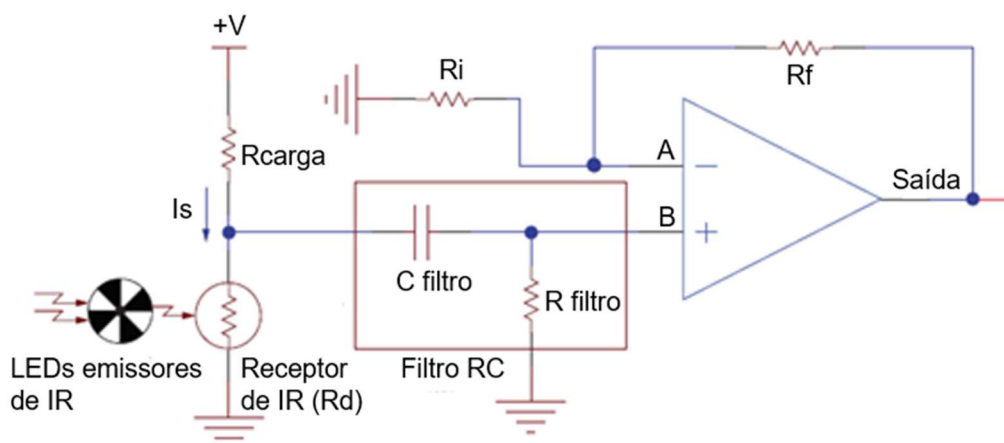


Figura 3.13 Circuito eletrônico de conexão do receptor FDPS3x3 [76].

Desta forma, caso a radiação IR sobre o receptor R_d diminua (indicando um aumento na absorção da radiação IR pela amostra), a tensão elétrica instantânea (V_{CH}) aumenta (linha inferior, na cor verde, do gráfico da Figura 3.14a), se aproximando da tensão elétrica de saturação (V_s) (linha superior, na cor vermelha, do gráfico da Figura 3.14a). A tensão elétrica de saturação (V_s)

indica nenhuma radiação incidente, onde a resistência R_D terá seu valor máximo, e conseqüentemente, tensão elétrica máxima. O sinal elétrico de interesse será a diferença entre a tensão de saturação (V_s) e a tensão elétrica instantânea (V_{CH}), o qual será representado por $V_s - V_{CH}$, conforme mostrado na Figura 3.14b. O sinal adquirido possui magnitude apresentada em tensão elétrica, com unidade em Volts, o qual será relacionado com os parâmetros de transmitância e absorbância da amostra. Quando menor a diferença entre V_s e V_{CH} , menor é a transmitância e maior é a absorbância da amostra. Os sinais adquiridos são tratados através de algoritmos implementados em linguagem de programação LabVIEW®, sendo o ambiente de desenvolvimento fornecido pela empresa National Instruments. A Figura 3.14 apresenta o resultado das tensões elétricas adquiridas pelo sistema desenvolvido, quando da utilização do emissor LED1200L e receptor FDPS3x3, os quais foram utilizados para explicação do funcionamento do sistema desenvolvido.

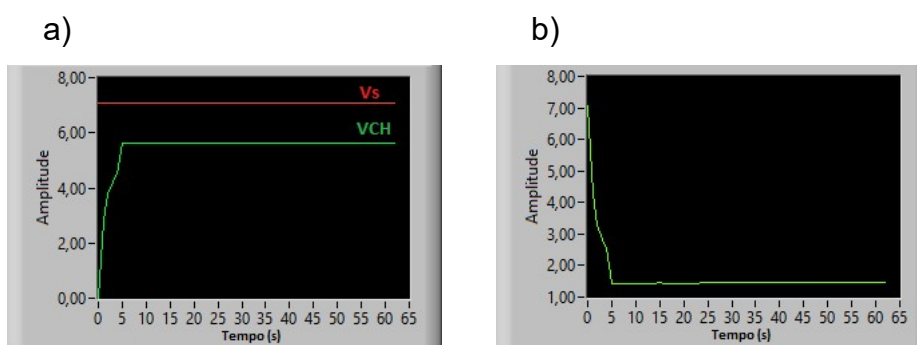


Figura 3.14 Sinais de intensidade de radiação eletromagnética adquirida com o auxílio do LabVIEW®: a) sinal elétrico adquirido de saturação (V_s) e sinal elétrico adquirido quando do LED1200L ligado (V_{CH}); b) diferença de tensão elétrica entre V_s e V_{CH} ($V_s - V_{CH}$).

O algoritmo desenvolvido para coleta do sinal, prevê uma frequência de amostragem de 10 kHz, com posterior cálculo de mediana, para obtenção de um ponto a ser plotado na curva do gráfico. O software foi desenvolvido para que o sistema realize a inclusão de um ponto no gráfico a cada segundo, em um ciclo denominado de estados, quais sejam:

- a) LED1200L ligado e LED1450L desligado: neste estado, o sistema obtém a leitura somente com o emissor LED1200L e receptor FDPS3x3;
- b) LED1200L desligado e LED1450L ligado: neste estado, o sistema obtém a leitura somente do LED1450L e receptor FDPS3x3;
- c) LED1200L e LED1450L, ambos desligados: neste estado, o sistema obtém a leitura de ambos os LEDs desligados, para se ter o valor de saturação (tensão elétrica máxima) do sistema.

O sistema de máquina de estados foi utilizado, tendo em vista que existem 2 (dois) emissores e apenas um receptor NIR. Os primeiros pontos apresentados nos gráficos da Figura 3.14 devem ser descartados. Tal procedimento foi realizado, porque é necessário que o sistema leia os sinais de todos os estados, para que se tenha um processamento de dados válidos, de acordo com o algoritmo implementado no sistema LabVIEW®. A Figura 3.15 apresenta a interface do software desenvolvido.

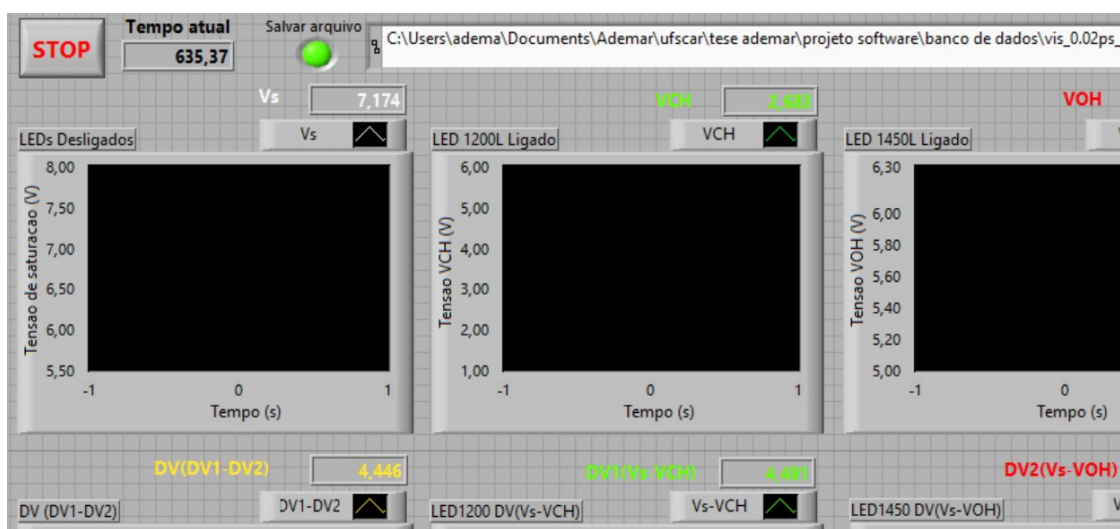


Figura 3.15 Interface do software desenvolvido para o monitoramento *in-line* do processo de extrusão.

Durante esta etapa, ensaios preliminares foram feitos, com o objetivo de avaliar a resposta do sistema do conjunto de emissores e receptor NIR. Importante destacar que é necessário realizar marcações nos emissores e receptor NIR, para que seja possível posicioná-los sempre no mesmo local, quando da montagem/desmontagem do conjunto, pois eventuais mudanças de

distância, e/ou posicionamento, entre o conjunto emissores-receptor, acarretara mudança de leitura dos sinais adquiridos.

3.3.4 Validação em bancada

Após o desenvolvimento, foram realizados testes em bancada para verificação do desempenho do detector óptico com líquidos orgânicos conhecidos e com filmes poliméricos.

3.3.4.1 Validação com líquidos orgânicos

O detector óptico NIR *in-line* foi validado em bancada, quantificando-se 5 (cinco) composições elaboradas com diferentes líquidos orgânicos, quais sejam: a) tetracloreto de carbono e acetona; b) tetracloreto de carbono e etanol; c) tetracloreto de carbono e hexano; d) hexano e acetona e; e) hexano e etanol.

O hexano foi escolhido pois o mesmo possui uma composição química similar à do PP (com ligações C-C e C-H). A acetona foi selecionada por conter uma carbonila (ligação C=O) e por ser solúvel em tetracloreto de carbono. Já o etanol foi selecionado em virtude de conter uma hidroxila (ligação OH). O tetracloreto de carbono foi escolhido por não possuir nenhuma das ligações químicas presentes no PP, servindo como uma referência para análise dos resultados. Os líquidos orgânicos utilizados foram escolhidos, levando-se em conta, além dos critérios técnicos, o custo e disponibilidade dos produtos. No PP, a carbonila e a hidroxila são as principais ligações químicas decorrentes do processo de degradação termooxidativa durante o processo de extrusão, conforme apresentado na revisão bibliográfica.

Para a realização da mistura dos líquidos orgânicos, foram feitas soluções *master* (mãe), para posterior diluições nas concentrações desejadas. As concentrações formuladas seguiram os valores descritos na Tabela 3.5. As tabelas com as informações completas utilizadas para os cálculos de concentração se encontram no Apêndice B.

Tabela 3.5 Concentração molar das soluções com líquidos orgânicos.

| Solvente/Soluto | Concentração molar (molar) | | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CCl ₄ /Acetona | 1,360 | 0,816 | 0,680 | 0,408 | 0,340 | 0,170 | 0,102 | 0,068 |
| CCl ₄ /Etanol | 1,713 | 1,028 | 0,856 | 0,514 | 0,428 | 0,214 | 0,128 | 0,086 |
| CCl ₄ /Hexano | 1,566 | 1,175 | 0,783 | 0,587 | 0,470 | 0,352 | 0,235 | 0,117 |
| Hexano/Acetona | 1,360 | 0,816 | 0,680 | 0,408 | 0,340 | 0,170 | 0,102 | 0,068 |
| Hexano/Etanol | 1,713 | 1,028 | 0,856 | 0,514 | 0,428 | 0,214 | 0,128 | 0,086 |

Para realização dos cálculos, foram utilizadas as Equações 3.1, 3.2 e 3.3:

$$M \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{n(\text{mol})}{v(\text{L})} \quad (3.1)$$

sendo: M a concentração molar (mol/L), n o número de mols do soluto (mol), e v o volume da solução (L).

$$n (\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{MM(\text{g/mol})} \quad (3.2)$$

sendo: n o número de mols do soluto (mol), m a massa do soluto na solução (g) e; MM a massa molar do soluto na solução (g/mol).

$$m (\text{g}) = d \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) * v(\text{ml}) \quad (3.3)$$

sendo: m a massa do soluto na solução (g), d a densidade do soluto na concentração (g/cm³), e v o volume do soluto da solução (ml).

Com a finalidade de minimizar os erros na preparação das soluções, optou-se por utilizar um valor numérico inteiro de volume, facilitando as medidas quando da utilização de pipetas graduadas e balões volumétricos. A preparação das concentrações seguiu a seguinte sequência: i) preparação de três concentrados *master* (soluções mãe); ii) diluições das soluções mãe, com a finalidade de se obter soluções com menor concentração. As soluções, bem como os ensaios sempre foram feitos da menor para a maior concentração.

A validação também previu ensaios com um comparativo entre os valores lidos pelo sistema, para soluções com 100% de cada líquido orgânico:

tetracloroeto de carbono, hexano, acetona e etanol. Esta análise foi realizada para contribuir na análise dos resultados.

Para que a validação em bancada fosse possível, foi necessário a construção de um aparato experimental, aqui designado por gabarito. A Figura 3.16 mostra um desenho esquemático de todo o sistema.

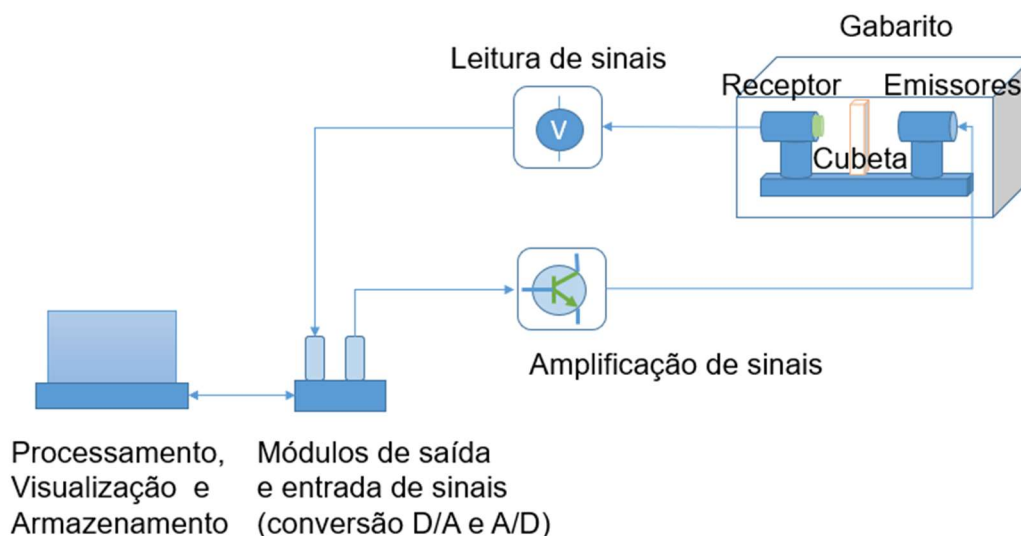


Figura 3.16 Desenho esquemático do detector óptico e gabarito construído com cubeta de vidro borossilicato para validação em bancada.

A Figura 3.17 mostra uma foto do gabarito desenvolvido.

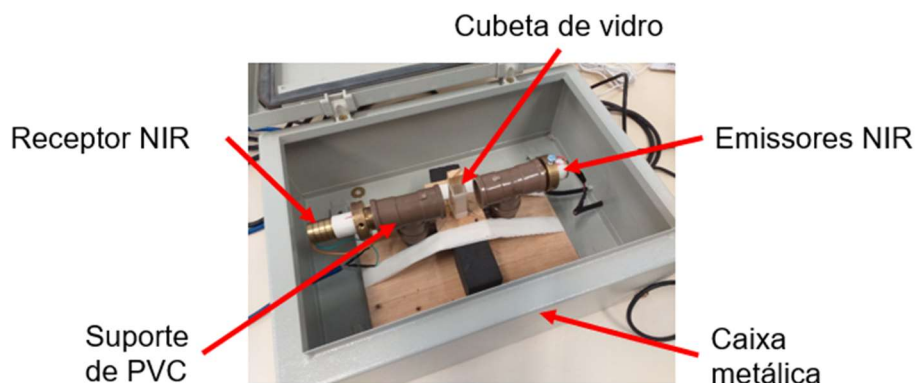


Figura 3.17 Gabarito construído com cubeta de vidro borossilicato para validação em bancada.

O gabarito é composto pelas seguintes partes principais, as quais estão em destaque na Figura 3.17:

- a) Cubeta de vidro borossilicato, com caminho óptico de 10 mm, sendo utilizada para espectros entre 340 e 2.500 nm (29.412 e 4.000 cm^{-1}), com transmissão de energia em torno de 82%. Esta cubeta tem a finalidade de acomodar os líquidos orgânicos em análise;
- b) Emissores (LED1200L e LED1450L) e receptor (FDPS3x3) NIR;
- c) Suporte em tubos de PVC, para alojar os emissores e receptor NIR. A distância entre emissores e receptor foi de 88 mm. Esta medida equivale a distância na matriz da extrusora;
- d) Caixa metálica, cuja finalidade principal é evitar a incidência da iluminação natural, ou artificial, sobre o receptor NIR, durante os testes em bancada.

Durante os primeiros testes em bancada, observou-se uma grande sensibilidade do detector às variações de luminosidade, quando da incidência de radiação solar sobre o ambiente de testes. Esta variação pode ser explicada pelo fato de os raios solares conterem radiação no infravermelho próximo. A radiação solar possui um espectro de radiação que, além do visível, inclui a faixa do ultravioleta e infravermelho. O problema da incidência da luz solar, ou artificial (gerada por lâmpadas), foi solucionado com a utilização da caixa metálica, mencionada anteriormente.

Devido ao receptor escolhido (FDPS3x3) ser consideravelmente sensível às variações de temperatura ambiente, também foi necessário realizar os ensaios em uma sala climatizada. A Figura 3.18 contém uma foto de todo o sistema desenvolvido, durante um ensaio com líquidos orgânicos sendo realizados em bancada.

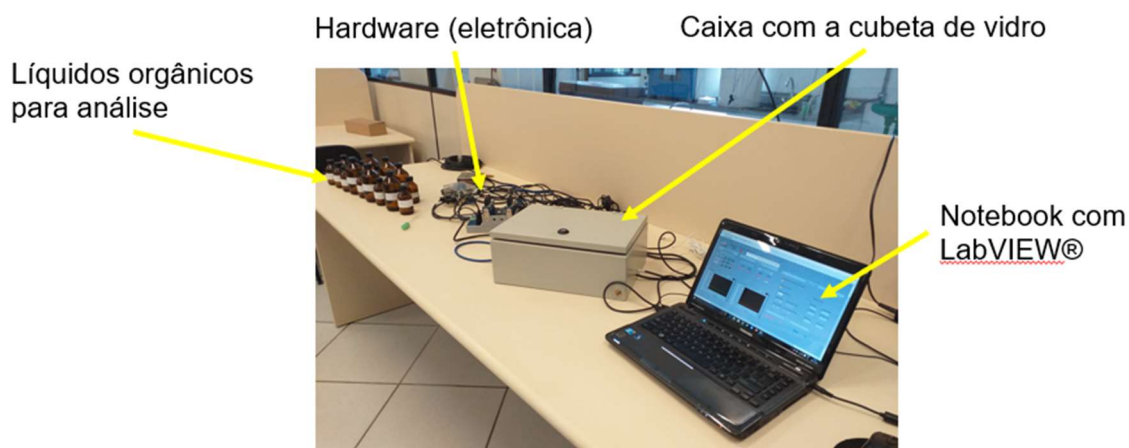


Figura 3.18 Detector óptico montado em bancada para ensaios com líquidos orgânicos.

A cada nova concentração utilizada nos ensaios, é lida a diferença de potencial elétrico sobre o receptor NIR, afim de se estabelecer uma correlação entre as concentrações de acetona (carbonila) e etanol (hidroxila), e sinal elétrico produzido pelo receptor NIR. O sistema eletrônico desenvolvido, em conjunto com o módulo de aquisição de sinais e software realizam a conversão do sinal, cálculos, apresentação em tela e salvamento dos dados. Os experimentos com o sistema desenvolvido, descritos a seguir, são realizados após o ambiente ter atingido a estabilidade térmica (em torno de 18°C) e luminosa.

3.3.4.2 Validação com filmes poliméricos

Em complemento aos estudos realizados com líquidos orgânicos, a pesquisa previu a avaliação da resposta do detector desenvolvido, no monitoramento de amostras (filmes) de PP reprocessados ao longo de 6 (seis) ciclos de extrusão. As condições de extrusão são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Condições de extrusão do PP.

| Descrição | Dados |
|--|-----------|
| Temperatura ajustada no painel da extrusora (zonas 1, 2 e 3 e matriz) (°C) | 240 |
| Velocidade de rotação da rosca (rpm) | 60 |
| Taxa de extrusão (Kg/h) | 0,775 |
| Corrente elétrica absorvida pelo motor (A) | 2,2 |
| Torque do motor na rotação de operação da extrusora (Nm) | 3,02 |
| Potência do motor (kW) | 0,75 |
| Tensão elétrica do motor (V) | 220 |
| Frequência nominal do motor (Hz) | 60 |
| Frequência de operação do motor (Hz) | 30 |
| Corrente elétrica nominal do motor (A) | 3,02 |
| Rotação nominal do motor (rpm) | 1730 |
| Alimentação do motor | Trifásica |
| Relação de velocidade do redutor | 1:15 |

Ao longo de cada ciclo de extrusão, foram coletadas amostras, as quais podem ser observadas na foto da Figura 3.19.

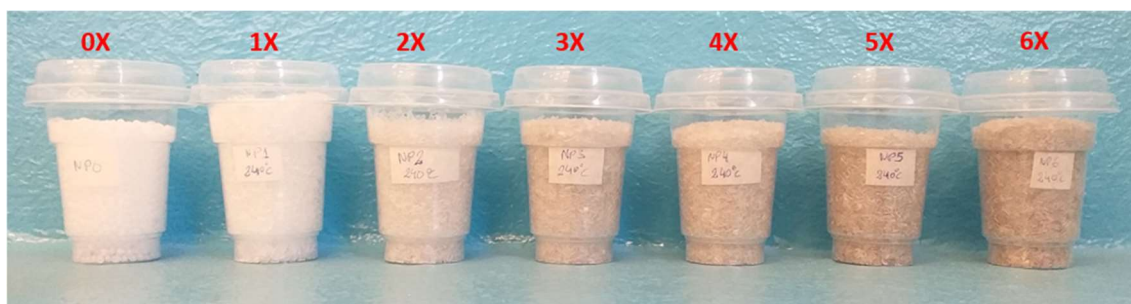


Figura 3.19 Amostras de PP reprocessadas a 240 °C e seus respectivos números de extrusões.

O objetivo da foto apresentada é apresentar a variação na cor do polímero ao longo de cada ciclo de extrusão, observando-se a alteração da cor branca para a amarela.

Uma parte das amostras coletadas foi utilizada para ensaios *off-line* de FTIR e DSC. Outra parte das amostras foi utilizada para confecção de filmes poliméricos, de 30 μm de espessura, prensados a quente. A prensa foi pré-aquecida até a temperatura de 190 °C, para posterior colocação do *pellet* (com

aproximadamente 0,022 g de massa) de PP, sendo o tempo de permanência na prensa de 2 (dois) minutos. O polímero foi colocado entre duas lâminas de alumínio, sendo as mesmas limpas previamente com acetona e descartadas a cada novo filme confeccionado. Estas ações foram tomadas para que não houvesse degradação e/ou contaminação das amostras quando da confecção dos filmes.

Em realizando-se uma inspeção dimensional nos filmes confeccionados, foi observado que haviam pequenas diferenças de espessura entre as amostras ou mesmo diferenças de espessura entre os diversos pontos de uma mesma amostra. Cabe salientar aqui, que essas variações na espessura dos filmes (com base na Lei de Beer-Lambert), são um dos fatores que contribuem nos erros de leitura de absorção da radiação IR durante os ensaios. Essas diferenças de espessura, possivelmente surgiram devido à algumas imperfeições nos componentes da prensa ou molde utilizado, ou mesmo em pequenas diferenças de posicionamento do molde na prensa ou da amostra utilizada. Nesse caso, houve a necessidade de se refazer inúmeras vezes os filmes, para se conseguir amostras com a espessura desejada (30 μm), para a realização dos ensaios em bancada. A dificuldade de reprodutibilidade de filmes poliméricos também é relatada por Kawano [4]. O autor comenta que a metodologia de utilização de prensa aquecida (aquecimento em conjunto com a aplicação de pressão), para confecção de filmes poliméricos, pode afetar a cristalinidade e a morfologia do polímero. Estes fatores também podem afetar os resultados da absorvância que serão apresentados posteriormente.

Os filmes poliméricos foram acondicionados em suportes de MDF (*Medium Density Fiberboard* - placa de fibra de média densidade), para fixação e melhor posicionamento das amostras durante os ensaios. Uma foto de uma amostra de um filme polimérico é apresentada na Figura 3.20.



Figura 3.20 Filme de PP (30 µm de espessura) acondicionado em suporte de MDF.

Após a confecção das amostras de filmes poliméricos conforme protocolo acima mencionado, as mesmas foram submetidas à ensaios no gabarito de testes, conforme mostra a Figura 3.21.

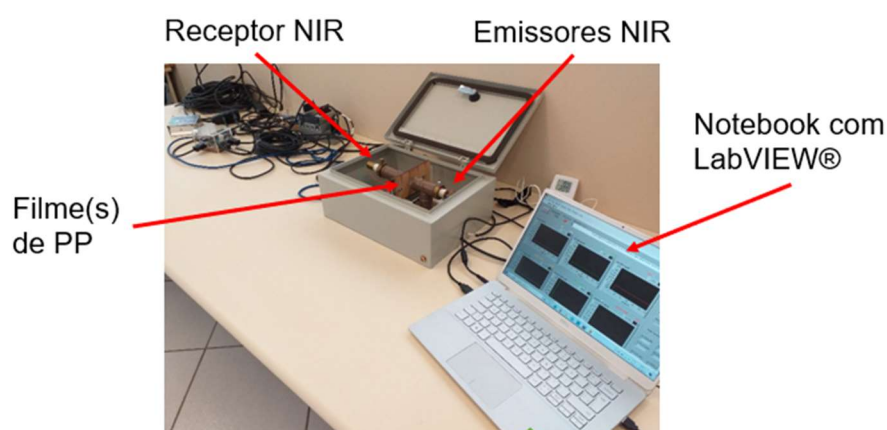


Figura 3.21 Ensaio com filmes poliméricos em bancada.

Para realização dos ensaios, os filmes foram dispostos de forma paralela (um ao lado do outro) entre os emissores e receptor NIR, abrangendo a faixa de 01 (um) até de 15 (quinze) filmes, obtendo-se um gráfico para cada quantidade estipulada e para cada ciclo de processamento (diferentes níveis de degradação), em uma faixa de 0 (zero) até 6 (seis) extrusões.

3.3.5 Estudo da resposta do detector óptico em altas temperaturas

Partindo-se do princípio de que houve a necessidade de controle de temperatura e luminosidade durante a fase de validação em bancada, foi necessário avaliar o comportamento do detector óptico, em altas temperaturas, na matriz da extrusora. Como a matriz utilizada no projeto possui um projeto que não permite a entrada de luminosidade em seu interior, quando montada, a influência da luminosidade externa foi controlada. Devido a matriz ser instrumentada com um conjunto de resistências controladas por controladores PID, foi possível manter a temperatura estabilizada. Entretanto, foi necessária uma análise desta variável no local de instalação (na matriz da extrusora) dos emissores e receptor NIR, haja vista que estes componentes podem trabalhar em temperaturas máximas de 90 °C e 65 °C, respectivamente, conforme catálogo fornecido pelo fabricante dos componentes. Devido a esta condição, também foi necessário instalar um sistema de refrigeração que permitisse a circulação de água no entorno dos emissores e receptor NIR. A metodologia adotada, para avaliação da possibilidade de instalação dos emissores e receptor NIR na matriz da extrusora, em virtude das altas temperaturas de trabalho, está descrita a seguir.

3.3.5.1 Medição da temperatura de trabalho dos emissores e receptor NIR

A metodologia adotada consiste na instalação de um termopar, com e sem “corpo negro”, exatamente (ou muito próximo) no local de instalação dos emissores e receptor NIR, para medição da temperatura neste local. As temperaturas de teste escolhidas ficaram na faixa entre 160 e 300 °C, mantendo-se o sistema de refrigeração em funcionamento. O objetivo deste ensaio é encontrar o limite de temperatura de processamento do polímero, através da leitura da temperatura no local de instalação dos emissores e receptor NIR. As fotos de instalação do termopar, com e sem “corpo negro”, são apresentadas na Figura 3.22.

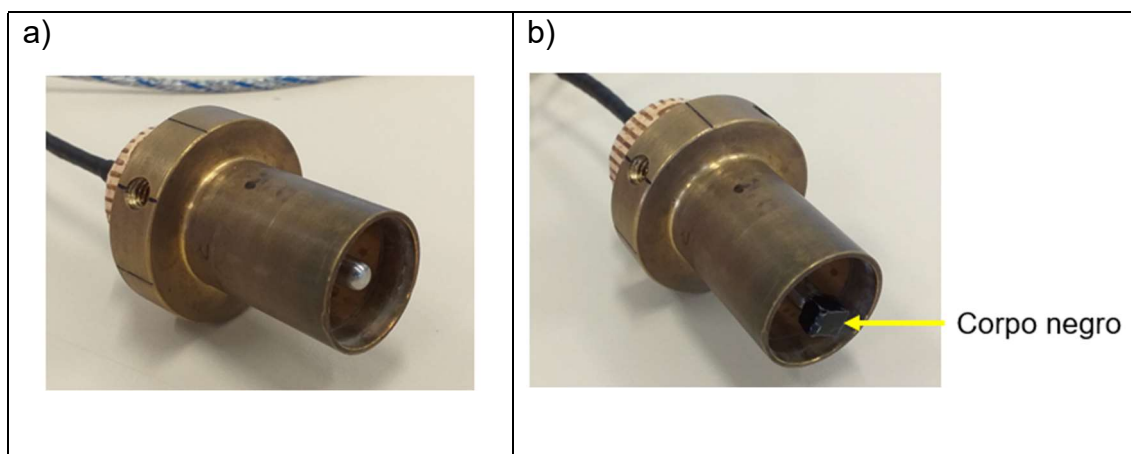


Figura 3.22 Termopar: a) sem “corpo negro” e; b) com “corpo negro”.

O “corpo negro”, instalado na ponta do termopar (colado com epóxi, porém mantendo-se contato entre metal do termopar e metal do “corpo negro”), consiste em um cubo de alumínio, com dimensões de 5x5x5 mm e com as faces pintadas na cor preta (possui o objetivo de absorver a máxima radiação possível). Para que este teste fosse possível, também houve a necessidade de desenvolvimento de um sistema de monitoramento de temperatura específico para a região de instalação dos emissores e receptor NIR. Uma foto com o sistema completo se encontra disponível na Figura 3.23.

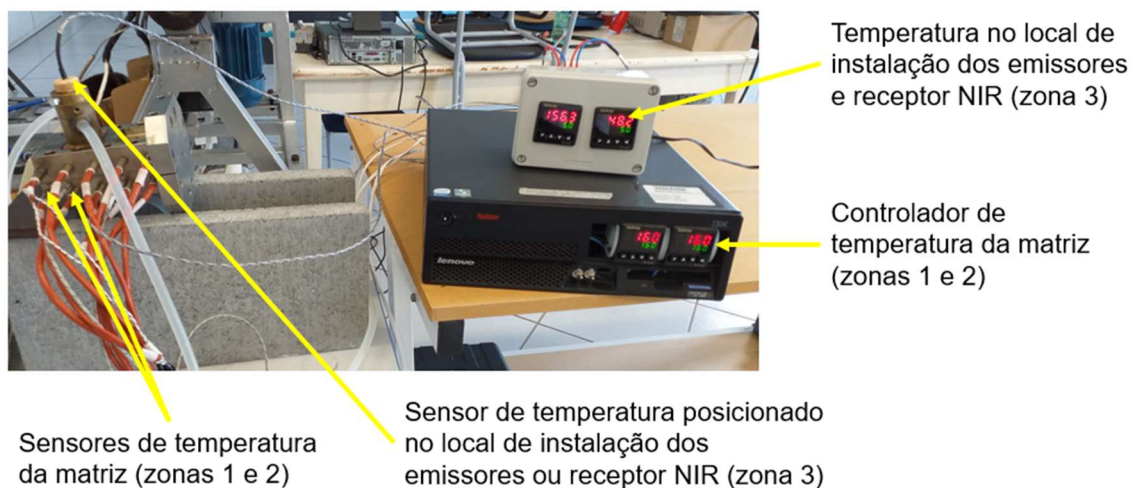


Figura 3.23 Sistema para verificação da temperatura no local de instalação dos emissores e receptor NIR.

Neste teste, a matriz estava desprovida das janelas ópticas, constituindo assim, a pior condição para operação dos emissores/receptor, ou seja, o sistema foi testado na condição de máxima temperatura no local de instalação dos emissores e receptor NIR. Os ensaios foram feitos com o sistema de refrigeração em funcionamento, ou seja, havia circulação de água, criando uma condição similar à de operação do sistema. Como primeiro passo, foi parametrizada a temperatura nos controladores da matriz, para operação à 160°C. Após a matriz ter atingido a temperatura estabelecida, aguardou-se, ainda, um período de 1 (uma) hora para o início da coleta das informações, para melhor estabilização da temperatura. As demais medidas foram coletadas, em intervalos de 5 °C (cinco graus Celsius), 5 (cinco) minutos após a estabilização da temperatura, até atingir o limite estabelecido de 300 °C. O resultado do experimento está apresentado no gráfico da Figura 3.24.

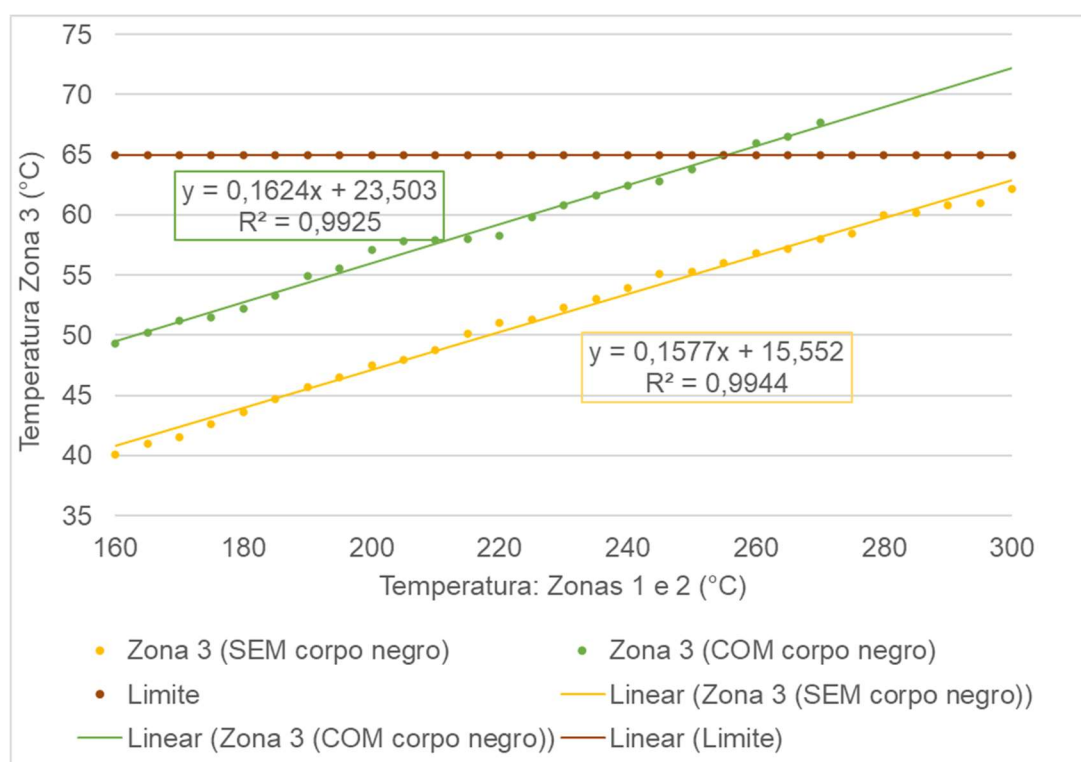


Figura 3.24 Temperatura das Zonas 1 e 2 versus Temperatura da Zona 3 (local de instalação dos emissores e receptor NIR), sem janela óptica.

Avaliando-se os resultados apresentados no gráfico da Figura 3.24, observa-se que a temperatura, com a instalação do “corpo negro”, ficou ligeiramente superior à medida de temperatura sem o “corpo negro”, sendo a diferença em torno de 8 a 9 °C. Os resultados também levam à conclusão de que a temperatura de processamento do polímero pode atingir, no máximo, 255 °C. Esta conclusão é baseada no fato de que, para temperaturas de processamento de 255 °C na matriz da extrusora, a temperatura no local de instalação dos emissores e receptor NIR foram registradas com valor de 65 °C, ficando no limite máximo permitido pelo fabricante.

Em seguida, os testes foram refeitos, porém com as janelas ópticas de vidro borossilicato instaladas na matriz. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 3.25.

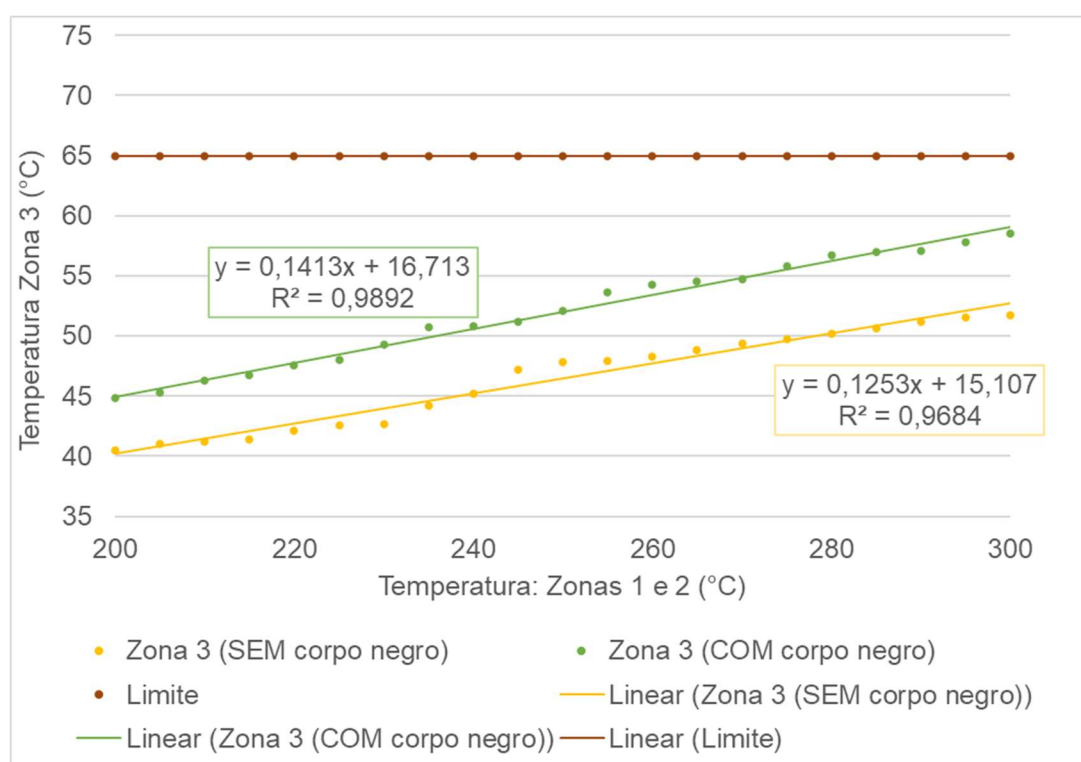


Figura 3.25 Temperatura das Zonas 1 e 2 versus Temperatura da Zona 3 (local de instalação dos emissores e receptor NIR), com janela óptica.

Analisando-se os resultados do gráfico da Figura 3.25 (com janelas ópticas), observa-se uma diminuição nos valores de temperatura na Zona 3

(local de instalação dos emissores e receptor NIR), em comparação aos valores obtidos no gráfico da Figura 3.24 (sem janelas ópticas). Isso é explicado pelo fato de que as janelas de borossilicato absorverem uma parcela da radiação infravermelha que incide sobre elas. Por uma questão de segurança, optou-se por trabalhar com temperaturas de processamento de 190 °C, não havendo risco de queima destes componentes optoeletrônicos.

Na sequência, foi analisada a influência das altas temperaturas de trabalho na resposta do sistema desenvolvido.

3.3.5.2 Influência das altas temperaturas de trabalho na resposta do sistema desenvolvido

A análise seguinte envolveu a instalação dos emissores e receptor NIR na matriz, já com as janelas de vidro borossilicato instaladas, e completamente limpas (sem polímero). A matriz ainda não estava acoplada à extrusora, mas já possuía o sistema de refrigeração conectado, com água circulando pelo sistema. O objetivo era verificar o comportamento do conjunto emissores-receptor, em temperaturas elevadas. Uma foto do ensaio sendo realizado em bancada é apresentado na Figura 3.26.

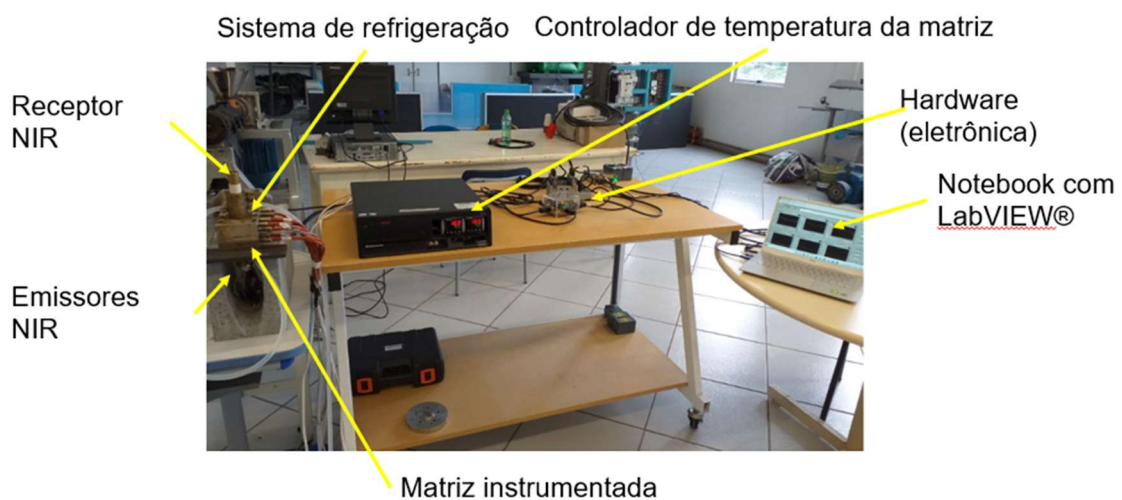


Figura 3.26 Visão geral do detector em bancada, com instalação dos emissores e receptor NIR na matriz.

Neste caso, pela própria característica construtiva do conjunto matriz e emissores/receptor NIR, não há interferência significativa da luz natural, ou artificial. A temperatura também é controlada pelos controladores PID, podendo-se mantê-la relativamente constante. A resposta do sistema proporcionou um resultado relativamente estável de leitura, com pequenas variações, devido à alta sensibilidade do receptor NIR utilizado (FDPS3x3).

Importante salientar que o sistema desenvolvido detecta a presença da ligação OH. Sendo assim, o sistema pode sofrer interferência nas medições devido ao possível acúmulo de água nas camisas de acondicionamento dos emissores e receptor NIR, quando da instalação do sistema de refrigeração na matriz da extrusora. Desta forma, faz-se necessário adotar um procedimento para a instalação dos emissores e receptor NIR na matriz, conforme segue:

- 1°: colocar em funcionamento o sistema de refrigeração;
- 2°: ligar as resistências de aquecimento da matriz da extrusora, aguardando a estabilização da temperatura e eventual evaporação de água condensada;
- 3°: inserir os emissores e receptor NIR na matriz, aguardando-se um tempo de 30 (trinta) minutos, para garantia da estabilização do sistema;
- 4°: iniciar os ensaios.

O ensaio possibilitou a observação da variação da resposta do detector em várias temperaturas distintas e conhecidas (140 a 200 °C). Os resultados da análise são mostrados no gráfico da Figura 3.27.

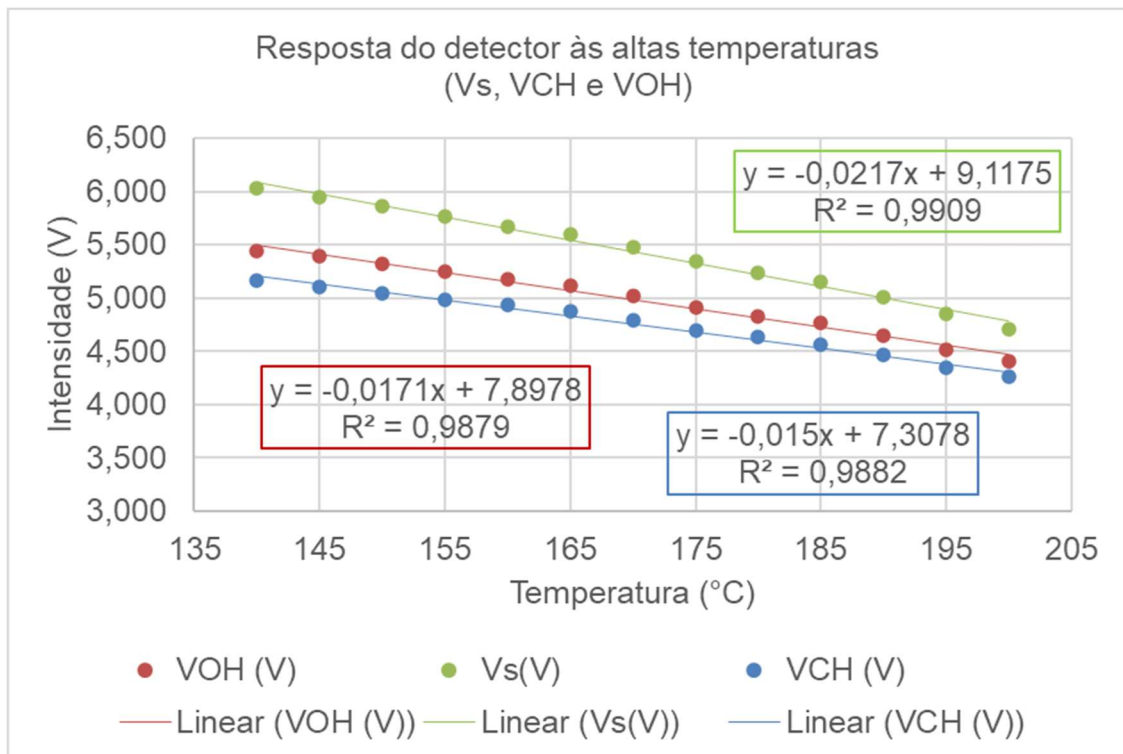


Figura 3.27 Resposta dos emissores e receptor NIR em função da temperatura.

Avaliando-se a resposta do sistema, observa-se uma redução dos valores de intensidade de tensão elétrica obtida na medida em que ocorre aumento na temperatura. Valores maiores de temperatura implicam em intensidades maiores de radiação eletromagnética emitida pela matriz, a qual será somada aos valores de radiação eletromagnética emitida pelos LEDs emissores NIR. Isso significa uma redução de sensibilidade do detector óptico desenvolvido, na medida em que se aumenta a temperatura. Portanto, quanto menor a temperatura de extrusão, melhor é a resposta do detector óptico desenvolvido. Os valores também podem ser expressos na forma de diferença de tensão elétrica, entre os valores máximos (caracterizados pela condição de LEDs desligados) e mínimos (caracterizados pela condição de LEDs ligados) adquiridos pelo sistema. A diferença (Δ) entre os valores mínimos e máximos (saturação) são apresentados no gráfico da Figura 3.28.

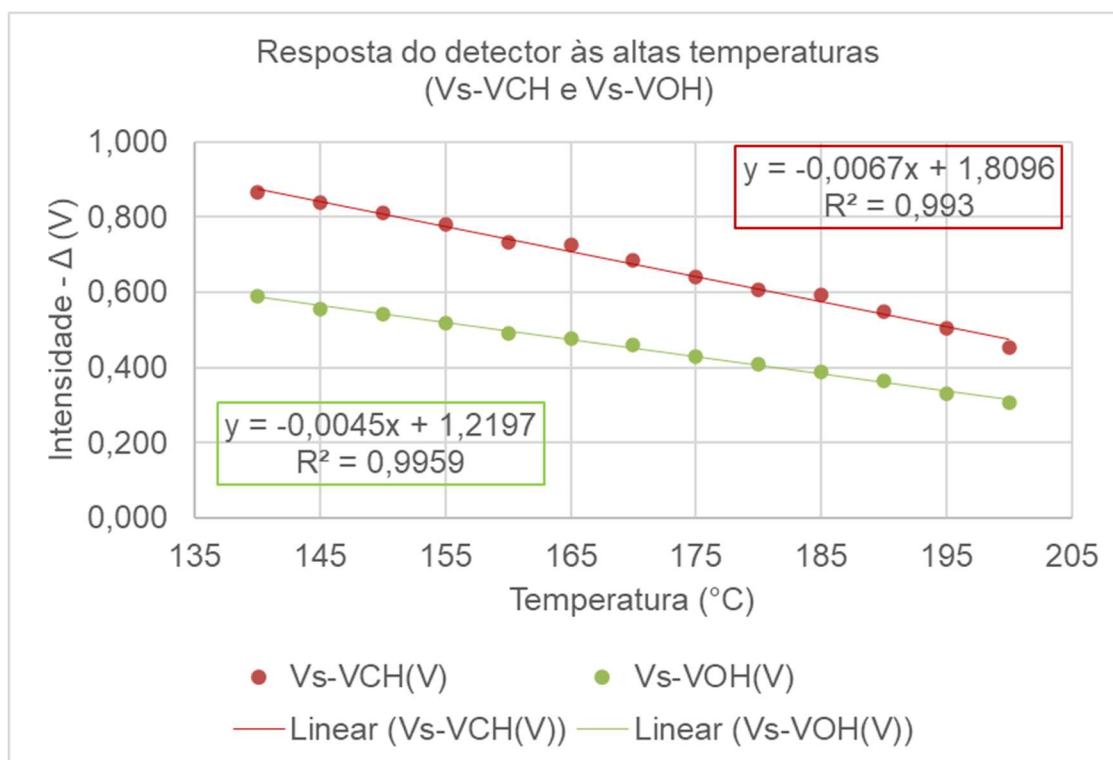


Figura 3.28 Variação da resposta do receptor NIR sob distintos valores de temperatura na matriz da extrusora.

Observa-se, através da análise do gráfico, que a diferença entre os valores de tensão elétrica máxima e mínima é relativamente pequena, sendo menor, quanto maior for a temperatura da matriz da extrusora.

A análise das respostas leva a conclusão de que não é possível comparar quantitativamente os dados adquiridos em bancada com os dados adquiridos nos testes quando do sistema instalado na matriz da extrusora, haja vista a diferença de temperatura a que os emissores e receptor NIR são submetidos durante os testes. Desta forma, o trabalho se limita a análise qualitativa dos resultados obtidos durante os ensaios em bancada e na extrusora.

Também é possível concluir que não se pode trabalhar com valores elevados de temperatura, pois o cálculo da absorvância (ou transmitância, representada em função de ΔV), leva em consideração os valores mínimos e máximos, sendo que a diferença entre eles, além de ser pequena, diminui na medida em que se eleva a temperatura da matriz. Desta forma, este ensaio

também contribuiu para avaliar a faixa de temperatura mais adequada para o processamento do polímero.

3.3.6 Validação na extrusora

O polímero (PP) utilizado na pesquisa, por ser o do tipo comercial, contém aditivos que reduzem os fenômenos de degradação durante o processo de extrusão. Desta forma, planejou-se a avaliação da degradação durante múltiplos processos de extrusão (até seis vezes), seguindo uma metodologia similar à adotada por Hamester [32] e Coaquira [30], a qual é mostrada na Figura 3.29, a seguir.

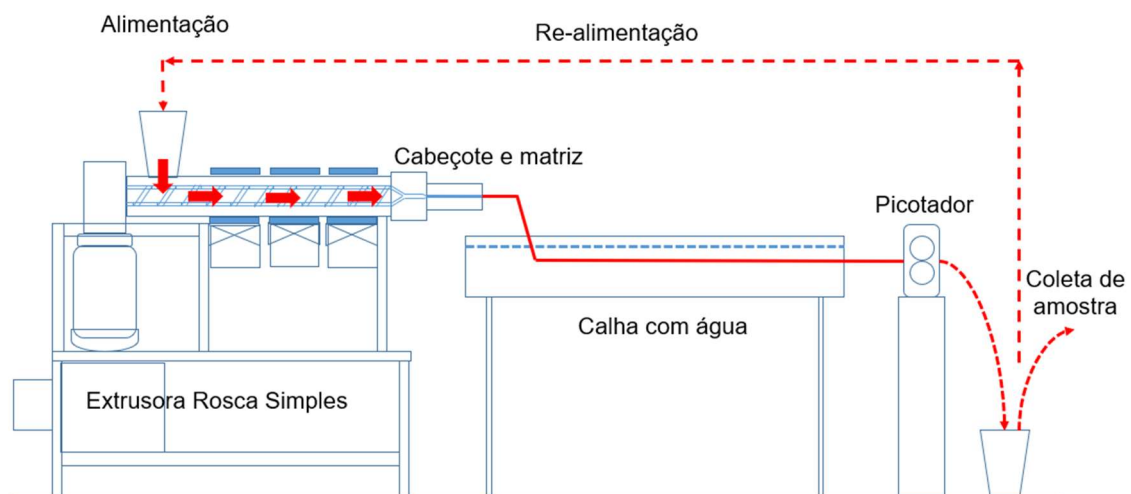


Figura 3.29 Esquema ilustrativo de reprocessamento em processos de extrusão.

Como o estudo foi conduzido no Laboratório de Processos e Tecnologia em Materiais (LATEM) da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ), a qual ainda não possui este laboratório consolidado, o processo de picotagem do PP foi feito de forma manual, não sendo utilizados o picotador e nem a calha com água mostrados na Figura 3.29.

Para o monitoramento em tempo real do processo de extrusão do polímero, foi feita a instalação do detector óptico na matriz (já instalada na extrusora), o qual segue o modelo apresentado no diagrama esquemático da Figura 3.30.

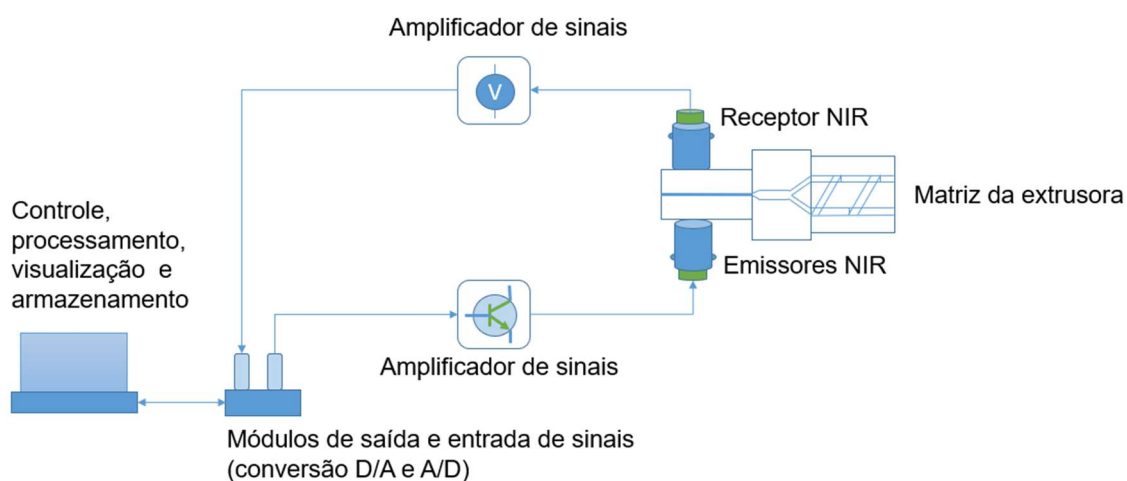


Figura 3.30 Diagrama esquemático do detector óptico instalado na matriz da extrusora.

A Figura 3.31 apresenta uma foto do detector instalado na matriz da extrusora e em funcionamento, com destaque aos principais elementos do sistema.

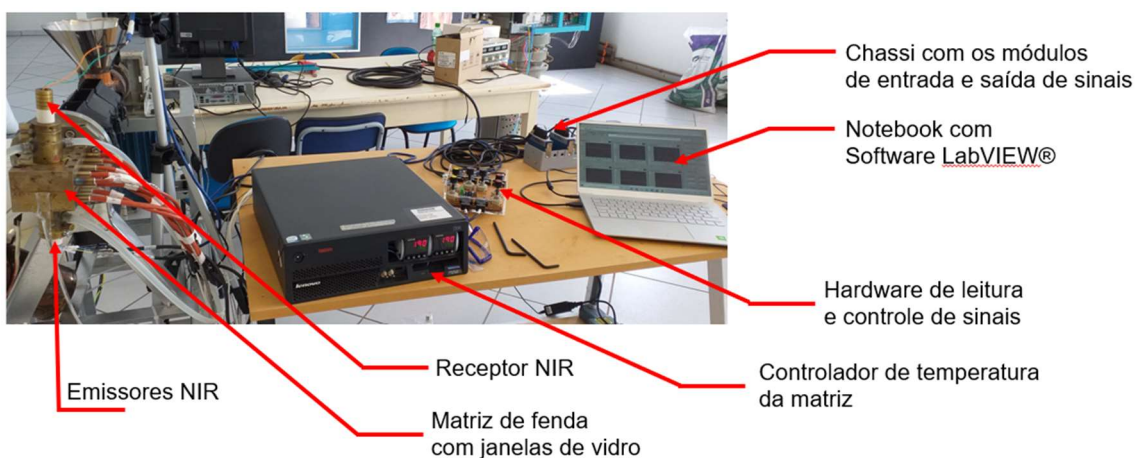


Figura 3.31 Detector instalado na matriz da extrusora e em funcionamento.

As principais condições de extrusão do polímero, adotadas neste estudo, para os estados transiente e estacionário, estão apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Principais condições de extrusão utilizadas durante os ensaios.

| Descrição | Dados |
|--|--------------|
| Temperatura ajustada no painel (zonas 1, 2 e 3) e matriz da extrusora (°C) | 190 |
| Velocidade de rotação da rosca (rpm) | 60 |
| Taxa de extrusão média (Kg/h) | 0,775 |

3.3.6.1 DTR nas regiões do NIR e do VIS

Para realização do estudo da distribuição de tempos de residência (DTR), foram feitos ensaios na faixa do infravermelho próximo (NIR) e luz visível (VIS), no estado transiente.

Para os ensaios na faixa do NIR, foi lançado um traçador no polímero sob fluxo. O traçador consiste de um pulso de PP comercial, previamente reprocessado (por um total de seis vezes) à 240 °C. O polímero de fluxo utilizado foi o PP comercial, passando pelo primeiro processo de extrusão, com temperaturas de processamento ajustadas em 190 °C. O traçador foi previamente processado, à 240 °C, para que os fenômenos de degradação pudessem ser mais perceptíveis, em função do polímero comercial conter antioxidantes que tendem a evitar este processo indesejado na indústria. A análise da transmitância foi feita à 190 °C, afim de se trabalhar em temperaturas que estejam dentro da faixa de segurança estabelecida pelo fornecedor dos emissores e receptor NIR, bem como dentro dos limites em que os sinais ainda possuam magnitude suficiente que permitam a interpretação dos dados coletados.

Nesta etapa, houve a necessidade de avaliar a quantidade mínima de massa necessária (do traçador) para que o detector conseguisse identificar os fenômenos de degradação. Para realização desta análise, foram lançados traçadores com diferentes massas (15 g, 5 g e inferiores), com o objetivo de se

chegar em um nível de magnitude de transmitância perceptível ao detector óptico desenvolvido.

Para o ensaio com luz visível, foi utilizado um emissor na faixa da luz visível (LED branco) e um receptor (*Light Dependent Resistor* - LDR) sensível à esta faixa de radiação eletromagnética. O LED utilizado é o modelo LED branco ultra brilhante, de 5 mm de diâmetro, com lente não difusa, o qual emite radiação eletromagnética na faixa entre 400 e 750 nm (25.000 e 13.333 cm^{-1}) [77]. Para tanto, fora necessário desenvolver um segundo hardware (com eletrônica similar à utilizada para os estudos no espectro NIR), apto a controlar o emissor e receptor de luz visível (VIS). O objetivo é gerar um sinal na região do VIS com magnitude e DTR similar ao sinal obtido na faixa do NIR. O sinal de referência na região do NIR foi o obtido no estado transiente, com pulsos de PP multiprocessados por uma quantidade de 6 (seis) vezes, e com massa de 15 g.

Para a realização deste ensaio na região do VIS, foi preparado um concentrado (masterbatch) de PP/PS, para posterior utilização como traçador, durante os ensaios no estado transiente. O concentrado foi preparado, realizando-se a mistura em extrusora, processando-o por 2 (duas) vezes, à uma temperatura de 210°C , para garantir a homogeneidade da blenda. As medidas foram feitas mantendo-se as mesmas condições de extrusão utilizadas na região do NIR, sendo utilizado como traçador, a blenda PP/PS. Para encontrar a proporção adequada de massa da blenda, várias concentrações foram testadas.

3.3.6.2 Validação com blenda PP/PVAI

Para esta etapa de validação, realizada no estado transiente e na faixa do NIR, foi utilizado o PP como polímero de fluxo e uma blenda PP/PVAI (traçador) como polímero de segunda fase. O PVAI foi o polímero escolhido para a blenda, pois contém uma hidroxila (OH) em seu mero. O objetivo é verificar a variação da transmitância medida pelo detector óptico quando do lançamento do traçador no fluxo de PP.

A blenda foi preparada utilizando-se de um PP previamente processado à 190 °C, com o objetivo de se ter um material com o mesmo formato físico utilizado nas validações anteriores. Diferentes formatos do polímero, quando inseridos no funil de alimentação da extrusora, podem ocasionar diferenças na taxa de alimentação e, por fim, influenciar nas medidas que estão sendo realizadas na matriz da extrusora. O traçador foi preparado com uma proporção de 0.3g de PVAI para cada 14.7g de PP, perfazendo um total de 15 g. Esta relação de massas foi utilizada para que a magnitude do sinal coletado fosse equivalente à magnitude do sinal quando do lançamento do traçador de 15 g de PP reprocessado por uma quantidade de 6 (seis) vezes. A relação ideal foi encontrada, testando-se diferentes concentrações dos polímeros utilizados. A blenda PP/PVAI foi preparada, tamboreando-se os polímeros em copo plástico, para proporcionar uma mistura homogênea da blenda. Uma melhor mistura pode ser feita, processando-se a blenda em extrusora.

A temperatura escolhida para o processamento foi mantida em 190 °C. As demais condições de processamento também foram as mesmas utilizadas nas validações descritas anteriormente. As temperaturas de fusão do PP e PVAI ficam em torno de 165 e 200 °C, respectivamente. A diferença de 10 °C, entre o ponto de fusão do PVAI (200 °C) e a temperatura de processamento (190 °C) pode ser compensada pelo aumento de temperatura causado pelo cisalhamento do polímero com as paredes do barril da extrusora.

3.3.7 Monitoramento *in-line* na extrusora

Após as etapas de validação para comprovação do funcionamento do detector óptico, o mesmo foi utilizado para monitoramento *in-line* da degradação termomecânica do PP durante o processo de extrusão. Os estudos foram realizados nos estados transiente e estacionário, mantidas as mesmas condições de extrusão estabelecidas para a etapa de validação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da validação em bancada

4.1.1 Ensaio com líquidos orgânicos

Os ensaios em bancada (cujos resultados estão apresentados de forma normalizada) foram realizados com o objetivo de detectar a carbonila, hidroxila e ligação CH presentes nos líquidos orgânicos sob análise. O primeiro ensaio realizado refere-se às leituras para cada líquido orgânico em sua forma pura, conforme fornecido pelo fabricante. Foram feitas 5 (cinco) leituras de cada composto orgânico, com o gráfico sendo construído com o valor médio das leituras realizadas. Para as análises ora apresentadas, o tetracloreto de carbono foi utilizado como uma referência, haja vista que o mesmo não possui as ligações químicas CH, C=O e nem OH. Os resultados são apresentados nos gráficos das Figuras 4.1 e 4.2.

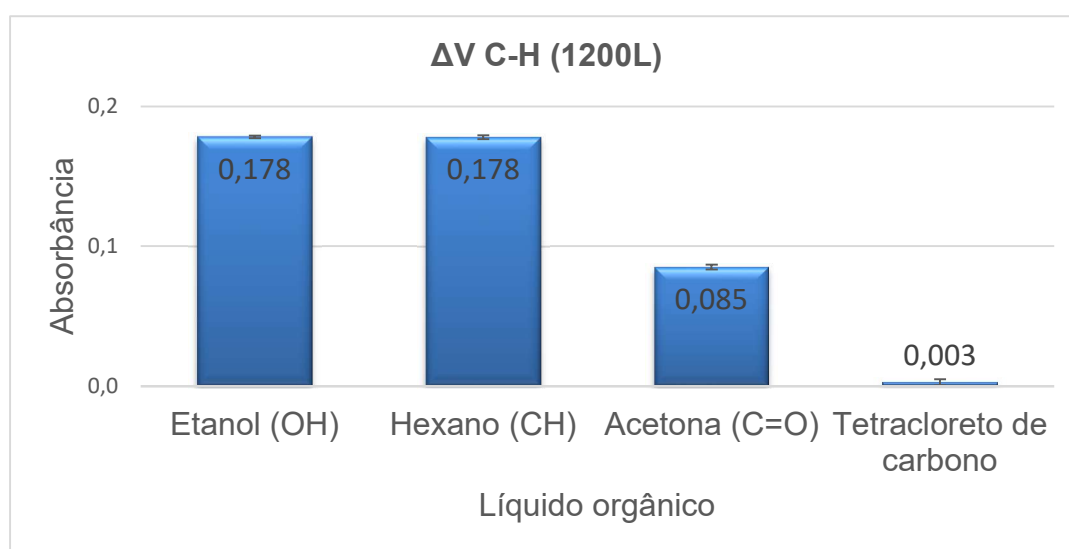


Figura 4.1 Absorbância da ligação CH, com utilização do LED1200L, referenciada ao tetracloreto de carbono.

Observa-se, pelo resultado da Figura 4.1, que o conjunto emissor (LED1200L) e receptor (FDPS3x3) detecta a presença da ligação CH presente nas substâncias, haja vista que a absorbância dos líquidos orgânicos que possuem a ligação CH (100% hexano, 100% etanol e 100% acetona) é maior

que a absorbância quando do ensaio com líquido orgânico que não possui a ligação CH (tetracloreto de carbono). A análise da absorbância da ligação CH foi feita na segunda harmônica (8.700 cm^{-1}) da frequência de vibração fundamental, localizada na região do NIR.

O gráfico da Figura 4.2 apresenta a absorbância da ligação OH referenciada ao tetracloreto de carbono.

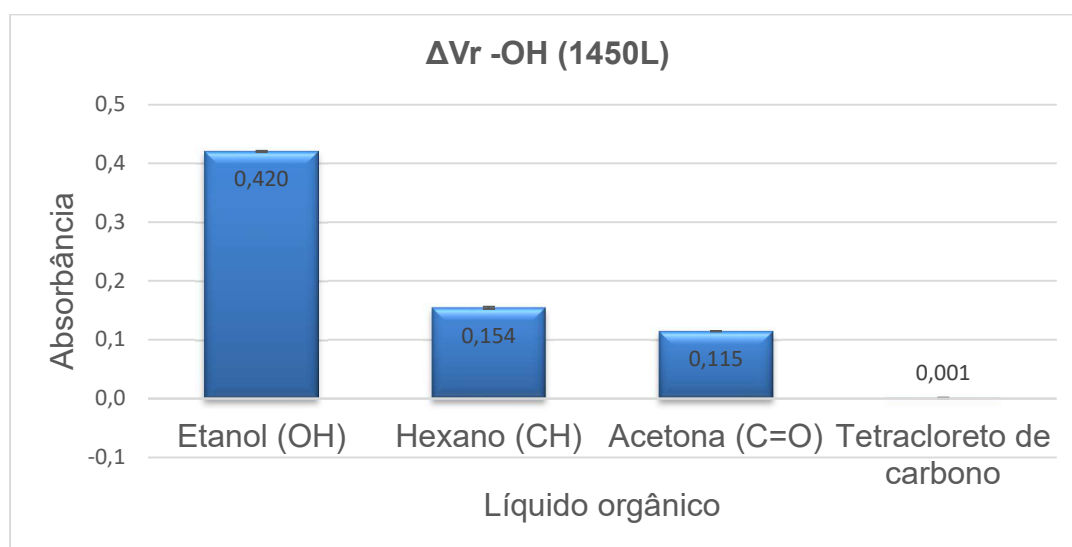


Figura 4.2 Absorbância da ligação OH, com utilização do LED1450L, referenciada ao tetracloreto de carbono.

A análise dos resultados do gráfico da Figura 4.2 leva a conclusão de que o conjunto emissor-receptor (LED1450L-FDPS3x3) trabalha da seguinte forma:

- Ligação C=O (carbonila) e Ligação CH: o sistema não foi capaz de determinar a presença de carbonila, haja vista que o sinal detectado com 100% de acetona, possui uma absorbância até um pouco menor do que a absorbância quando do ensaio com 100% de hexano. Não foi possível detectar a presença de carbonila, muito provavelmente, porque a região avaliada se encontra na terceira harmônica (6.860 cm^{-1}) da frequência fundamental (1.715 cm^{-1}), sendo a intensidade significativamente reduzida a ponto de o sistema não conseguir detectá-la. Outrossim, o conjunto emissor-receptor, detectou, embora de forma

modesta, a presença de CH. Isso pode ser explicado pelo fato de que o LED1450L possui um espectro em uma faixa um tanto quanto larga, que pode abranger o valor da primeira harmônica da frequência de vibração da ligação CH.

- b) Ligação OH (hidroxila): o sistema detectou a presença de hidroxila, quando dos testes com etanol. A detecção da ligação OH foi realizada na região de primeira harmônica (7.000 cm^{-1}) da frequência fundamental (3.500 cm^{-1}).

Na sequência, foram realizados ensaios com as soluções formuladas, em que ocorre uma variação da concentração molar na solução. Através da leitura dos pontos lidos e inseridos no gráfico, com auxílio do detector óptico desenvolvido, foi possível gerar um gráfico com uma linha de tendência em uma escala linear, obtendo-se uma equação, a qual relaciona valores de concentração molar versus absorvância, bem como a determinação do R^2 . O coeficiente de determinação (R^2), expressa a quantidade da variância dos dados, sendo melhor, quanto mais próximo de 1 (um) for o seu valor.

O primeiro resultado apresentado refere-se à solução de tetracloreto de carbono e hexano. O gráfico da Figura 4.3 mostra a equação e o R^2 encontrados, quando da utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

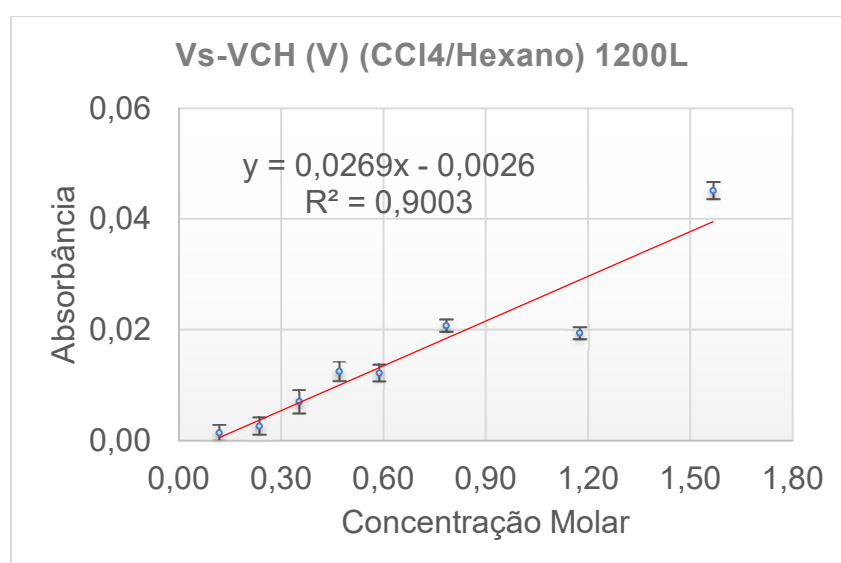


Figura 4.3 Absorbância da ligação CH da solução de tetracloreto de carbono e hexano, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

Observa-se uma maior absorbância da ligação CH na medida em que ocorre aumento da concentração molar, ou seja, na medida que se adiciona hexano ao tetracloreto de carbono. Este resultado é o esperado, já que o tetracloreto de carbono possui apenas ligações CCl, sendo que à medida que se aumenta a concentração, incrementa-se a quantidade de ligações CH presentes na solução.

A Figura 4.4 apresenta o resultado com a solução de tetracloreto de carbono e etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

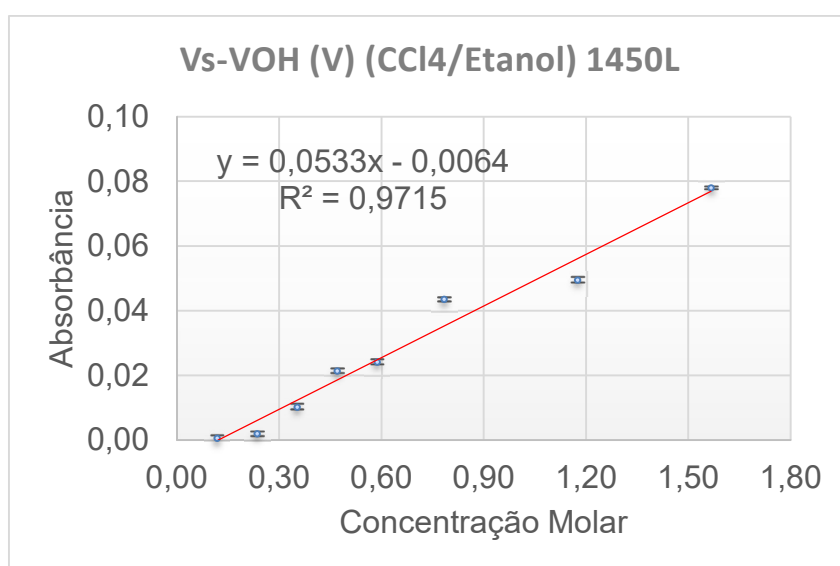


Figura 4.4 Absorbância da ligação OH da solução de tetracloreto de carbono e etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

Observa-se, através da análise da curva apresentada no gráfico da Figura 4.4 que, na medida em que ocorre um aumento na concentração molar, há um aumento na absorção pela ligação OH presente no etanol.

A curva de tendência da absorbância versus concentração molar, da solução de hexano com etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3 é mostrada na Figura 4.5.

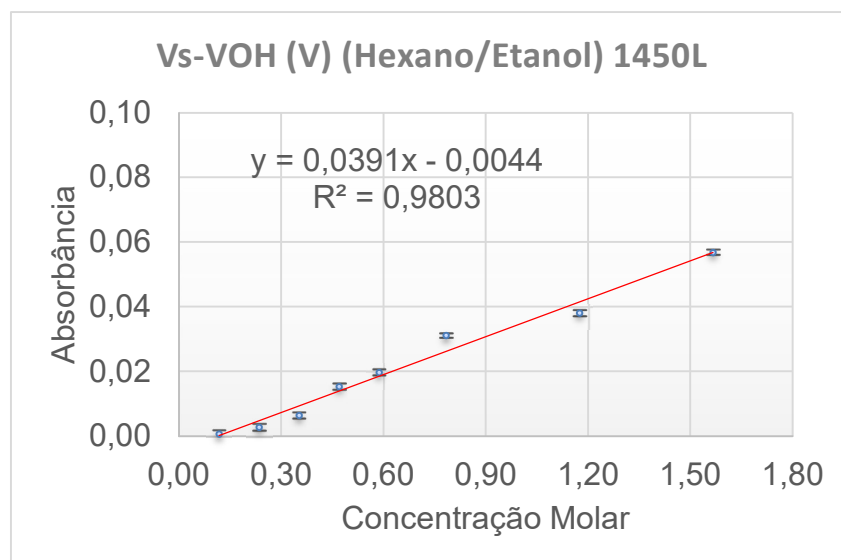


Figura 4.5 Absorbância da ligação OH da solução de hexano e etanol, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

O resultado demonstra um aumento da absorbância na medida em que há aumento da concentração molar, ou seja, com o aumento da adição de etanol na solução. Esta resposta também era esperada, de acordo com a teoria estudada, uma vez que, quanto maior a presença de etanol, maior é a presença da ligação OH na solução.

Outro ensaio realizado foi a análise da absorbância para a solução de hexano com acetona. O objetivo é verificar a absorbância da ligação C=O na medida em que se aumenta a concentração molar na solução. O resultado do experimento é mostrado no gráfico da Figura 4.6.

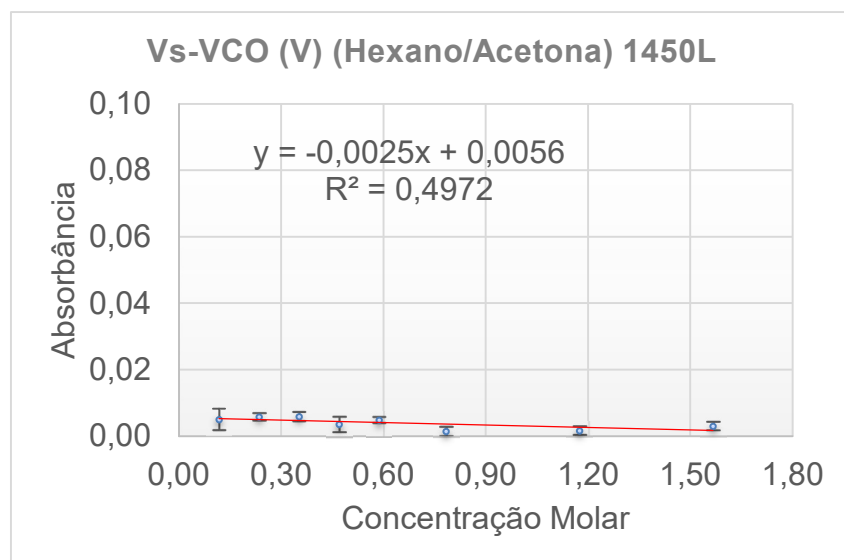


Figura 4.6 Resultado da leitura da solução de hexano e acetona, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

De acordo com o objetivo inicial, era esperado que, quanto maior a concentração de acetona na solução, maior seria a absorção lida pelo detector óptico. Era esperado que a terceira harmônica de vibração da frequência fundamental da ligação C=O (carbonila) absorvesse a radiação infravermelha emitida pelo emissor NIR (LED1450L). Entretanto, os resultados mostram o contrário, ou seja, quanto maior a concentração molar, menor a absorbância. A conclusão é de que o sistema não consegue detectar a presença de carbonila na solução. Como o gráfico possui inclinação negativa, na medida em que se aumenta a concentração de acetona na solução (para um mesmo volume total de acetona mais hexano), chega-se à conclusão de que o conjunto emissor-receptor (LED1450L-FDPS3x3) detecta, embora de forma modesta, a presença de CH. Na medida em que se aumenta a concentração de acetona na concentração, ocorre um aumento das ligações C=O e redução na presença das ligações CH. Esta conclusão corrobora com os resultados quando da análise dos dados obtidos com líquidos orgânicos puros.

Os resultados completos obtidos com todas as soluções planejadas se encontram no Apêndice C, e foram utilizados para validação do detector óptico desenvolvido.

4.1.2 Ensaios com filmes poliméricos

Os resultados com filmes poliméricos estão apresentados de duas formas: a) absorvância versus número de processamentos, para diferentes quantidades de filmes poliméricos e; b) absorvância versus quantidade (espessura) de filmes, para diferentes ciclos de processamento.

A Figura 4.7 mostra os resultados de absorvância em função do número de processamentos, para 15 (quinze) filmes poliméricos, obtidos através da utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3. Os dados completos dos ensaios se encontram no Apêndice D.

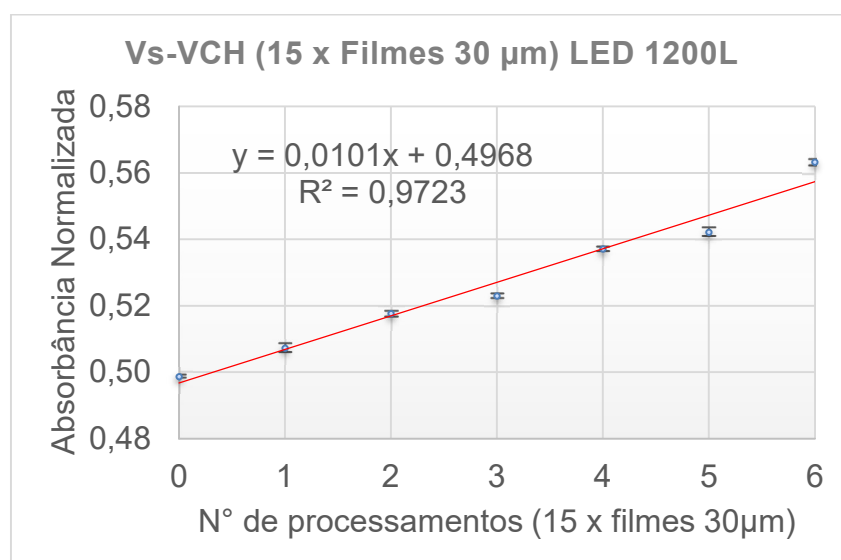


Figura 4.7 Absorvância de 15 (quinze) filmes poliméricos de PP (30µm de espessura), em função do número de processamentos, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 4.7, os quais foram obtidos com a utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3 (este conjunto foi escolhido para detecção da ligação CH), observa-se um incremento da absorvância, em função do aumento do número de processamentos (extrusões).

De acordo com De Paoli [2], durante o processo de extrusão do PP, devido as altas taxas de cisalhamento e altas temperaturas, há redução de

massa molar das cadeias poliméricas, o que indica rompimento de ligações C-C, formando radicais livres (molécula com um elétron não compartilhado). Para evitar a propagação do processo de degradação termomecânica, antioxidantes são adicionados ao polímero. Os antioxidantes, a exemplo das aminas aromáticas, são doadores de hidrogênio, os quais previnem a abstração do hidrogênio da cadeia polimérica [1].

Alassali [78] realizou uma pesquisa com o objetivo de criar modelos para previsão de degradação durante o envelhecimento de plásticos, sendo um deles o PP. Os materiais poliméricos foram envelhecidos em estufas, à diferentes temperaturas e tempos de ensaio. A análise do envelhecimento foi realizada através da verificação de mudanças no espectro na região do NIR. No caso específico do PP, na medida em que ocorria aumento no tempo e na temperatura de ensaio, houve um incremento nos picos de absorvância nas regiões situadas em torno de 8.300, 5.795, 5.900 e 5.486 cm^{-1} . A pesquisadora descreve, no artigo, que esse incremento poderia ser explicado devido a energias mais altas obtidas de CH_3 (primeiro e segundo sobretom) e CH_2 (primeiro e segundo sobretom) devido à ruptura da cadeia, resultando em cadeias menores com mais grupos metil e metileno.

De acordo com De Paoli [2], há diferença de energia na ligação CH, dependendo de o hidrogênio estar ligado à um carbono primário, secundário ou terciário. Em cadeias poliméricas, de forma genérica, os átomos de carbono estão ligados a outros dois átomos de carbono, através de ligações covalentes, sendo chamados de carbonos secundários. Já nas extremidades, o átomo de carbono está ligado à apenas um outro átomo de carbono, sendo chamado de carbono primário. Já em casos em que o carbono está ligado a outros três átomos de carbono, ele passa a ser chamado de carbono terciário. A energia da ligação C-H é de: a) 425 kJ/mol, para o carbono primário; b) 411 kJ/mol, para o carbono secundário; 404 kJ/mol, para o carbono terciário.

Assim, o aumento da absorvância na região de vibração da ligação CH (segundo sobretom), pode estar relacionado com o aumento das ligações CH_2 e/ou CH_3 localizadas nas pontas das cadeias poliméricas (em virtude da redução de massa molar) ou em produtos inertes (a exemplo das cetonas).

A Figura 4.8 mostra os resultados de absorvância em função do número de processamentos, para 15 (quinze) filmes poliméricos, obtidos através da utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3. Os dados completos dos ensaios se encontram no Apêndice D.

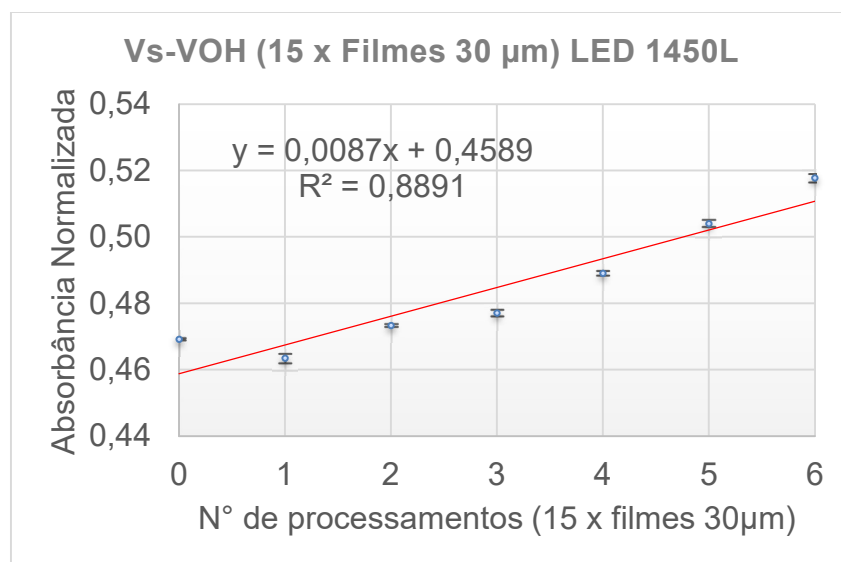


Figura 4.8 Absorvância normalizada para 15 (quinze) filmes poliméricos de PP (30μm de espessura), em função do número de processamentos, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

Observa-se, pela análise das curvas apresentadas nos gráficos, que a absorvância é tão maior, quanto maior é o número de processamentos do polímero, devido ao incremento de ligações OH surgidas em função dos fenômenos de degradação termomecânica. O surgimento de ligações OH (hidroxila), em função dos fenômenos de degradação, alteram o espectro de absorção eletromagnética (para maior), quando observado na caracterização via FTIR. Estudos destes fenômenos são apresentados por pesquisadores como Bertin [79] e Achimsky [80]. Desta forma, é possível verificar que o detector óptico consegue detectar o aumento gradual da degradação em função do aumento do número de processos de extrusão, em bancada. Entretanto, a degradação detectada não está diretamente ligada a formação de carbonila (C=O), e sim de hidroxila (OH) presente nos hidroperóxidos, que é um dos produtos da degradação.

Além desta análise, os dados coletados foram utilizados para verificar se a resposta do detector desenvolvido estava apresentando resultados em conformidade com a teoria da Lei de Beer-Lambert. Os resultados de incremento de absorbância versus número de filmes, para 6 (seis) ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3, estão apresentados no gráfico da Figura 4.9. Os resultados completos se encontram no Apêndice E.

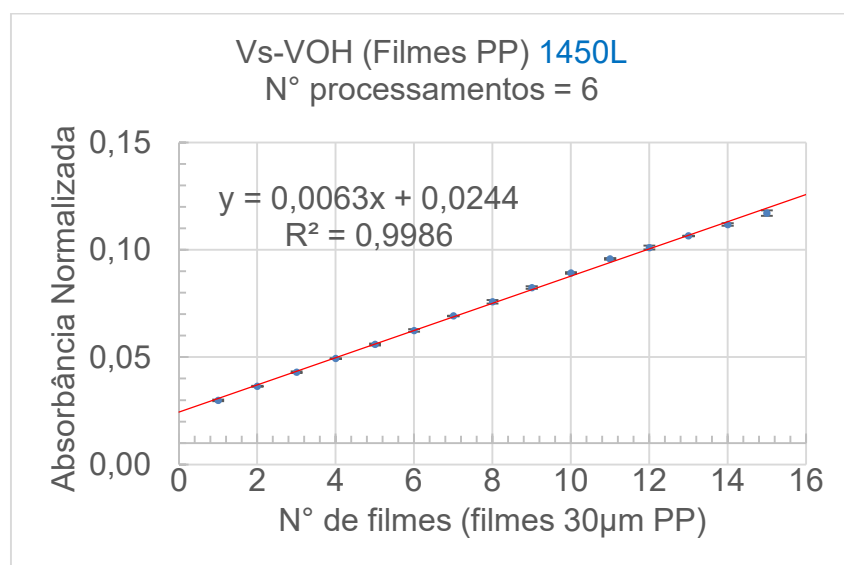


Figura 4.9 Absorbância normalizada em função do número de filmes (espessura de 30µm) poliméricos de PP, processados por 6 ciclos de extrusão, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

Os resultados mostram o aumento da absorbância em função do incremento do número de filmes. Os dados também foram apresentados na forma de transmitância versus número de filmes (Figura 4.10), afim de verificar a conformidade com a relação de Beer-Lambert apresentada na Equação 4.1 [81].

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\tau h} \quad (4.1)$$

sendo: T a transmitância; I_0 a intensidade de luz incidente; I a intensidade de luz transmitida; h a espessura da amostra e; τ o coeficiente de absorção (que pode incluir, além da absorção, o espalhamento).

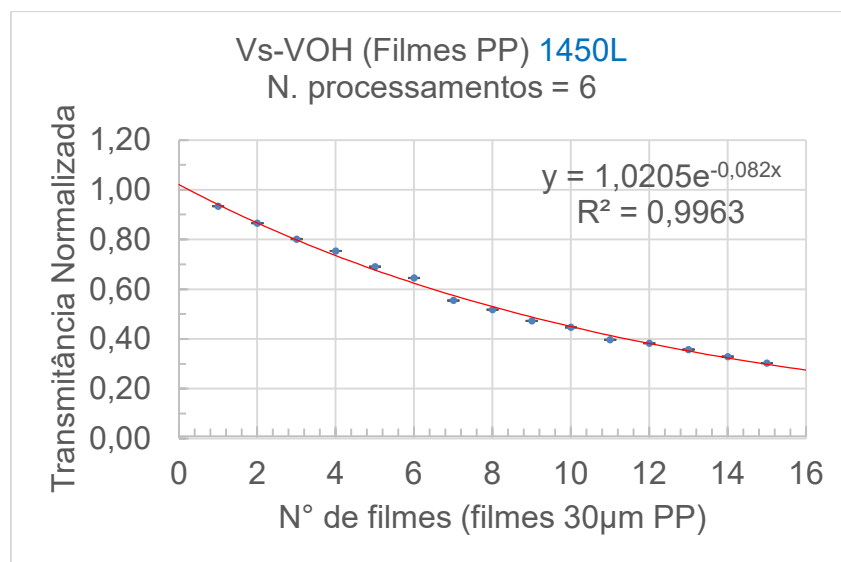


Figura 4.10 Transmitância normalizada em função do número de filmes (espessura de 30µm) poliméricos de PP, processados por 6 ciclos de extrusão, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

Através da análise das curvas obtidas, observa-se que a transmitância decresce de forma exponencial, na medida em que se aumenta a espessura (caminho óptico) de uma amostra (neste estudo, expresso pelo incremento do número de filmes), o que está em acordo com a teoria apresentada [81].

Em complemento aos ensaios supracitados, fora realizado um comparativo da magnitude de absorbância entre filmes poliméricos de PP, multiprocessados (por seis vezes) em diferentes temperaturas (190 e 240 °C). O resultado é apresentado na Figura 4.11.

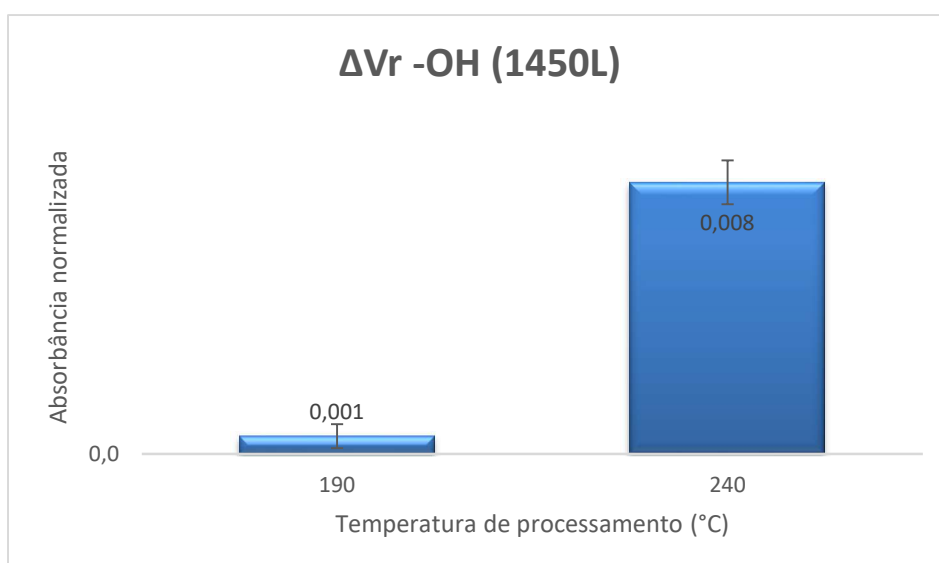


Figura 4.11 Absorbância de filmes de PP multiprocessados a diferentes temperaturas, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

Observa-se que a absorbância é maior para o filme de PP multiprocessado à 240 °C, quando comparado ao multiprocessado à 190 °C, em função do maior nível de degradação ocorrido durante os processos de extrusão.

Estes resultados indicam o adequado funcionamento do detector óptico desenvolvido, o qual é utilizado para realização do monitoramento em tempo real do processo de extrusão.

4.2 Resultados da validação na extrusora

4.2.1 DTR na região do NIR

As curvas de transmitância em função do tempo, com massas do traçador de 5 e 15 g, são apresentadas na Figura 4.12. O instante de início da leitura foi exatamente (ou muito próximo) o mesmo instante de lançamento do traçador na rosca da extrusora.

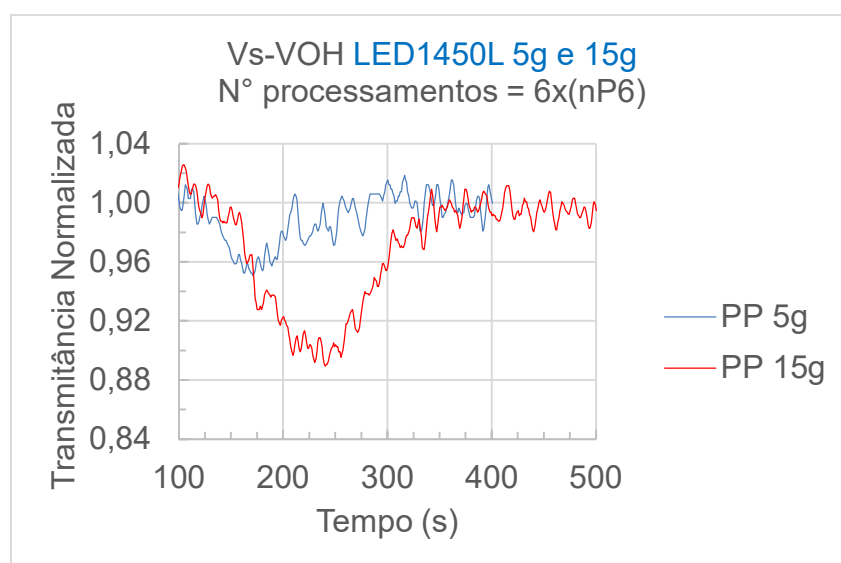


Figura 4.12 Transmitância normalizada, na região do NIR, para pulsos de PP com massas de 5 e 15 g, reprocessados por 6 (seis) vezes, para validação no estado transiente, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

A massa encontrada, julgada mais adequada ao estudo e utilizada para as medidas do DTR, foi de 15 g. Um traçador com massa inferior à 15 g dificulta a análise dos dados obtidos pelo detector óptico, devido às baixas magnitudes dos sinais coletados. Massas maiores que 15 g propiciam magnitudes de sinais maiores, porém já se aproximam dos sinais obtidos no estado estacionário. Comparativamente, a magnitude de transmitância do traçador com massa de 15 g é menor quando comparada com a magnitude de sinal obtida com a utilização do traçador com massa de 5 g. Esta diferença é observada quando o traçador passa pelo detector óptico instalado na matriz da extrusora, nos tempos de 170 e 230 s, aproximadamente, para as massas de 5 e 15 g, respectivamente. Nos demais pontos (tempos iniciais e finais), os sinais possuem magnitude similares, os quais foram normalizadas em torno de 1 (um). Este resultado indica maior absorção quanto maior a massa do traçador. Este resultado era o esperado, uma vez que, quanto maior a quantidade de material reprocessado utilizado como traçador, maior é a quantidade de produtos de degradação presentes, reduzindo a transmitância da radiação eletromagnética através do polímero sob fluxo. Em realizando-se a análise em relação ao eixo do tempo, verifica-se que ocorre um deslocamento, da mínima

transmitância, para a direita do gráfico, quanto maior a massa do traçador, indicando um maior tempo de residência do traçador na extrusora. Observa-se também que existem ruídos no sinal coletado que, embora tenham sido minimizados com técnicas de projetos de filtros no hardware e software, ainda possuem uma certa interferência nos sinais coletados.

4.2.2 DTR na região do VIS

A Figura 4.13 mostra a resposta do detector óptico para 3 (três) diferentes proporções de massa PP/PS.

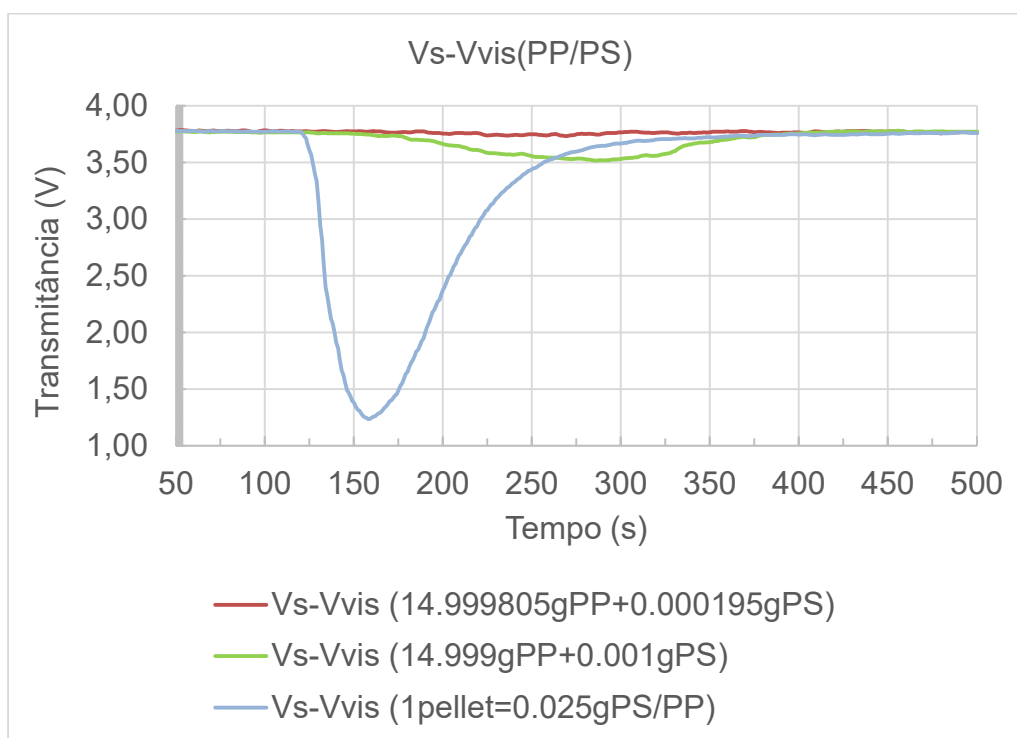


Figura 4.13 Análise da DTR para diferentes proporções de massa do traçador (blenda PP/PS) na região do visível.

A curva de maior amplitude negativa, apresentada na Figura 4.13, é referente ao lançamento de um pellet de PS, com massa de 0,025 g. Este foi o ponto inicial para a realização dos ensaios. O sinal obtido possui magnitude bem superior ao desejado. Desta forma, houve a necessidade de redução da

magnitude, através de novos ensaios com diferentes proporções de massa PP/PS, cujos resultados estão apresentados nas demais curvas do referido gráfico. Em relação à escala de tempo, a curva que apresenta maior amplitude negativa possui um pico em um tempo menor (em torno de 155 s) quando comparado às demais, pois o ensaio foi feito com utilização de um traçador com massa de 0,025 g (pellet de PS), enquanto que as demais curvas foram obtidas com traçador com massas de 15 g (blenda PP/PS). Quanto maior a massa, maior é o tempo de residência na extrusora. Pinheiro [29] realizou um estudo de distribuição de tempos de residência e afirma que os tempos podem variar em função da massa do traçador.

A relação de massa que proporcionou um nível de magnitude e distribuição de tempos de residência (DTR) no VIS, similar ao obtido na faixa do NIR, foi de 0,000195 g de PS para 14,999805 g de PP (massa total de 15 g). Observa-se assim, uma grande sensibilidade do detector óptico na região do VIS, com utilização da blenda PP/PS. A Figura 4.14 apresenta apenas o gráfico da proporção encontrada (0,000195gPS/14,999805gPP) na região do VIS que apresenta resultados similares aos encontrados na região do NIR (PP processado por seis vezes, com massa de 15 g).

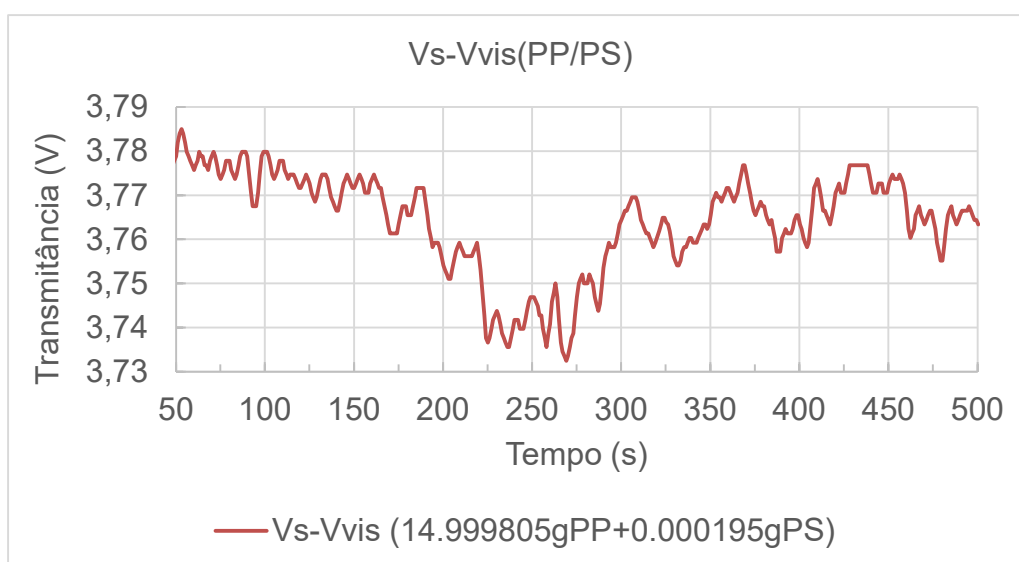


Figura 4.14 Sinal obtido na região do VIS, para blenda PP/PS com proporção de massa 0,000195gPS/14,999805gPP.

4.2.3 DTR na região do NIR versus VIS

Esta etapa da pesquisa consiste na sobreposição das curvas de transmitância na região do NIR versus VIS. O objetivo é a verificação, tanto em termos de magnitude do sinal, quanto na distribuição de tempos de residência (DTR). O sinal de referência, na faixa do NIR, é o de transmitância, para um traçador de PP reprocessado por 6 (seis) vezes, à temperatura de 240 °C, e com massa de 15 g. Importante salientar que há uma diferença de fenômenos quando da interação da radiação eletromagnética com o polímero, entre os casos estudados (NIR e VIS). Quando da interação da radiação eletromagnética na faixa do NIR, o efeito predominante é o da absorção (devido ao meio ser homogêneo (PP)), enquanto que na região do VIS, o fenômeno predominante é o de espalhamento da luz (devido ao meio ser heterogêneo (PP/PS), com diferentes índices de refração).

Os sinais coletados na faixa do NIR e VIS se encontram apresentados na Figura 4.15 de forma sobreposta.

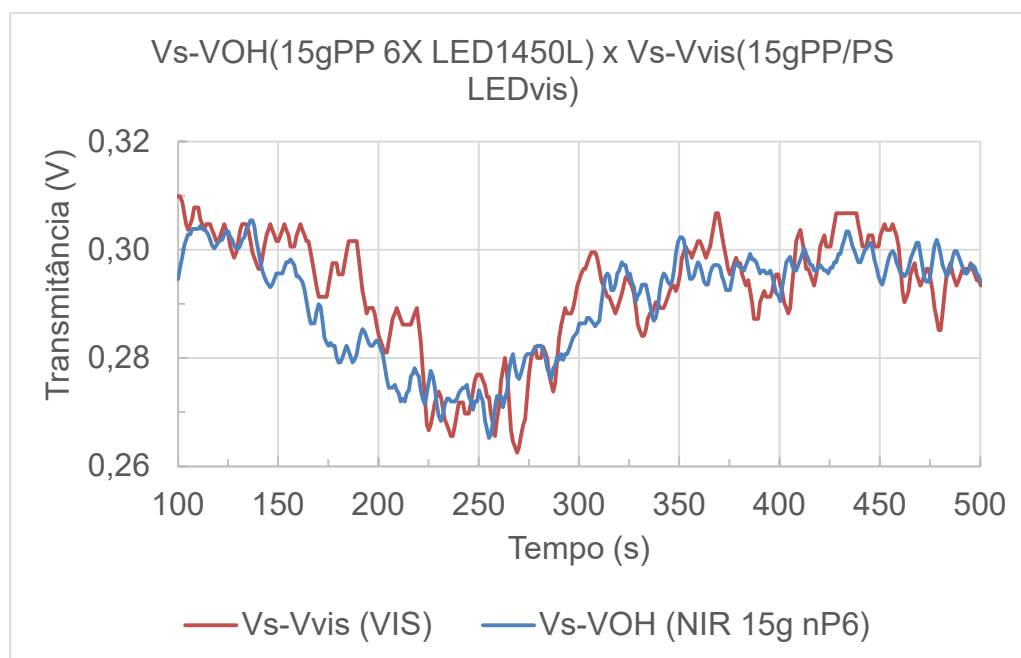


Figura 4.15 DTR nas faixas do NIR e VIS.

Para a avaliação da DTR do polímero na extrusora, durante o processamento, deve-se levar em consideração os seguintes tempos para análise:

- a) instante inicial de lançamento do pulso na matriz da extrusora ($t_0 = 0$ s);
- b) instante em que o traçador começa a passar pelo detector óptico ($t_i = 150$ s, aproximadamente);
- c) ponto de mínima transmitância (ou máxima absorbância) quando da passagem do traçador pelo detector óptico ($t_{\text{máx}} = 250$ s, aproximadamente);
- d) tempo de residência do traçador na extrusora ($t_n = 325$ s, aproximadamente).

Observa-se que a magnitude do sinal coletado, bem como a DTR para as regiões do NIR e VIS são semelhantes. Esta análise de superposição de curvas, nas regiões do NIR e VIS, foi realizada para facilitar a comparação de parâmetros importantes no processo (magnitude e DTR), e contribui para a validação do detector óptico desenvolvido.

Cabe salientar que fora observado, durante os experimentos, uma pequena flutuação da linha de base, ao longo do tempo. Esta flutuação da linha de base foi provocada pela instabilidade térmica da matriz, ou ainda por variações na alimentação da extrusora, já que a extrusora utilizada nos experimentos não continha um controle automático de alimentação.

4.2.4 Ensaios com blenda polimérica PP/PVAI

O resultado obtido no ensaio com a blenda PP/PVAI é apresentado na Figura 4.16.

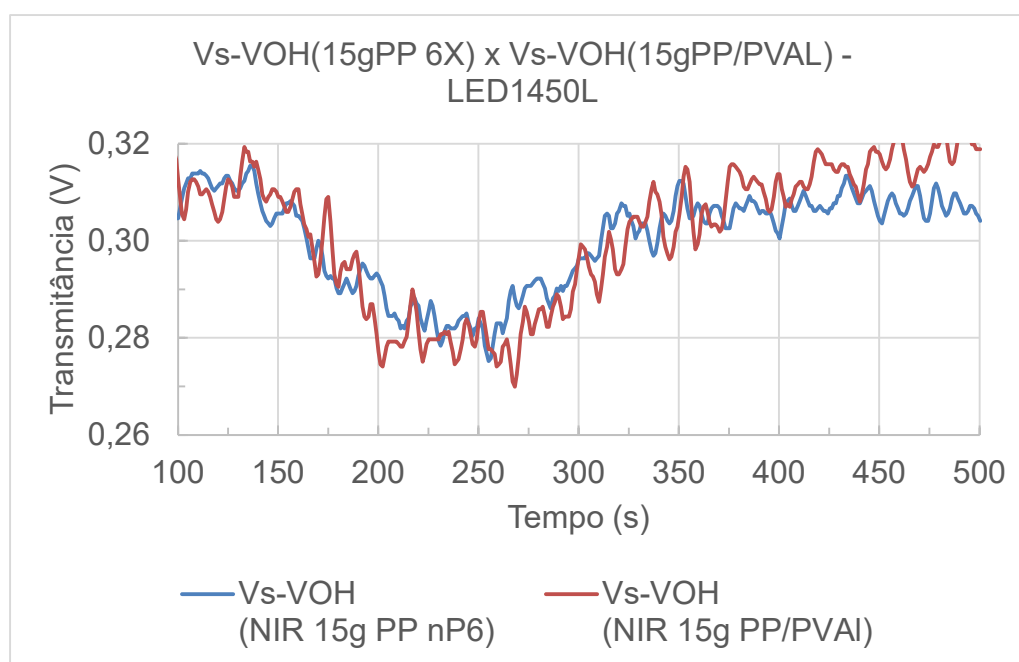


Figura 4.16 Transmitância em função do tempo obtida durante a validação com blenda PP/PVAI, utilizando o conjunto LED1450L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.16 apresenta, além da transmitância com a blenda PP/PVAI, um comparativo com a transmitância obtida quando do ensaio com PP reprocessado por 6 (seis) vezes. Ambos os sinais foram feitos com massa de 15 g e nas mesmas condições de processamento. A magnitude do sinal, bem como a DTR são similares, proporcionando informações adicionais para validação do detector óptico desenvolvido.

4.3 Resultados do monitoramento *in-line* na extrusora

4.3.1 Monitoramento da transmitância do PP no estado transiente

Para os ensaios no estado transiente, a curva de referência (nP0), que serve como linha de base, foi obtida processando-se o PP à uma temperatura de 190 °C. As demais curvas foram obtidas utilizando-se do PP como polímero de fluxo (com temperatura de processamento de 190 °C), porém lançando-se um traçador de PP previamente multiprocessado à 240 °C, por uma quantidade de até 6 (seis) vezes. Foram feitos ensaios com traçadores de PP com massas

de 5, 10, 15 e 20 g. Para efeito de testes preliminares, foram lançados traçadores com massas inferiores a 5 g. Neste caso, os sinais coletados pelo detector óptico eram muito pequenos, pouco perceptíveis para serem identificados pelo sistema desenvolvido. As demais condições de processo foram as mesmas utilizadas durante a etapa de validação do detector óptico na extrusora.

A Figura 4.17 apresenta a transmitância, na região do NIR, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

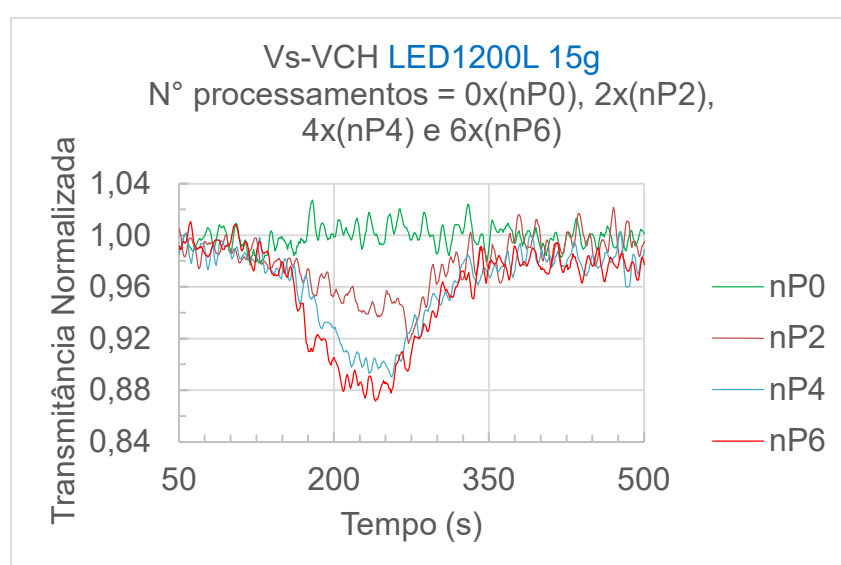


Figura 4.17 Transmitância no estado transiente, para traçadores de PP com massa de 15 g, em função do tempo, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.17 apresenta as curvas de transmitância obtidas com o lançamento de traçadores de PP com massas de 15 g, para uma quantidade de reprocessamentos de 0 (zero) vezes (nP0), 2 (duas) vezes (nP2), 4 (quatro) vezes (nP4) e 6 (seis) vezes (nP6), à uma temperatura de 240 °C. Observa-se que, na medida em que ocorre um aumento no número de processamentos, há uma redução na transmitância (aumento na absorbância) identificada pelo detector óptico desenvolvido.

A Figura 4.18 apresenta os mesmos resultados, porém contém todos os ciclos de processamento e apenas o ponto de mínima transmitância de cada pulso.

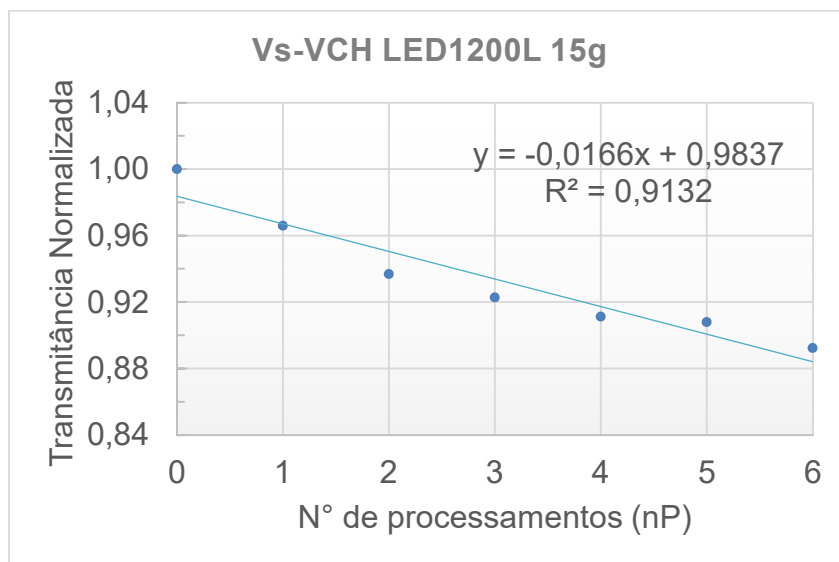


Figura 4.18 Transmitância no estado transiente, para traçador de PP com massa de 15 g, em função do número de ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

O aumento da absorbância da radiação eletromagnética pela ligação CH, na região do NIR (2ª harmônica), em função do aumento gradual da degradação termomecânica surgida devido aos vários ciclos de processamento por extrusão, está em consonância com os resultados obtidos por Alassali [78].

A Figura 4.19 apresenta a magnitude do sinal na região do NIR, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

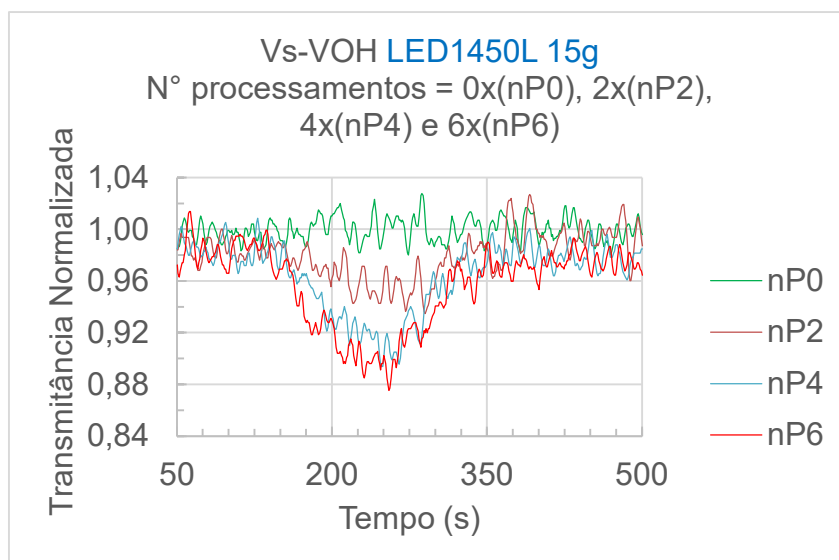


Figura 4.19 Transmissão no estado transiente, para traçadores de PP com massa de 15 g, em função do tempo, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

Através da análise das curvas contidas no gráfico da Figura 4.19, observa-se uma redução da transmitância (aumento da absorbância) no momento em que o traçador de PP passa entre os emissores e receptor NIR. A menor transmitância, com pico em torno de 250 s, é em virtude do aumento da absorbância das ligações OH presentes nos hidroperóxidos, que é um dos produtos da degradação termomecânica do PP multiprocessado. Quanto maior o número de processamentos, maior é a absorbância identificada pelo detector óptico desenvolvido.

A Figura 4.20 apresenta os mesmos resultados, porém contém todos os ciclos de processamento e apenas o ponto de mínima de transmitância de cada pulso.

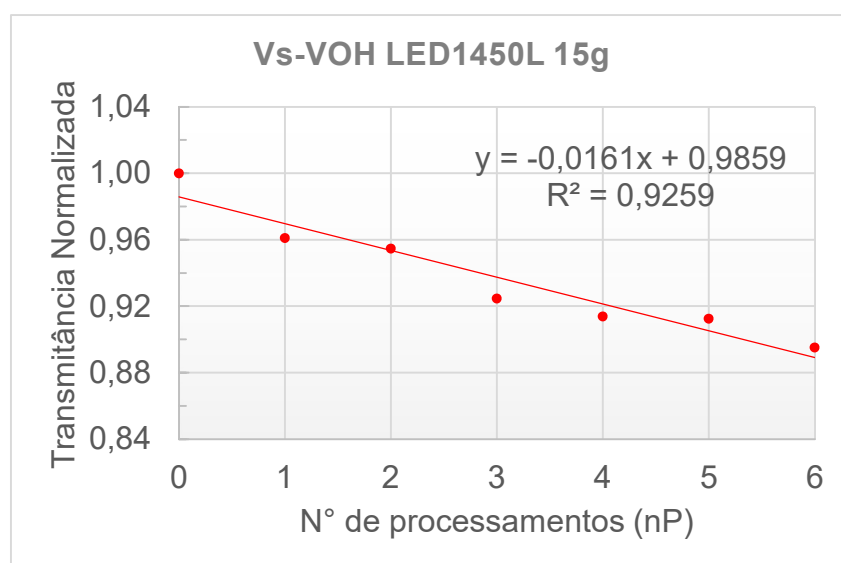


Figura 4.20 Transmitância no estado transiente, para traçador de PP, com massa de 15 g, em função do número de ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

Observa-se que a transmitância diminui na medida em que ocorre um aumento do número de processamentos, começando pela linha de base (valor normalizado em 1 (um)) até o material multiprocessado por uma quantidade de 6 (seis) vezes. A análise dos resultados leva ao entendimento de que o detector está monitorando e detectando a presença de compostos hidroxilados formados em decorrência dos fenômenos de degradação ocorridos durante os vários ciclos de reprocessamento.

É pertinente comparar o resultado com os encontrados na literatura [69, 80]. Gardette [69] realizou um estudo de degradação de polímeros, submetidos à fotooxidação. O pesquisador observou a formação de grupos funcionais específicos, de acordo com o polímero sob análise, surgidos em função dos fenômenos de degradação, através da verificação de mudanças significativas na região do IR. Filmes de PP (espessura de 100 μm) foram submetidos ao processo de fotooxidação por um número de até 6 (seis) vezes, obtendo-se um espectro a cada nova fotorradiação. Os resultados, observados via caracterização FTIR, mostram a formação de um grupo funcional hidroxilado, ligado ao hidrogênio, com aumento da intensidade absorvida na região em

torno de 3400 cm^{-1} , na medida em que ocorre aumento no número de processos de fotooxidação.

Achimsky [80] observou um incremento de absorvância na região de vibração da frequência fundamental da ligação OH (em torno de 3.500 cm^{-1}), quando submeteu amostras de PP à oxidação isotérmica em forno, em uma escala de temperatura de 50 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, por diferentes períodos de tempo. Amostras que permaneceram mais tempo no forno, devido a oxidação térmica, apresentaram maior absorvância na região de vibração da ligação OH, a qual foi observada pela caracterização via FTIR.

Os gráficos, contemplando a transmitância normalizada versus tempo, com utilização de traçadores com massas 5, 10 e 20 g, se encontram nos Apêndices F a M.

4.3.2 Monitoramento da transmitância do PP no estado estacionário

Neste item apresentam-se os resultados obtidos durante o monitoramento *in-line* do processo de extrusão, no estado estacionário. Nesta etapa, a finalidade é realizar medidas de transmitância do PP submetido à múltiplos processos de extrusão, relacionando-a aos fenômenos de degradação. O monitoramento foi feito mantendo-se as mesmas condições de extrusão utilizadas anteriormente. O polímero foi submetido previamente à múltiplos processos de extrusão (de 1 (um) até 6 (seis) ciclos), à temperatura de $240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O gráfico da Figura 4.21 apresenta os resultados de transmitância, ao longo do tempo, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

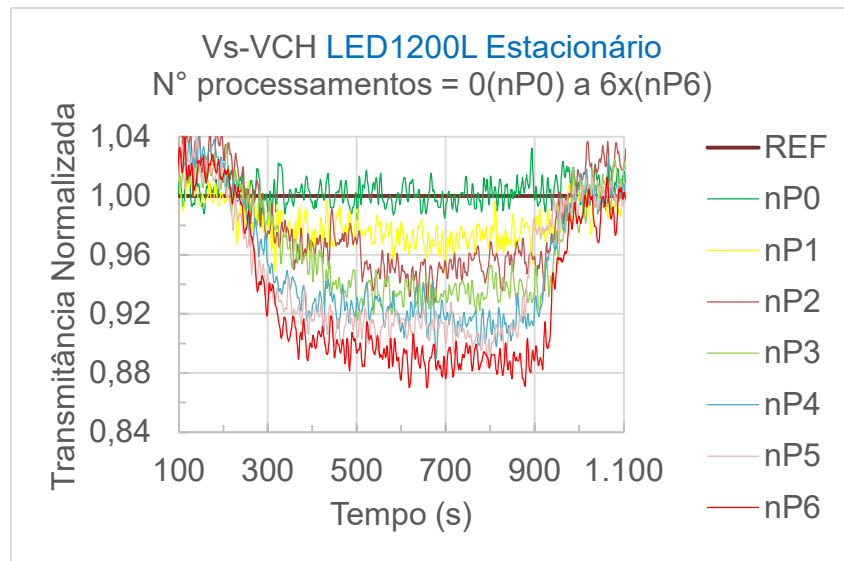


Figura 4.21 Transmitância versus tempo, no estado estacionário e na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.22 apresenta a mínima transmitância lida pelo detector, para todos os seis ciclos de processamento.

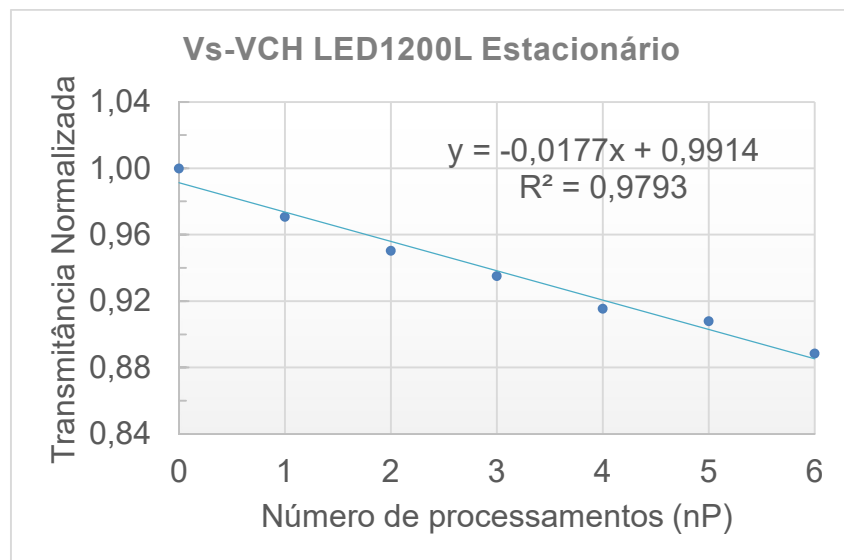


Figura 4.22 Transmitância no estado estacionário, para todas os ciclos de processamento, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.23 apresenta a transmitância, com dados brutos, em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo.

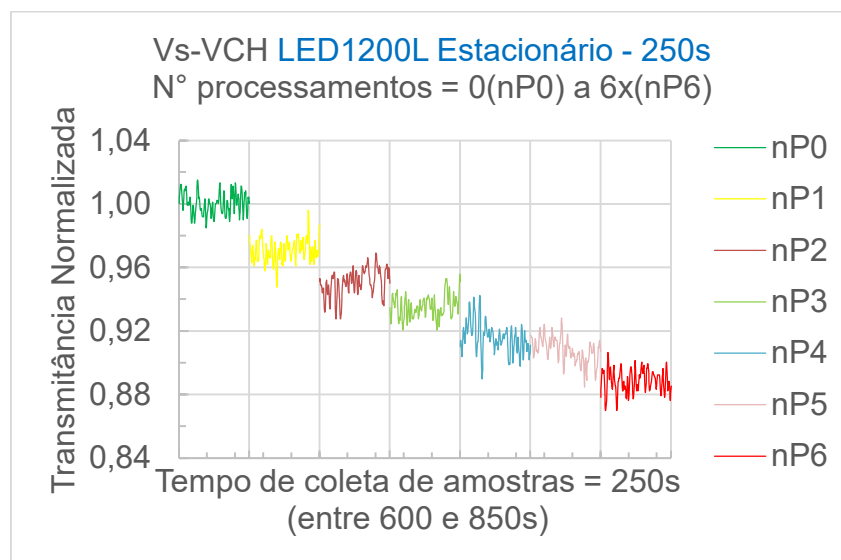


Figura 4.23 Transmitância mínima normalizada, contendo dados brutos em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo de processamento (zero a seis), no estado estacionário, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

Através da análise das curvas dos gráficos das Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, observa-se uma redução na transmitância (ou aumento da absorbância), na medida em que se aumenta o número de extrusões. Assim como foi observado na análise dos resultados obtidos durante os ensaios em bancada com filmes poliméricos, bem como durante o monitoramento *in-line* no estado transiente (na extrusora), observa-se um aumento da absorbância de radiação eletromagnética pela ligação CH, na região do NIR (2ª harmônica), em função do aumento gradual da degradação termomecânica, o que está em consonância com os resultados obtidos por Alassali [78].

O gráfico da Figura 4.24 apresenta os resultados de transmitância com o conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

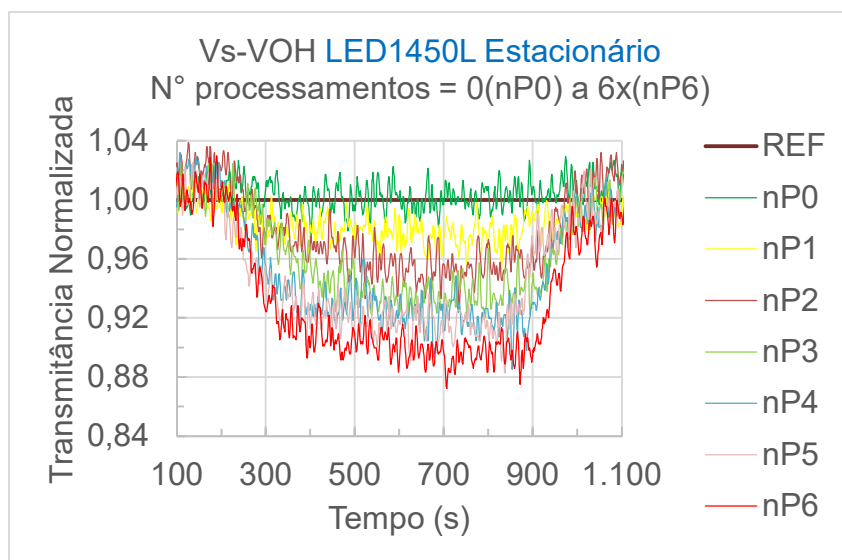


Figura 4.24 Transmitância versus tempo, no estado estacionário e na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.25 apresenta a mínima transmitância lida pelo detector, para todos os seis ciclos de processamento, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

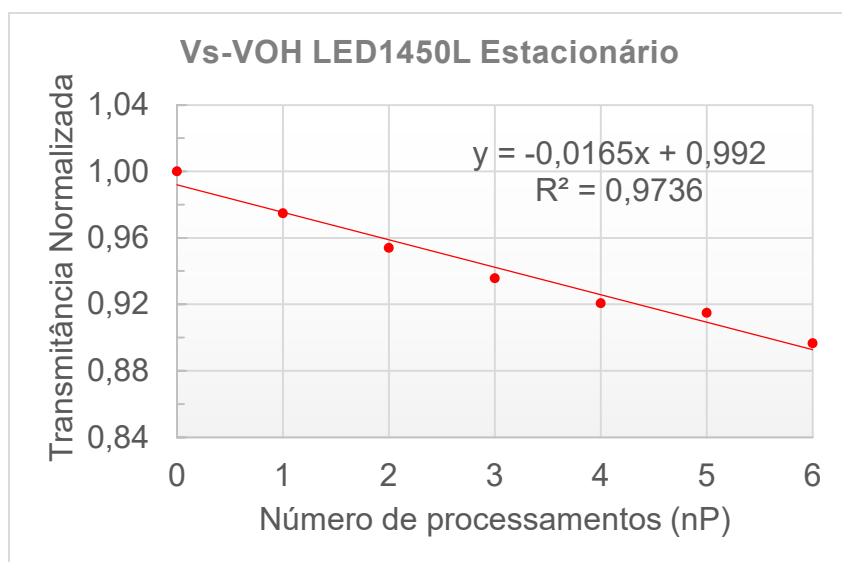


Figura 4.25 Transmitância normalizada mínima, no estado estacionário, para 0 (zero) a 6 (seis) ciclos de processamento, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

O gráfico da Figura 4.26 apresenta a transmitância, com dados brutos, em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo.

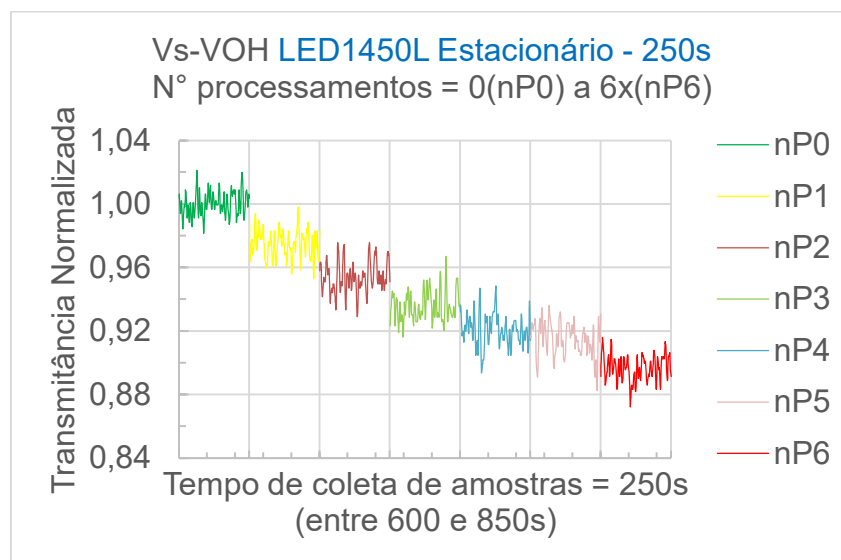


Figura 4.26 Transmitância mínima normalizada, contendo dados brutos em um intervalo de 250 s de coleta para cada ciclo de processamento (zero a seis), no estado estacionário, na faixa do NIR, com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

Através da análise das curvas dos gráficos das Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, observa-se uma redução na transmitância (ou aumento da absorbância), na medida em que se aumenta o número de extrusões. Estes resultados indicam a presença de hidroperóxidos (contém OH) no polímero sob fluxo, surgidos em função dos processos de degradação ocorridos durante a extrusão à 240 °C. Assim como foi observado na análise dos resultados obtidos durante os ensaios em bancada com filmes poliméricos, bem como durante o monitoramento *in-line* no estado transiente (na extrusora), observa-se um aumento da absorbância da radiação eletromagnética pela ligação OH, na região do NIR (1ª harmônica), em função do aumento gradual da degradação termomecânica, o que está em consonância com os resultados obtidos por Gardette [69] e Achimsky [80].

4.3.3 Análise comparativa de transmitância do PP entre os estados transiente e estacionário

Uma análise complementar realizada foi a comparação das magnitudes de transmitância versus número de processamentos, obtidas nos estados transiente (com massa de 5 g) e estacionário. Esta comparação é apresentada no gráfico da Figura 4.27.

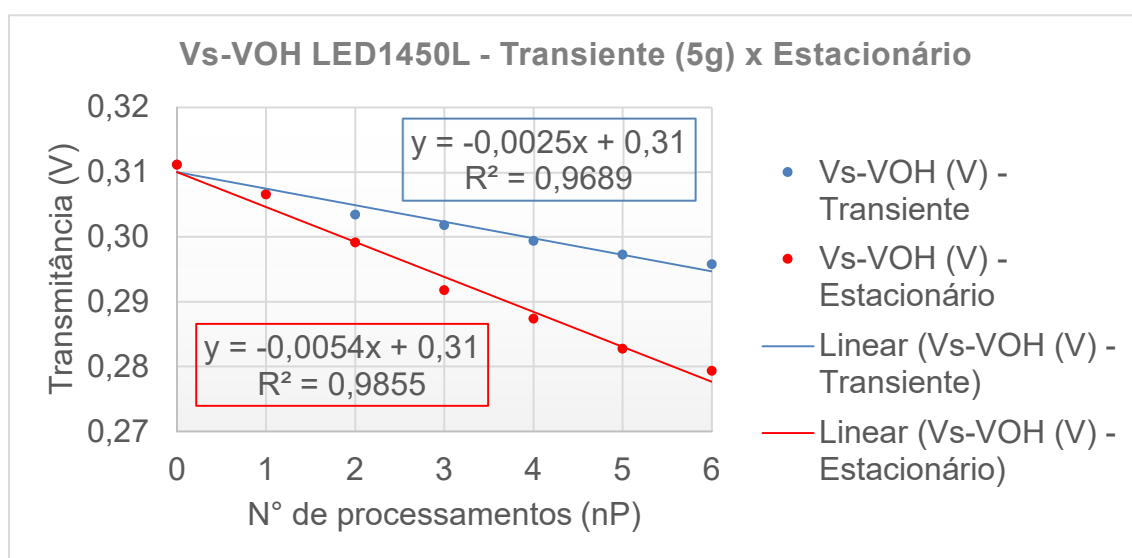


Figura 4.27 Comparação da magnitude de transmitância entre os estados transiente (com massa de 5 g) e estacionário.

Observa-se que há uma diferença de inclinação nas curvas obtidas entre os estados transiente e estacionário. A curva obtida no estado transiente possui uma inclinação (ângulo) menor, quando comparada à curva obtida no estado estacionário. Isso significa que a magnitude da transmitância no estado transiente é maior que a obtida no estado estacionário. Esta diferença é devido a quantidade de material multiprocessado que flui entre os emissores e receptor NIR, no momento da leitura das informações. No estado transiente, o PP multiprocessado (com massa de 5 g) é diluído no PP sob fluxo (matriz), fazendo com a transmitância seja maior, quando comparado com a transmitância no estado estacionário. Quanto maior a quantidade de hidroperóxidos contidos no polímero sob fluxo, maior será a absorbância das

ligações OH e menor será a transmitância de radiação eletromagnética entre emissores e receptor NIR.

Quando analisada a escala de tempo, observa-se uma pequena defasagem (em torno de 50 s) nas leituras obtidas nos estados transiente e estacionário, em virtude da diferença de procedimento adotado durante os experimentos. Enquanto que nos ensaios realizados no estado transiente, o instante de início da leitura considerado foi exatamente (ou muito próximo) o mesmo instante de lançamento do traçador na rosca da extrusora, no estado estacionário, a referência do instante inicial foi o momento em que o polímero estava na linha de referência de saída do funil para entrada no barril da extrusora. Esta diferença pode ser verificada, quando da comparação das escalas de tempo dos gráficos das Figuras 4.17 (transiente) e 4.21 (estacionário). No estado transiente (Figura 4.17), a transmitância começa a ser reduzida no instante de tempo em torno de 150 s, enquanto que no estado estacionário (Figura 4.21), a redução de transmitância começa em torno do instante de tempo de 200 s.

4.4 Caracterização *off-line* da degradação termomecânica do PP durante múltiplos processos de extrusão

Neste estudo, os métodos utilizados foram a espectroscopia FTIR e DSC.

4.4.1 Caracterização espectroscópica do PP via FTIR

As amostras de PP, multiprocessadas por até 6 (seis) ciclos de extrusão, foram analisadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo IR-Prestige, na faixa do MIR. Não foi possível realizar os ensaios na região do NIR, devido a indisponibilidade de equipamento que opere nesta faixa nos laboratórios da instituição. Com estes ensaios, é possível observar a absorvância nas regiões de vibração das frequências fundamentais das ligações CH, C=O (carbonila) e OH (hidroxila).

A Figura 4.28 apresenta a absorbância na região de vibração da frequência fundamental da carbonila.

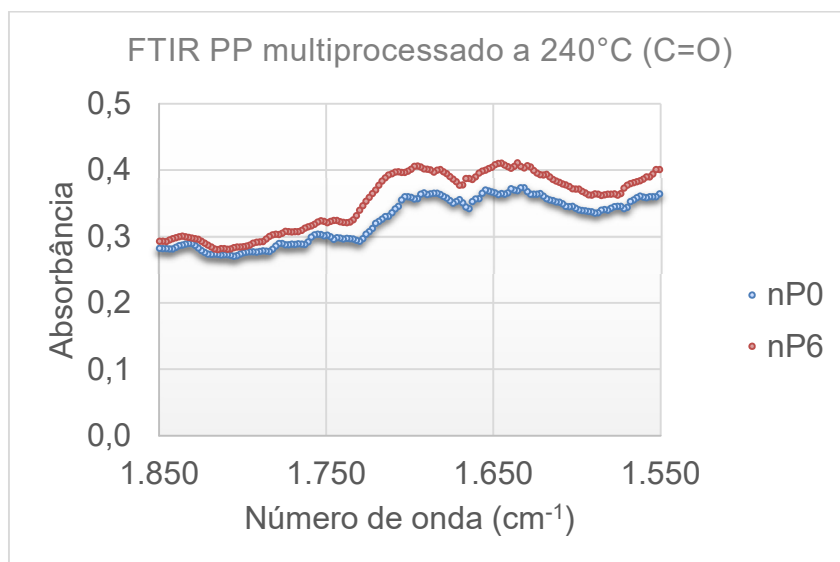


Figura 4.28 Absorbância do PP na região da carbonila.

A absorbância, na região da carbonila, do PP multiprocessado por uma quantidade de 6 (seis) vezes (nP6) é maior que a absorbância do PP não processado (nP0). Esse resultado indica um incremento da degradação do polímero quando do seu processamento, estando em consonância com os resultados obtidos por Gardette [69], Naseem [82], Tocháček [83] e Martínez-Jothar [84].

A Figura 4.29 apresenta a absorbância na região de vibração da frequência fundamental da hidroxila.

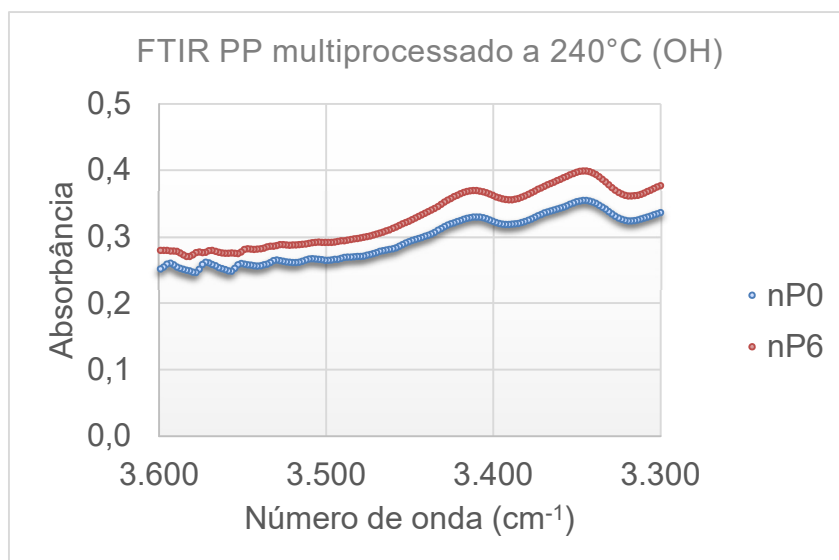


Figura 4.29 Absorbância do PP na região da hidroxila.

A absorbância na região da hidroxila, do PP multiprocessado por uma quantidade de 6 (seis) vezes (nP6), é maior que a absorbância do PP não processado (nP0). Esse resultado indica um incremento da degradação do polímero quando do seu processamento, já que a hidroxila é um dos produtos da degradação termomecânica. Esse resultado está em consonância com os obtidos por Gardette [69] e Naseem [82].

A Figura 4.30 apresenta a absorbância na região de vibração da frequência fundamental da ligação CH.

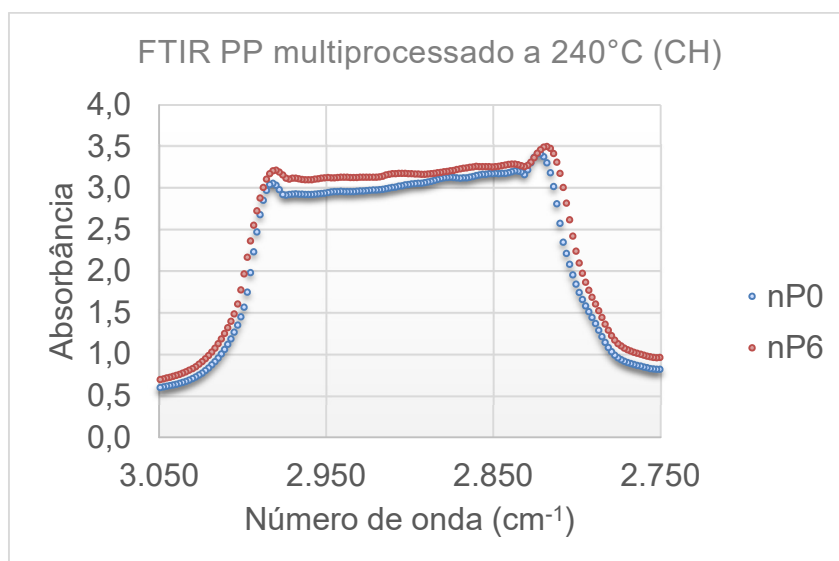


Figura 4.30 Absorbância do PP na região da ligação CH.

A absorvância na região da ligação CH do PP multiprocessado, por uma quantidade de 6 (seis) vezes (nP6), é maior que a absorvância do PP não processado (nP0). Este resultado está em conformidade com o obtido durante as validações em bancada e na extrusora. Nesta região do espectro do PP, localizam-se os seguintes modos de vibração: a) 2870 cm⁻¹ (deformação axial simétrica de CH₃); b) 2920 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de CH₂); c) 2950 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de CH₃) [85].

4.4.2 Caracterização térmica do PP via DSC

As amostras foram analisadas em um calorímetro modelo DSC 6000, da PerkinElmer.

Uma das análises aqui efetuadas é a avaliação da variação do grau de cristalinidade durante os múltiplos processos de extrusão. O grau de cristalinidade pode ser calculado através da Equação 4.2.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^{\circ}_f} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

sendo: X_c o grau de cristalinidade, ΔH_m a entalpia de fusão e, ΔH[°]_m a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina. Neste estudo, foi considerado ΔH[°]_m = 165,3 J/g [5].

A Tabela 4.1 apresenta os dados de interesse obtidos através dos ensaios de DSC nas amostras de PP.

Tabela 4.1 Parâmetros obtidos através da DSC de amostras de PP.

| | N° de processamentos do PP | |
|---|----------------------------|-------|
| | (0x) | (6x) |
| Grau de cristalinidade - X _c (%) | 60,3 | 65,1 |
| Temperatura de fusão - T _m (°C) | 162,5 | 161,0 |
| Entalpia de fusão - ΔH _m (J/g) | 99,7 | 107,6 |

Os ensaios foram feitos em duplicada, calculando-se a média dos dados coletados. Os dados indicam: a) aumento do grau de cristalinidade; b) redução da temperatura de fusão (T_m) e c) aumento da entalpia de fusão (ΔH_m), os quais estão em consonância com os resultados apresentados por Costa [71].

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do detector óptico proporcionou o monitoramento *in-line* da formação de hidroperóxidos (dentre outros produtos que contenham a ligação OH), que é um dos principais produtos da degradação termomecânica que surge durante o processo de extrusão. Especificamente, foi possível monitorar a formação da hidroxila na 1ª (primeira) harmônica da frequência fundamental de vibração da ligação OH.

Entretanto, não foi possível monitorar a formação da carbonila (presente em alguns produtos, como as cetonas), que também surge em função da degradação termomecânica. A não possibilidade de monitoramento deve-se ao fato de que o detector óptico proposto se propunha a monitorar a transmitância (ou absorbância) na 3ª (terceira) harmônica da frequência fundamental de vibração da ligação C=O, sendo a magnitude muito pequena, imperceptível ao detector óptico desenvolvido.

O estudo proporcionou, em complemento, uma análise da transmitância na região da 2ª (segunda) harmônica da frequência fundamental de vibração da ligação CH.

Para verificação do correto funcionamento do detector óptico desenvolvido, várias etapas de validação em bancada foram realizadas, com a utilização de líquidos orgânicos e filmes poliméricos. Ainda, validações complementares foram feitas, na extrusora, para comprovação de sua eficácia.

Através dos dados coletados, nos estados transiente e estacionário, foi possível observar a redução da transmitância (ou aumento da absorbância), em função do aumento do número de extrusões, a qual está diretamente relacionada à degradação termomecânica do polímero sob fluxo. Os dados coletados durante a pesquisa, em laboratório, servem como uma referência para posterior análise da degradação termomecânica em ambiente industrial.

Os resultados obtidos durante a validação (em bancada e na extrusora) e monitoramento *in-line* na extrusora (nos estados transiente e estacionário) mostram que o sistema desenvolvido consegue monitorar o processo de degradação termomecânica do PP, através da análise da variação da transmitância (ou absorbância) na região do NIR, ao longo dos vários ciclos de

extrusão, corroborando com as caracterizações off-line realizadas por FTIR e DSC.

Conclui-se, desta forma, que é possível monitorar o processo de degradação termomecânica em processos de extrusão, de forma *in-line*, através do detector óptico desenvolvido.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Utilizar emissores e receptor de IR que operam em outras faixas do espectro eletromagnético, com o objetivo de monitorar a transmitância (ou absorbância) em diferentes harmônicas das frequências de vibração das ligações químicas de interesse, na região do NIR, ou até mesmo na região de vibração das frequências fundamentais, localizadas na região do MIR.

Monitorar a degradação termomecânica de outros polímeros durante o processo de extrusão, a exemplo do polietileno.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AL-MALAIKA, S.. Oxidative degradation and stabilisation of polymers. *International Materials Reviews*, [s.l.], v. 48, n. 3, p.165-185, jun. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/095066003225010218>.
- [2] De PAOLI, Marco-Aurélio. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2008. Editada por João Carlos de Andrade. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- [3] BILLINGHAM, Norman C.. *Degradation and Stabilization of Polymers*. *Materials Science and Technology*, [s.l.], p.469-507, 15 fev. 2013. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527603978.mst0412>.
- [4] KAWANO, Yoshio. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2003. p. 17-39.
- [5] STARK, Edward; LUCHTER, Karen; MARGOSHES, Marvin. Near-Infrared Analysis (NIRA): a technology for quantitative and qualitative analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 335-399, dez. 1986. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/05704928608060440>.
- [6] SUSTAR, Vilma; KOLAR, Jana; LUSA, Lara; LEARNER, Tom; SCHILLING, Michael; RIVENC, Rachel; KHANJIAN, Herant; KOLEŁA, Dušan. Identification of historical polymers using Near-Infrared Spectroscopy. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 107, p. 341-347, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.035>.
- [7] COATES, P. d. et al. In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. *Polymer*, [s.l.], v. 44, n. 19, p.5937-5949, set. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00544-5).

- [8] SIESLER, Heinz W.. Vibrational Spectroscopy of Polymers. International Journal Of Polymer Analysis And Characterization, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 519-541, nov. 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1023666x.2011.620234>.
- [9] LEE, Kathryn A. Bunding; JOHNSON, S. C.. Comparison of Mid-IR with NIR in Polymer Analysis. Applied Spectroscopy Reviews, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 231-284, set. 1993. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/05704929308018113>.
- [10] ALIG, Ingo; STEINHOFF, Bernd; LELLINGER, Dirk. Monitoring of polymer melt processing. Measurement Science and Technology, [s.l.], v. 21, n. 6, p. 062001(19pp), 16 abr. 2010. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/21/6/062001>.
- [11] MEETEN, G.H. Optical Properties of Polymers. London: Elsevier, 1986.
- [12] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. Materials Science and Engineering. 8. ed., LTC, 2014.
- [13] HECHT, Eugene. Optics. Fifth ed., Pearson, 2017.
- [14] VAN KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, K. Te. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 4. ed. The Netherlands: Elsevier, 2009.
- [15] FISCHER, D.; EICHHORN, K.-J.. Process analysis of polymers by NIR spectroscopy. Analysis, [s.l.], v. 26, n. 4, p.58-60, maio 1998. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/analysis:199826040058>.
- [16] COVAS, J.a.; CARNEIRO, O.s.; COSTA, P.; MACHADO, A.v.; MAIA, J.m.. Online monitoring techniques for studying evolution of physical, rheological and chemical effects along the extruder. Plastics, Rubber And

Composites, [s.l.], v. 33, n. 1, p.55-61, jan. 2004. Informa UK Limited.
<http://dx.doi.org/10.1179/146580104225018300>.

- [17] ABEYKOON, Chamil. A Novel Soft Sensor for Real-Time Monitoring of the Die Melt Temperature Profile in Polymer Extrusion. IEEE Transactions on Industrial Electronics, [s.l.], v. 61, n. 12, p.7113-7123, dez. 2014. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).
<http://dx.doi.org/10.1109/tie.2014.2321345>.
- [18] GRAEME, George et al. Spectroscopic probes for real-time monitoring of polymer modification and degradation reactions. Comptes Rendus Chimie, [s.l.], v. 9, n. 11-12, p.1433-1443, nov. 2006. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2006.07.005>.
- [19] DENG, Jing et al. Low-cost process monitoring for polymer extrusion. Transactions of the Institute of Measurement and Control, [s.l.], v. 36, n. 3, p.382-390, 26 set. 2013. SAGE Publications.
<http://dx.doi.org/10.1177/0142331213502696>.
- [20] WANG, Dongbiao; MIN, Kyonsuku. In-line monitoring and analysis of polymer melting behavior in an intermeshing counter-rotating twin-screw extruder by ultrasound waves. Polymer Engineering & Science, [s.l.], v. 45, n. 7, p.998-1010, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20364>.
- [21] BATUR, Celal et al. On-line crystallinity measurement using laser Raman spectrometer and neural network. Isa Transactions, [s.l.], v. 38, n. 2, p.139-148, abr. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0019-0578\(99\)00012-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0019-0578(99)00012-9).
- [22] FANG, Haixia; MIGHRI, Frej; AJJI, Abdellah; CASSAGNAU, Philippe; ELKOUN, Said. Flow behavior in a corotating twin-screw extruder of pure polymers and blends: Characterization by fluorescence monitoring technique. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 120, n. 4, p.2304-2312, 10 dez. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33414>.

- [23] PATIL, Hemlata; TIWARI, Roshan V.; REPKA, Michael A.. Hot-Melt Extrusion: from Theory to Application in Pharmaceutical Formulation. Aaps Pharmscitech, [s.l.], v. 17, n. 1, p.20-42, 10 jul. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1208/s12249-015-0360-7>.
- [24] HILLIOU, Loic; A COVAS, José. In-process rheological monitoring of extrusion-based polymer processes. Polymer International, [S.L.], v. 70, n. 1, p. 24-33, 8 set. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.6093>.
- [25] MULRENNAN, Konrad; MUNIR, Nimra; CREEDON, Leo; DONOVAN, John; LYONS, John G.; MCAFEE, Marion. NIR-Based Intelligent Sensing of Product Yield Stress for High-Value Bioresorbable Polymer Processing. Sensors, [S.L.], v. 22, n. 8, p. 2835, 7 abr. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s22082835>.
- [26] GUO, Xuemei; LIN, Zenan; WANG, Yingjun; HE, Zhangping; WANG, Mengmeng; JIN, Gang. In-Line Monitoring the Degradation of Polypropylene under Multiple Extrusions Based on Raman Spectroscopy. Polymers, [S.L.], v. 11, n. 10, p. 1698, 16 out. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11101698>.
- [27] KARIMI-JAFARI, Maryam; SOTO, Rodrigo; ALBADARIN, Ahmad B.; CROKER, Denise; WALKER, Gavin. In-line Raman spectroscopy and chemometrics for monitoring cocrystallisation using hot melt extrusion. International Journal Of Pharmaceutics, [S.L.], v. 601, p. 120555, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120555>.
- [28] SOARES, Kinglston. Dispositivo Óptico para Medida em Tempo Real da Birrefringência de Polímeros Durante a Extrusão. 2010. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2010.
- [29] PINHEIRO, Luiz Antônio. Monitoramento em Tempo Real da Morfologia na Extrusão da Blenda Polimérica Polipropileno / Nylon 6. 2006. 171 f.

Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2006.

- [30] COAQUIRA, Carlos Alberto Cáceres. Grau de Cisão de Cadeia na Degradação Termomecânica de Polímeros sob Múltiplas Extrusões. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2004.
- [31] GASPARINI, Thiago Manha. Aprimoramento de um Detector de Espalhamento de Luz Laser em Baixo Ângulo e seu Uso In-Line na Caracterização Morfológica de Misturas Poliméricas Bifásicas. 2019. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2019.
- [32] HAMESTER, Letícia Sausen. Desenvolvimento de um Colorímetro In-Line para o Monitoramento da Extrusão de Polímeros. 2014. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2015.
- [33] BERNARDO, Felipe Oliveira Campos. Turbidimetria in-line na quantificação do tamanho de partícula de misturas poliméricas na extrusão. 2017. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2018.
- [34] SANTOS, Adillys Marcelo da Cunha. Desenvolvimento de uma Matriz de Fenda Instrumentada para o Monitoramento Reo-Óptico do Processo de Extrusão. 2015. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2015.

- [35] SANTOS, A.m. da Cunha; CÁCERES, C.a.; CALIXTO, L.s.; ZBOROWSKI, L.; CANEVAROLO, S.V.. In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion. *Polymer Engineering & Science*, [s.l.], v. 54, n. 2, p.386-395, 5 abr. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23569>.
- [36] BARROS JUNIOR, Lucivan Pereira. On-Line FTIR Spectroscopy System for Extrusion-Based Process Analysis. 2021. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2021.
- [37] BERNARDO, Felipe; COVAS, José A.; CANEVAROLO, Sebastião V.. On-Line Optical Monitoring of the Mixing Performance in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. *Polymers*, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 1152, 14 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14061152>.
- [38] VAN GOMPEL, Joe. *The Fundamentals of Infrared Spectroscopy*. Disponível em: <<http://www.midac.com/files/Tn-100.PDF>>. Acesso em: 31 jan. 2019.
- [39] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F.; CROUCH, Stanley R.. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. (Tradução de Celio Pasquini; Jarbas José Rodrigues Rohwedder... [et al]).
- [40] PAVIA, Donald L. et al. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. Cengage, 2009. 800 p. Revisão técnica Paulo Sergio Santos. Tradução da 4.ed. norte americana.
- [41] SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. (Tradução de Paula Fernandes de Aguiar; Ricardo Bicca de Alencastro).
- [42] WORKMAN JR., Jerry; WEYER, Lois. *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. 2. ed. New York: Crc Press, 2012.

- [43] CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2013.
- [44] PAINTER, Paul; ZHAO, Hanqing; PARK, Yung. Infrared spectroscopic study of thermal transitions in poly(methyl methacrylate). *Vibrational Spectroscopy*, [s.l.], v. 55, n. 2, p.224-234, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.12.005>.
- [45] YANG, Zhiyi; HAN, Chang Dae. Rheology of Miscible Polymer Blends with Hydrogen Bonding. *Macromolecules*, [s.l.], v. 41, n. 6, p.2104-2118, mar. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma7025385>.
- [46] KUO, Shiao-Wei. *Hydrogen Bonding in Polymeric Materials*. Germany: Wiley-Vch, 2018.
- [47] FOSTER, George N.; ROW, Stuart B.; GRISKEY, Richard G.. Infrared spectrometry of polymers in the overtone and combination regions. *Journal of Applied Polymer Science*, [s.l.], v. 8, n. 3, p.1357-1361, maio 1964. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1964.070080325>.
- [48] OPAPRAKASIT, Pakorn; OPAPRAKASIT, Mantana; TANGBORIBOONRAT, Pramaun. Crystallization of Polylactide and its Stereocomplex Investigated by Two-Dimensional Fourier Transform Infrared Correlation Spectroscopy Employing Carbonyl Overtones. *Applied Spectroscopy*, [s.l.], v. 61, n. 12, p.1352-1358, dez. 2007. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1366/000370207783292235>.
- [49] ROSI, Francesca et al. Interpretation of mid and near-infrared reflection properties of synthetic polymer paints for the non-invasive assessment of binding media in twentieth-century pictorial artworks. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 124, p.898-908, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.019>.
- [50] ROHE, Th. et al. In-Line Monitoring of Polymer Extrusion Processes by NIR Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, [s.l.], v. 6, n. 1,

p.325-332, jan. 1998. SAGE Publications.
<http://dx.doi.org/10.1255/jnirs.153>.

- [51] BARNES, S.E. et al. Process monitoring of polymer melts using in-line spectroscopy. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, [s.l.], v. 29, n. 5, p.453-465, dez. 2007. SAGE Publications.
<http://dx.doi.org/10.1177/0142331207084336>.
- [52] LAMBERTI, Gaetano; BRUCATO, Valerio. Real-time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film-casting process. *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, [s.l.], v. 41, n. 9, p.998-1008, 20 mar. 2003. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/polb.10411>.
- [53] XU, Yan; WU, Peiyi. A study of water dehydration in nylon 6 as a function of temperature using two-dimensional (2D) correlation near-infrared (NIR) analysis. *Journal Of Molecular Structure*, [s.l.], v. 833, n. 1-3, p.145-149, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.09.016>.
- [54] ARAÚJO, Sérgio C. de; KAWANO, Yoshio. Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli(Metacrilato de Metila) e Policarbonato. *Polímeros*, [s.l.], v. 11, n. 4, p.213-221, 2001.
<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282001000400011>.
- [55] BARRÈS, Claire et al. In-line near infrared monitoring of esterification of a molten ethylene–vinyl alcohol copolymer in a twin screw extruder. *Polymer Engineering & Science*, [s.l.], v. 46, n. 11, p.1613-1624, 2006. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.20649>.
- [56] SIESLER, H.W. et al. *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*. Germany: Wiley-vhc, 2002.
- [57] LI, Wei. *Process Monitoring of Polymer Systems by using Near-Infrared Spectroscopy. Applications and Experiences of Quality Control*, Shanghai, 26 abr. 2011. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/15212>. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/applications-and-experiences-of->

quality-control/process-monitoring-of-polymer-systems-by-using-near-infrared-spectroscopy>. Acesso em: 05 jun. 2019.

- [58] Michigan State University. Bond Energy. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/react2.htm>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- [59] Zeus Industrial Products. Thermal Degradation of Plastics. Disponível em: <http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus_thermal_degradation.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- [60] AL-MALAIKA, S.. Perspectives in Stabilisation of Polyolefins. Long Term Properties of Polyolefins, [s.l.], p.121-150, 2004. Springer Berlin Heidelberg. <http://dx.doi.org/10.1007/b13521>.
- [61] AGNELLI, José Augusto Marcondes; CHINELATTO, Marcelo Aparecido. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços Em Sua Estabilização. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 2, n. 3, p. 27-31, Não é um mês valido! 1992. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/588371317f8c9d0a0c8b4792/pdf/polimeros-2-3-27.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2022.
- [62] 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, [s.l.], v. 86, n. 3, p.445-453, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.016>.
- [63] STEWARD, E.I.; BRADLEY, M.. The Influence of Extrusion Parameters on the Degradation of Polypropylene. Journal of Plastic Film & Sheeting, [s.l.], v. 7, n. 4, p.355-374, out. 1991. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/875608799100700407>.
- [64] DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS LTDA (São Paulo). Antioxidante Datinox 10. Disponível em:

<<https://www.datiquim.com.br/produtos/antioxidantes/datinox-10>>. Acesso em: 02 dez. 2019.

- [65] GOPANNA, Aravinthan; MANDAPATI, Ramesh N.; THOMAS, Selvin P.; RAJAN, Krishnaprasad; CHAVALI, Murthy. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin*, [S.L.], v. 76, n. 8, p. 4259-4274, 10 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-018-2599-0>.
- [66] AL-MALAIKA, S.. Autoxidation. In: SCOTT, G.. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Cleveland U.K.: Elsevier, 1993. Cap. 2. p. 45-82. (Volume I).
- [67] MOGHADDAM, Lalehvas. *Vibrational spectroscopic investigation of polymer melt processing*. 2008. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Physical And Chemical Sciences, Queensland University Of Technology, Queensland, 2008.
- [68] RABELLO, Marcelo S; WHITE, James R. Fotodegradação do polipropileno: Um processo essencialmente heterogêneo. *Polímeros*, [s.l.], v. 7, n. 2, p.47-57, jun. 1997. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281997000200007>.
- [69] GARDETTE, Jean-Luc. *Infrared Spectroscopy in the Study of the Weathering and Degradation of Polymers*. Handbook of Vibrational Spectroscopy, 2006 John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s6112>.
- [70] THOMPSON, H.w.; JAMESON, D.a.. Vibrational frequency and band intensity of the carbonyl group. *Spectrochimica Acta*, [s.l.], v. 13, n. 3, p.236-247, dez. 1958. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0371-1951\(58\)80082-x](http://dx.doi.org/10.1016/0371-1951(58)80082-x).
- [71] COSTA, Helson M. da; RAMOS, Valéria D.; OLIVEIRA, Márcia G. de. Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal

- analysis, mechanical properties and analysis of variance. *Polymer Testing*, [s.l.], v. 26, n. 5, p.676-684, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2007.04.003>.
- [72] RABELLO, M.S.; WHITE, J.r.. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation And Stability*, [s.l.], v. 56, n. 1, p.55-73, abr. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(96\)00202-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(96)00202-9).
- [73] CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. *Polymer Science: A Textbook for Engineers and Technologists*. Munich: Hanser, 2013.
- [74] Braskem. Polipropileno H-301. Disponível em <https://www.braskem.com.br/>. Acesso em 30/10/2019.
- [75] NATIONAL INSTRUMENTS. Produtos. Disponível em: <http://www.ni.com/pt-br.html>. Acesso em: 28 jul. 2018.
- [76] THORLABS. LEDs e Fotorreceptores. Disponível em: <https://www.thorlabs.com/>. Acesso em: 26 jul. 2018.
- [77] VISHAY SEMICONDUCTORS. Ultrabright White LED. Disponível em: <https://www.vishay.com/docs/81159/vlhw5100.pdf>. Acesso em: 19 mai. 2022.
- [78] ALASSALI, Ayah; FIORE, Silvia; KUCHTA, Kerstin. Assessment of plastic waste materials degradation through near infrared spectroscopy. *Waste Management*, [S.L.], v. 82, p. 71-81, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.010>.
- [79] BERTIN, Denis; LEBLANC, Marie; MARQUE, Sylvain R.A.; SIRI, Didier. Polypropylene degradation: theoretical and experimental investigations. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 95, n. 5, p. 782-791, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.006>.

- [80] ACHIMSKY, L.; AUDOUIN, L.; VERDU, J.; RYCHLY, J.; MATISOVA-RYCHLA, L.. On a transition at 80 °C in polypropylene oxidation kinetics. *Polymer Degradation And Stability*, [S.L.], v. 58, n. 3, p. 283-289, dez. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00059-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00059-1).
- [81] JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. *Fundamentals of Optics*. Fourth ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2001.
- [82] NASEEM, Sajid; LONKAR, Sunil P.; LEUTERITZ, Andreas; LABUSCHAGNÉ, Frederick J. W. J.. Different transition metal combinations of LDH systems and their organic modifications as UV protecting materials for polypropylene (PP). *Rsc Advances*, [S.L.], v. 8, n. 52, p. 29789-29796, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8ra05447a>.
- [83] TOCHÁČEK, Jiří; JANČÁŘ, Josef; KALFUS, Jan; ZBOŘILOVÁ, Petra; BURÁŇ, Zdeněk. Degradation of polypropylene impact-copolymer during processing. *Polymer Degradation and Stability*, [S.L.], v. 93, n. 4, p. 770-775, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.027>.
- [84] MARTÍNEZ-JOTHAR, L.; MONTES-ZAVALA, I.; RIVERA-GARCÍA, N.; DÍAZ-CEJA, Y.; PÉREZ, E.; WALDO-MENDOZA, M.A.. Thermal degradation of polypropylene reprocessed in a co-rotating twin-screw extruder: kinetic model and relationship between melt flow index and molecular weight. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 1079-1091, 2 maio 2021. Universidad Autonoma Metropolitana. <http://dx.doi.org/10.24275/rmiq/poly2165>.
- [85] FANG, Jian; ZHANG, Li; SUTTON, David; WANG, Xungai; LIN, Tong. Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres. *Journal Of Nanomaterials*, [S.L.], v. 2012, p. 1-9, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/382639>.

APÊNDICE A

Desenho e fotos da matriz utilizada para o monitoramento *in-line* do processo de extrusão.

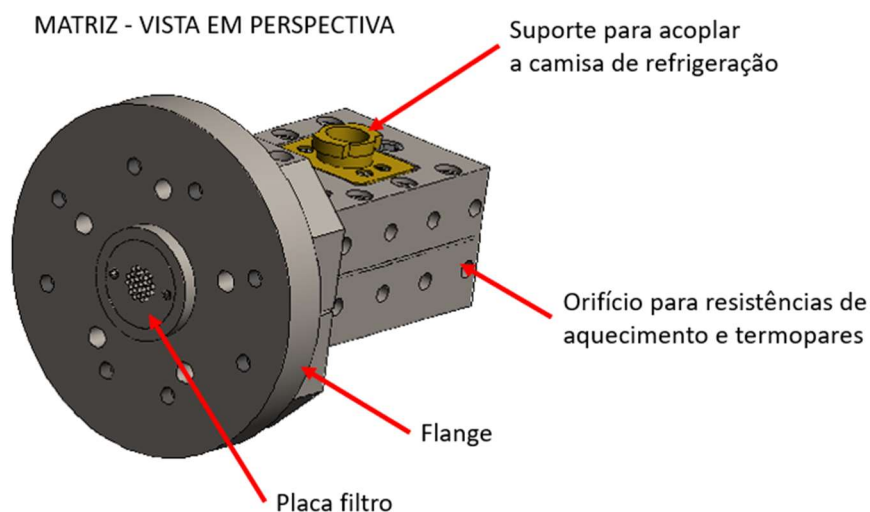


Figura A.1 Vista em perspectiva da matriz.

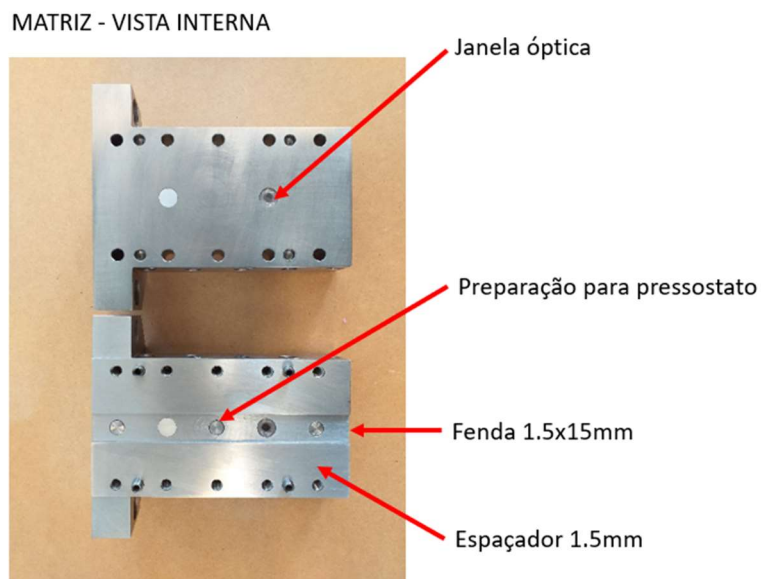


Figura A.2 Vista interna da matriz com as janelas ópticas e espaçadores.

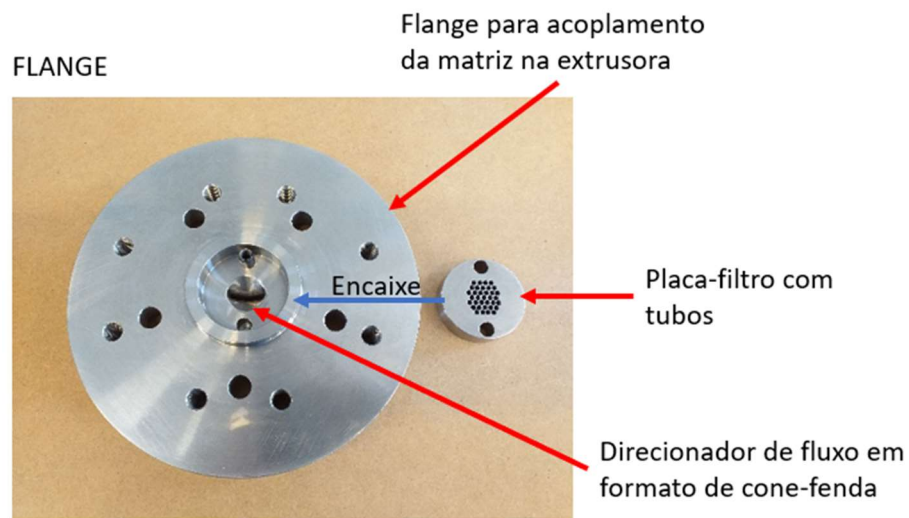


Figura A.3 Flange com detalhe do direcionador de fluxo e placa filtro.

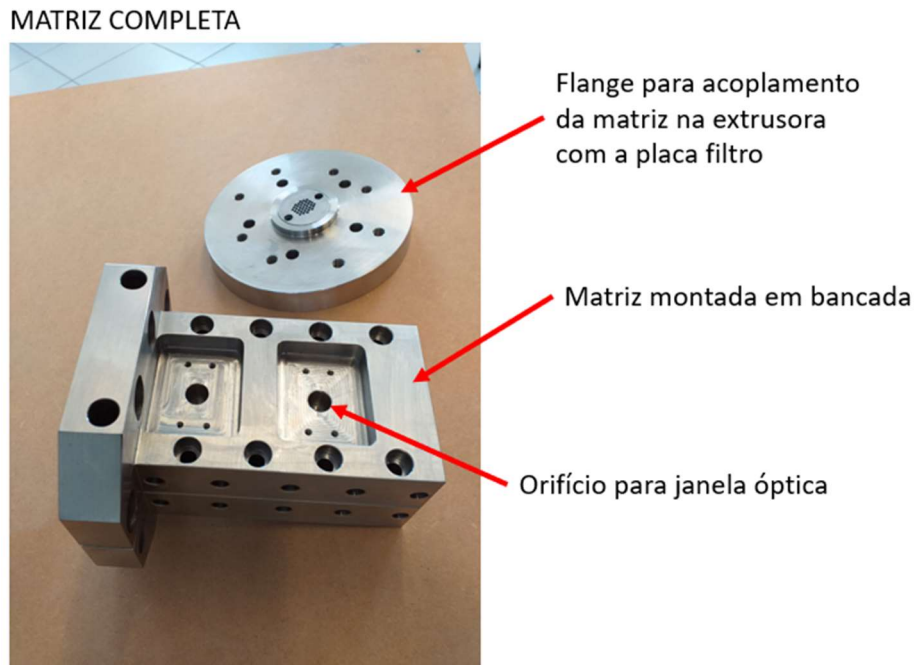


Figura A.4 Matriz completa montada em bancada.

APÊNDICE B

Tabela B.1 Concentrações de tetracloreto de carbono e acetona.

| | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|
| Composto químico | Acetona | | | | | | | |
| Ligação química de interesse | C=O | | | | | | | |
| Fórmula química | C ₃ H ₆ O | | | | | | | |
| Massa molar (g/mol) | 58,08 | | | | | | | |
| Densidade (g/cm ³) | 0,79 | | | | | | | |
| Ponto de fusão (°C) | -95 | | | | | | | |
| Ponto de ebulição (°C) | 56 | | | | | | | |
| Volume da solução master de ccl4 + acetona (ml) | 200 | 200 | 200 | | | | | |
| Concentração molar de acetona na solução (molar ou mol/litro) | 1,360 | 0,680 | 0,3400 | | | | | |
| Número de mols | 0,2720 | 0,1360 | 0,0680 | | | | | |
| Massa (g) | 15,80 | 7,90 | 3,95 | | | | | |
| Volume de acetona na concentração (ml) | 20,00 | 10,00 | 5,00 | | | | | |
| Solução | 1 (master 1) | 2 | 3 (master 2) | 4 | 5 (master 3) | 6 | 7 | 8 |
| Concentração molar (molar) | 1,360 | 0,816 | 0,680 | 0,408 | 0,340 | 0,170 | 0,1020 | 0,0680 |
| Acetona (ml) | 20,00 | -- | 10,00 | -- | 5,00 | -- | -- | -- |
| Tetracloreto de Carbono (CCl ₄) (ml) | 180,00 | 20,00 | 190,00 | 20,00 | 195,00 | 25,00 | 35,00 | 40,00 |
| Volume total no frasco (ml) | 200,00 | 50,00 | 200,00 | 50 | 200,00 | 50 | 50 | 50 |
| Volume utilizado da solução master | -- | 30,00 | -- | 30,00 | -- | 25,00 | 15,00 | 10,00 |
| Relação solução master/CCl ₄ | | 1 1/2 | | 1 1/2 | | 1 | 3/7 | 1/4 |

Tabela B.2. Concentrações de tetracloreto de carbono e etanol.

| | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|
| Composto químico | Etanol | | | | | | | |
| Ligação química de interesse | OH | | | | | | | |
| Fórmula química | C ₂ H ₆ O | | | | | | | |
| Massa molar (g/mol) | 46,07 | | | | | | | |
| Densidade (g/cm ³) | 0,789 | | | | | | | |
| Ponto de fusão (°C) | -114,1 | | | | | | | |
| Ponto de ebulição (°C) | 78,37 | | | | | | | |
| Volume da solução master de CCl ₄ + etanol (ml) | 200 | 200 | 200 | | | | | |
| Concentração molar de etanol na solução (molar ou mol/litro) | 1,713 | 0,856 | 0,4282 | | | | | |
| Número de mols | 0,3425 | 0,1713 | 0,0856 | | | | | |
| Massa (g) | 15,78 | 7,89 | 3,95 | | | | | |
| Volume de etanol na concentração (ml) | 20,00 | 10,00 | 5,00 | | | | | |
| Solução | 1 (master 1) | 2 | 3 (master 2) | 4 | 5 (master 3) | 6 | 7 | 8 |
| Concentração molar (molar) | 1,713 | 1,028 | 0,856 | 0,514 | 0,428 | 0,214 | 0,1284 | 0,0856 |
| Etanol (ml) | 20,00 | -- | 10,00 | -- | 5,00 | -- | -- | -- |
| Tetracloreto de Carbono (CCl ₄) (ml) | 180,00 | 20,00 | 190,00 | 20,00 | 195,00 | 25,00 | 35,00 | 40,00 |
| Volume total no frasco (ml) | 200,00 | 50,00 | 200,00 | 50 | 200,00 | 50 | 50 | 50 |
| Volume utilizado da solução master | -- | 30,00 | -- | 30,00 | -- | 25,00 | 15,00 | 10,00 |
| Relação solução master/CCl ₄ | | 1 1/2 | | 1 1/2 | | 1 | 3/7 | 1/4 |

Tabela B.3 Concentrações de tetracloreto de carbono e hexano.

| | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|------------------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|
| Soluto/Solvente | Soluto | Solvente | | | | | | |
| Composto químico | Hexano | CCl ₄ | | | | | | |
| Ligação química de interesse | CH | -- | | | | | | |
| Fórmula química | C ₆ H ₁₄ | CCl ₄ | | | | | | |
| Massa molar (g/mol) | 86,18 | 153,82 | | | | | | |
| Densidade (g/cm ³) | 0,675 | 1,59 | | | | | | |
| Ponto de fusão (°C) | -96 | -22,92 | | | | | | |
| Ponto de ebulição (°C) | 68 | 76,72 | | | | | | |
| Volume da solução master de CCl ₄ + hexano (ml) | 50 | 50 | 50 | | | | | |
| Concentração molar de hexano na solução (molar ou mol/litro) | 1,566 | 0,783 | 0,4699 | | | | | |
| Número de mols | 0,0783 | 0,0392 | 0,0235 | | | | | |
| Massa (g) | 6,75 | 3,38 | 2,03 | | | | | |
| Volume de hexano na concentração (ml) | 10,00 | 5,00 | 3,00 | | | | | |
| Solução | 1 (master 1) | 2 | 3 (master 2) | 4 | 5 (master 3) | 6 | 7 | 8 |
| Concentração molar (molar) | 1,566 | 1,175 | 0,783 | 0,587 | 0,470 | 0,352 | 0,2350 | 0,1175 |
| Hexano (ml) | 10,00 | -- | 5,00 | -- | 3,00 | -- | -- | -- |
| Tetracloreto de Carbono (CCl ₄) (ml) | 40,00 | 5,00 | 45,00 | 5,00 | 47,00 | 5,00 | 10,00 | 15,00 |
| Volume total no frasco (ml) | 50,00 | 20,00 | 50,00 | 20 | 50,00 | 20 | 20 | 20 |
| Volume utilizado da solução master | -- | 15,00 | -- | 15,00 | -- | 15,00 | 10,00 | 5,00 |
| Relação solução master/CCl ₄ | | 3 | | 3 | | 3 | 1 | 1/3 |

Tabela B.4 Concentrações de hexano e acetona.

| | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|
| Composto químico | Acetona | | | | | | | |
| Ligação química de interesse | C=O | | | | | | | |
| Fórmula química | C ₃ H ₆ O | | | | | | | |
| Massa molar (g/mol) | 58,08 | | | | | | | |
| Densidade (g/cm ³) | 0,79 | | | | | | | |
| Ponto de fusão (°C) | -95 | | | | | | | |
| Ponto de ebulição (°C) | 56 | | | | | | | |
| Volume da solução master de hexano + acetona (ml) | 200 | 200 | 200 | | | | | |
| Concentração molar de acetona na solução (molar ou mol/litro) | 1,360 | 0,680 | 0,3400 | | | | | |
| Número de mols | 0,2720 | 0,1360 | 0,0680 | | | | | |
| Massa (g) | 15,80 | 7,90 | 3,95 | | | | | |
| Volume de acetona na concentração (ml) | 20,00 | 10,00 | 5,00 | | | | | |
| Solução | 1 (master 1) | 2 | 3 (master 2) | 4 | 5 (master 3) | 6 | 7 | 8 |
| Concentração molar (molar) | 1,360 | 0,816 | 0,680 | 0,408 | 0,340 | 0,170 | 0,1020 | 0,0680 |
| Acetona (ml) | 20,00 | -- | 10,00 | -- | 5,00 | -- | -- | -- |
| Hexano (ml) | 180,00 | 20,00 | 190,00 | 20,00 | 195,00 | 25,00 | 35,00 | 40,00 |
| Volume total no frasco (ml) | 200,00 | 50,00 | 200,00 | 50 | 200,00 | 50 | 50 | 50 |
| Volume utilizado da solução master | -- | 30,00 | -- | 30,00 | -- | 25,00 | 15,00 | 10,00 |
| Relação solução master 3/hexano | | 1 1/2 | | 1 1/2 | | 1 | 3/7 | 1/4 |

Tabela B.5 Concentrações de hexano e etanol.

| | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|--------|--------------|-------|--------------|-------|--------|--------|
| Composto químico | Etanol | | | | | | | |
| Ligação química de interesse | OH | | | | | | | |
| Fórmula química | C ₂ H ₆ O | | | | | | | |
| Massa molar (g/mol) | 46,07 | | | | | | | |
| Densidade (g/cm ³) | 0,789 | | | | | | | |
| Ponto de fusão (°C) | -114,1 | | | | | | | |
| Ponto de ebulição (°C) | 78,37 | | | | | | | |
| Volume da solução master de hexano + etanol (ml) | 200 | 200 | 200 | | | | | |
| Concentração molar de etanol na solução (molar ou mol/litro) | 1,713 | 0,856 | 0,4282 | | | | | |
| Número de mols | 0,3425 | 0,1713 | 0,0856 | | | | | |
| Massa (g) | 15,78 | 7,89 | 3,95 | | | | | |
| Volume de etanol na concentração (ml) | 20,00 | 10,00 | 5,00 | | | | | |
| Solução | 1 (master 1) | 2 | 3 (master 2) | 4 | 5 (master 3) | 6 | 7 | 8 |
| Concentração molar (molar) | 1,713 | 1,028 | 0,856 | 0,514 | 0,428 | 0,214 | 0,1284 | 0,0856 |
| Etanol (ml) | 20,00 | -- | 10,00 | -- | 5,00 | -- | -- | -- |
| Hexano (ml) | 180,00 | 20,00 | 190,00 | 20,00 | 195,00 | 25,00 | 35,00 | 40,00 |
| Volume total no frasco (ml) | 200,00 | 50,00 | 200,00 | 50 | 200,00 | 50 | 50 | 50 |
| Volume utilizado da solução master | -- | 30,00 | -- | 30,00 | -- | 25,00 | 15,00 | 10,00 |
| Relação solução master 3/hexano | | 1 1/2 | | 1 1/2 | | 1 | 3/7 | 1/4 |

APÊNDICE C

Gráficos de absorvância versus concentração molar de líquidos orgânicos, obtidos durante a validação do detector óptico, em bancada.

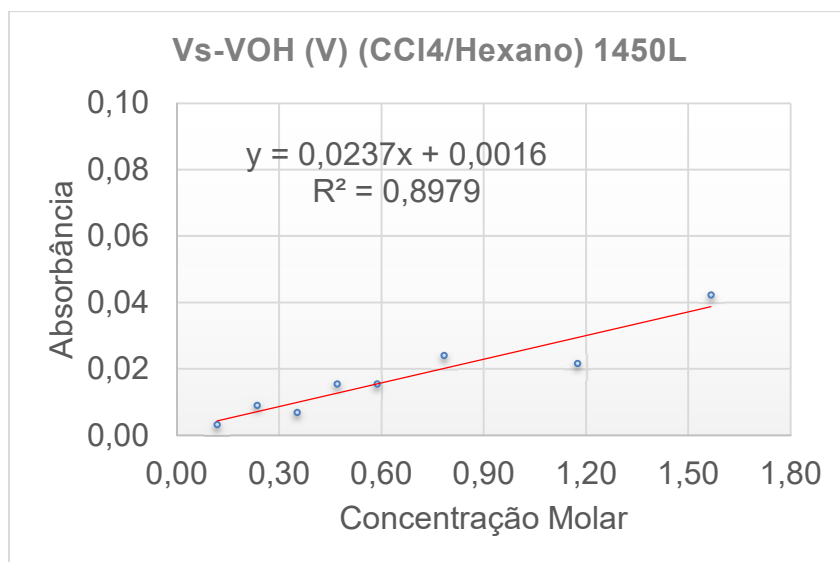


Figura C.1 Absorvância versus concentração molar, para o composto orgânico tetracloreto de carbono (CCL4) e hexano, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

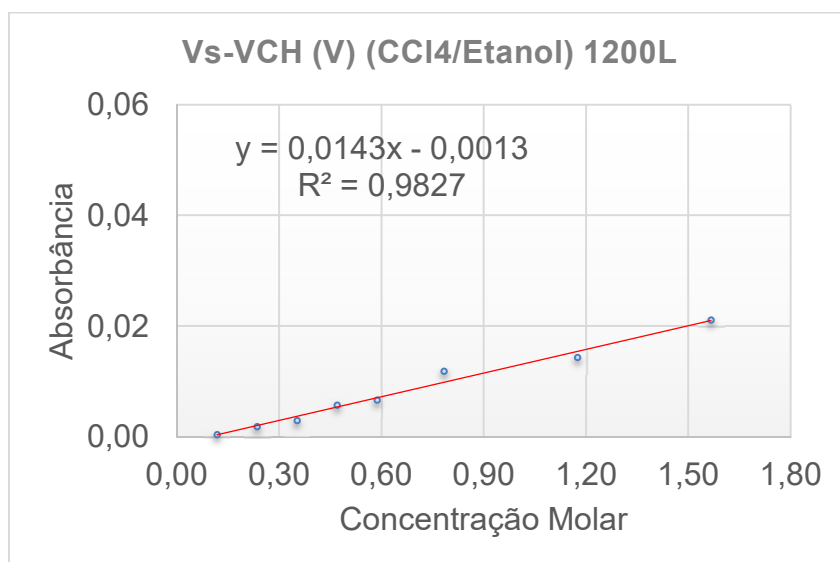


Figura C.2 Absorvância versus concentração molar, para o composto orgânico tetracloreto de carbono (CCL4) e etanol, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

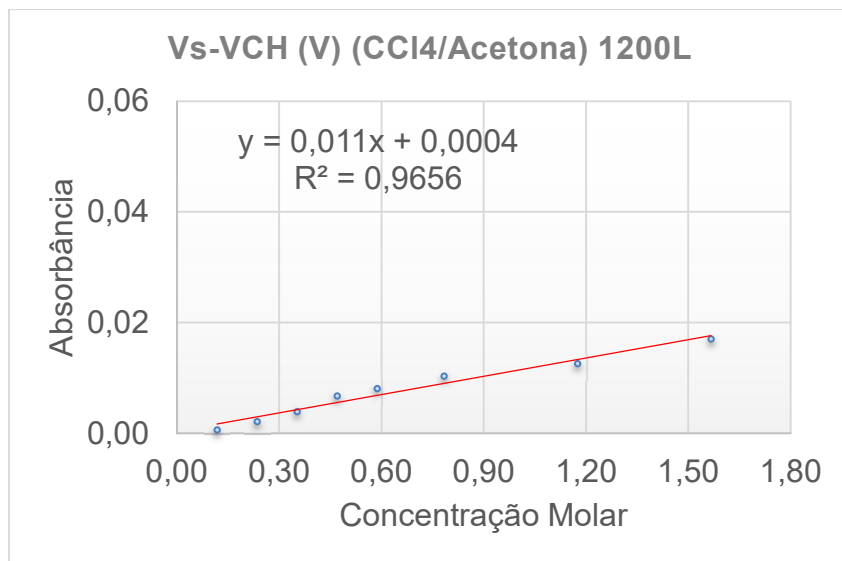


Figura C.3 Absorbância versus concentração molar, para o composto orgânico tetracloreto de carbono (CCL₄) e acetona, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

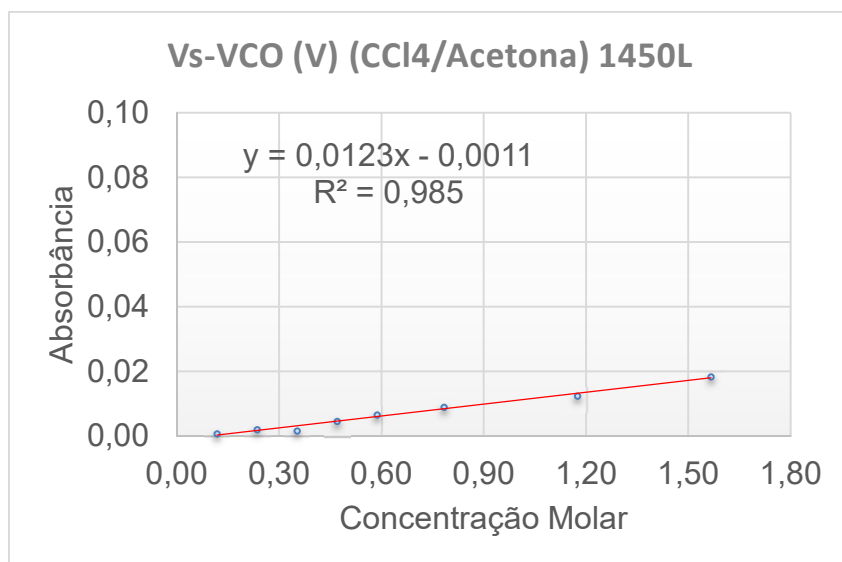


Figura C.4 Absorbância versus concentração molar, para o composto orgânico tetracloreto de carbono (CCL₄) e acetona, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

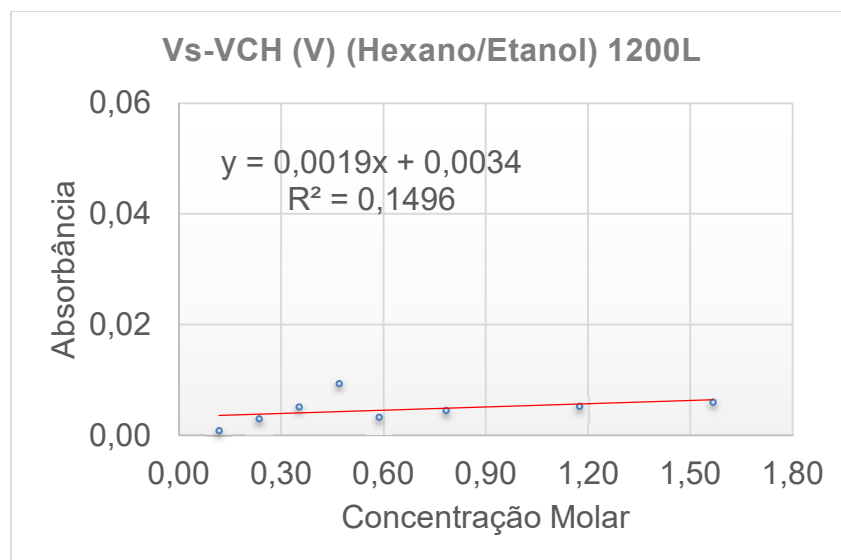


Figura C.5 Absorbância versus concentração molar, para o composto orgânico hexano e etanol, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

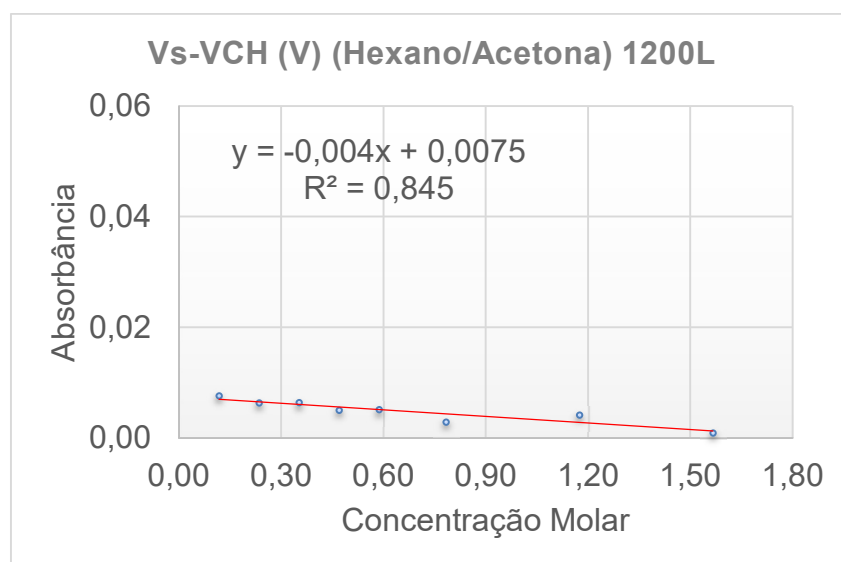


Figura C.6 Absorbância versus concentração molar, para o composto orgânico hexano e acetona, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

APÊNDICE D

Absorbância versus nº de processamentos, para 01 até 15 filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, obtidos durante a validação em bancada.

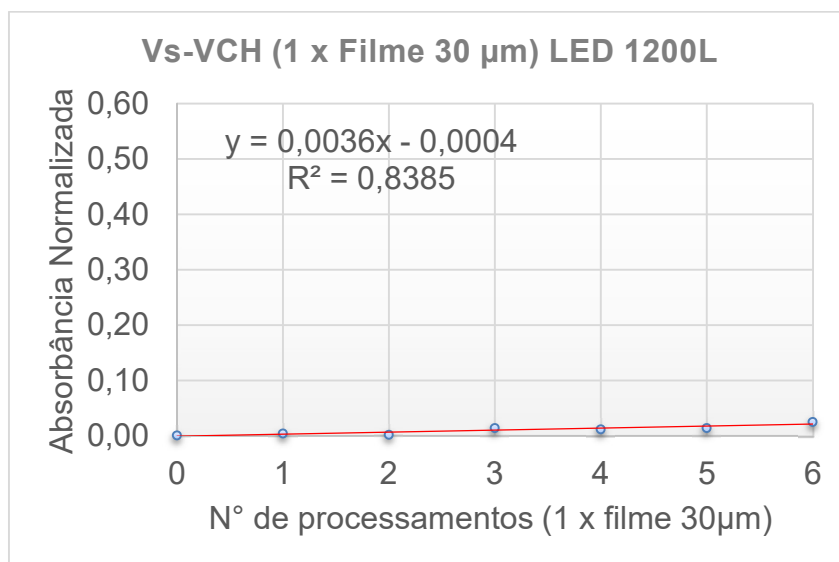


Figura D.1 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 1 (µm) filme polimérico de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

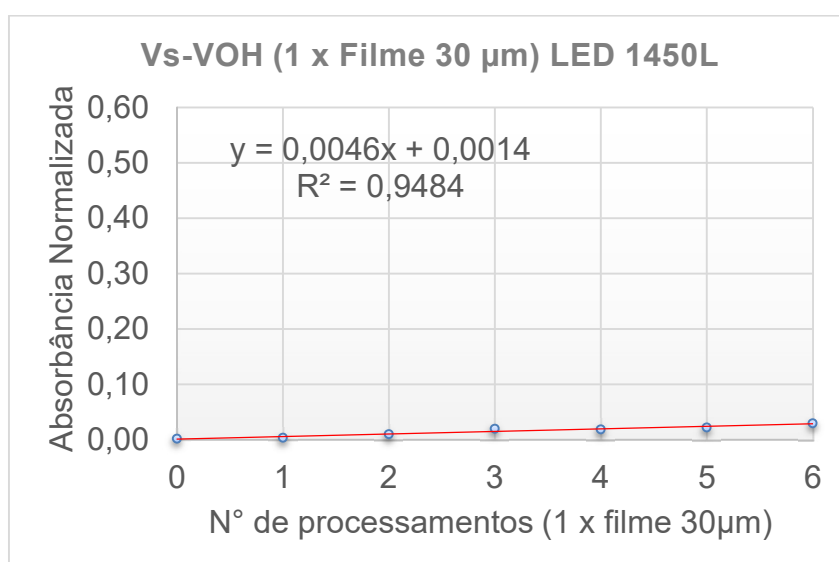


Figura D.2 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 1 (µm) filme polimérico de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

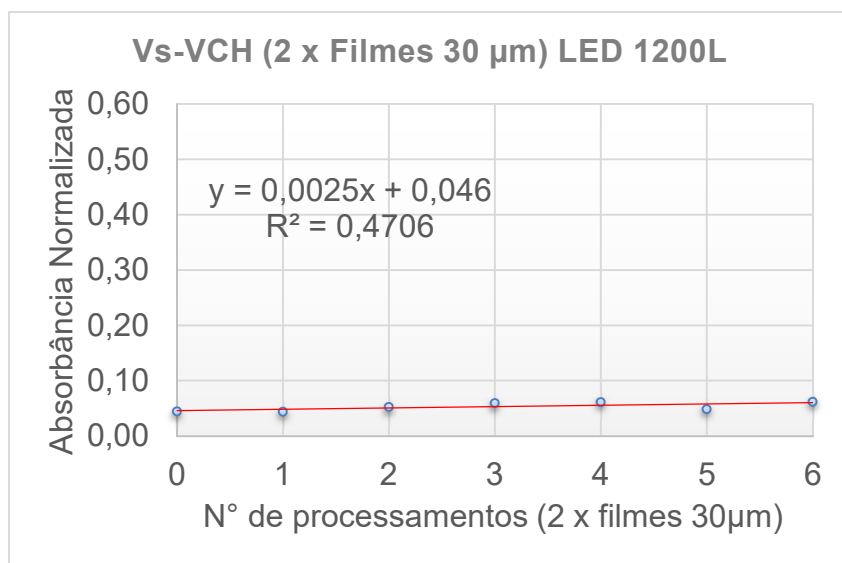


Figura D.3 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 2 (dois) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

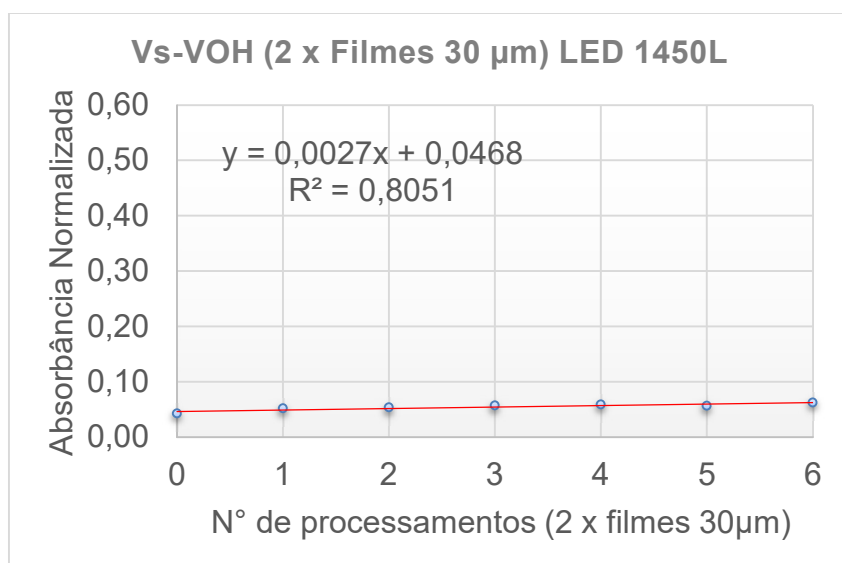


Figura D.4 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 2 (dois) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

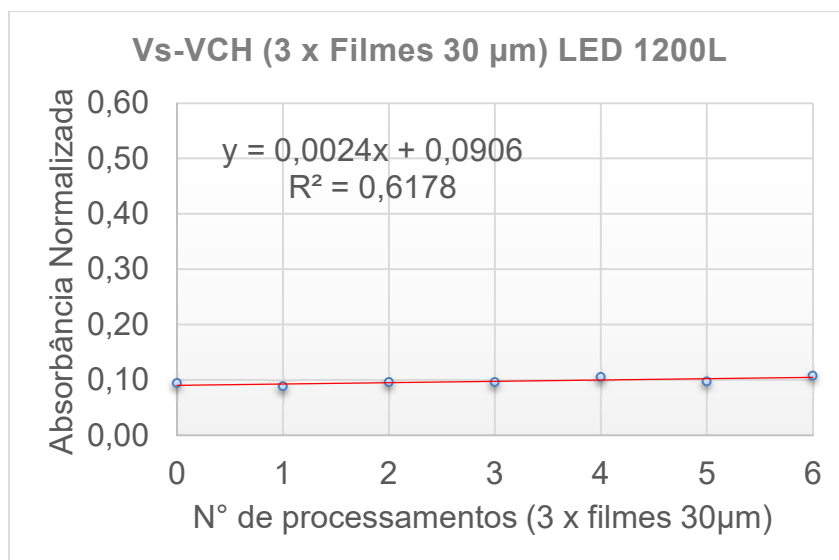


Figura D.5 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 3 (três) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

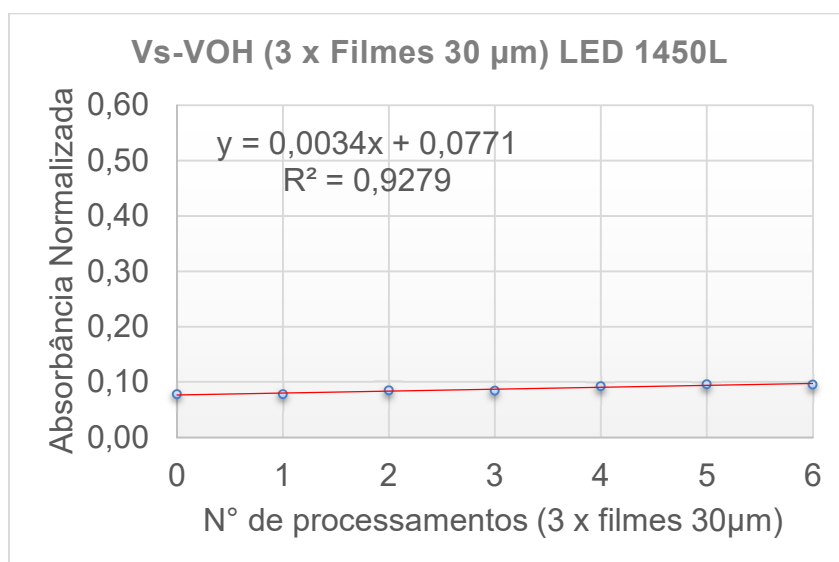


Figura D.6 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 3 (três) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

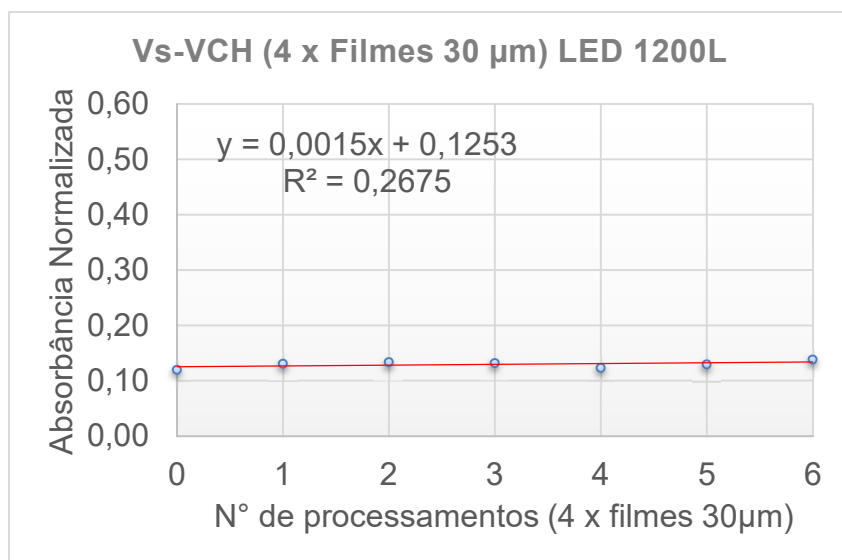


Figura D.7 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 4 (quatro) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

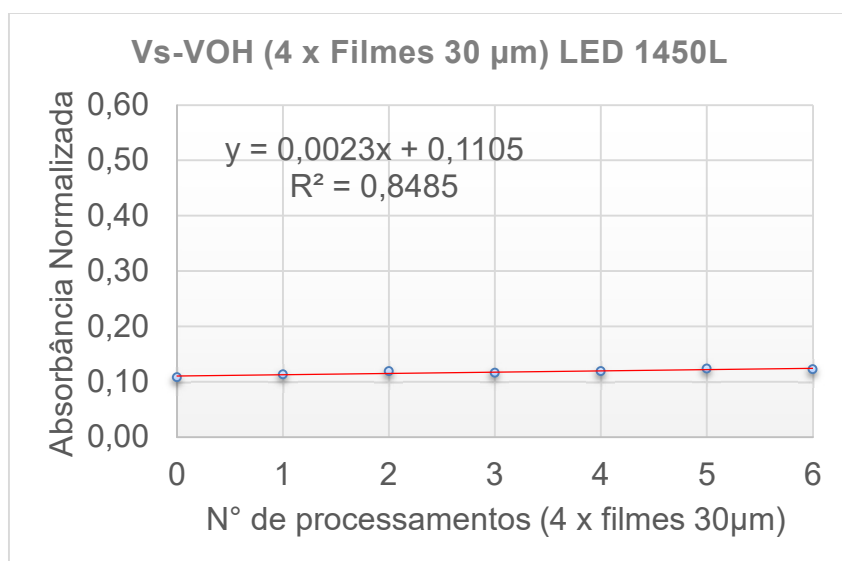


Figura D.8 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 4 (quatro) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

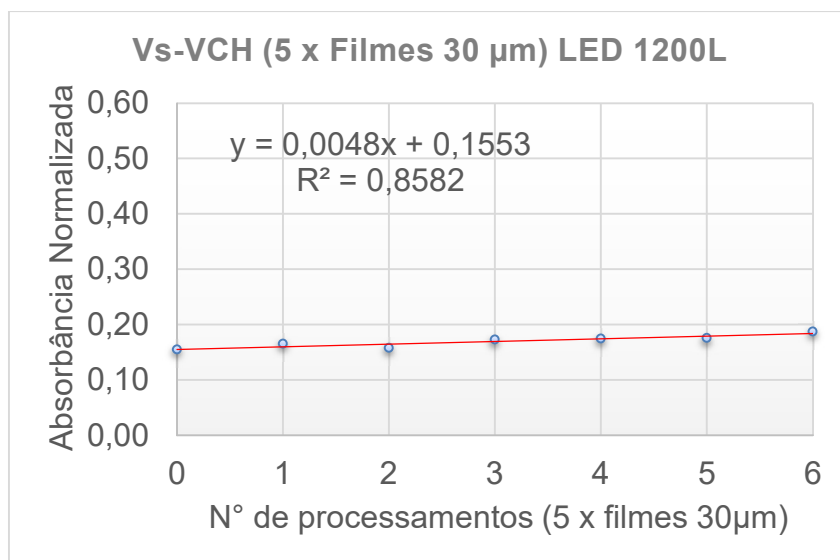


Figura D.9 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 5 (cinco) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

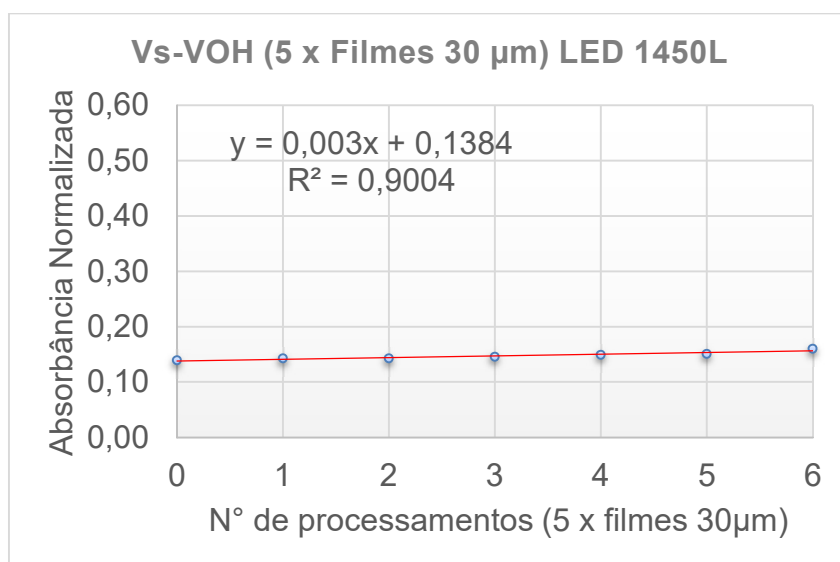


Figura D.10 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 5 (cinco) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

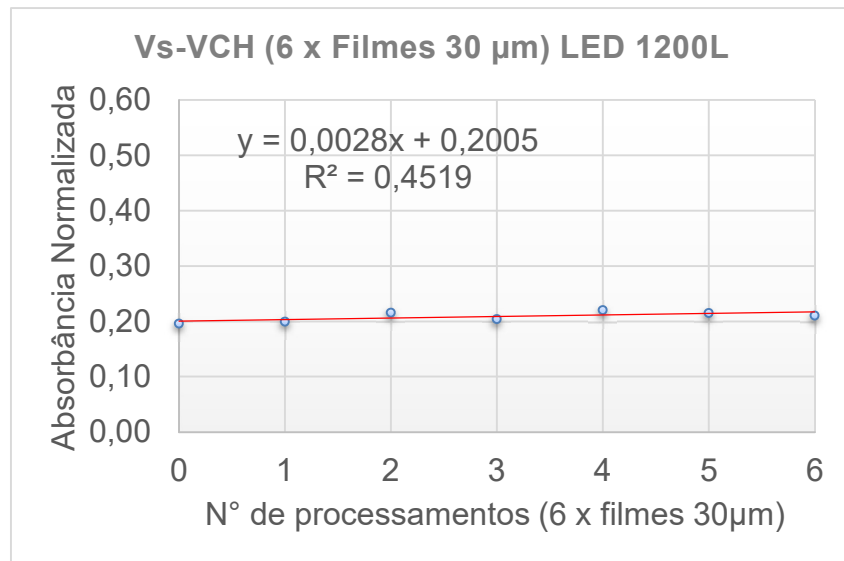


Figura D.11 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 6 (seis) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

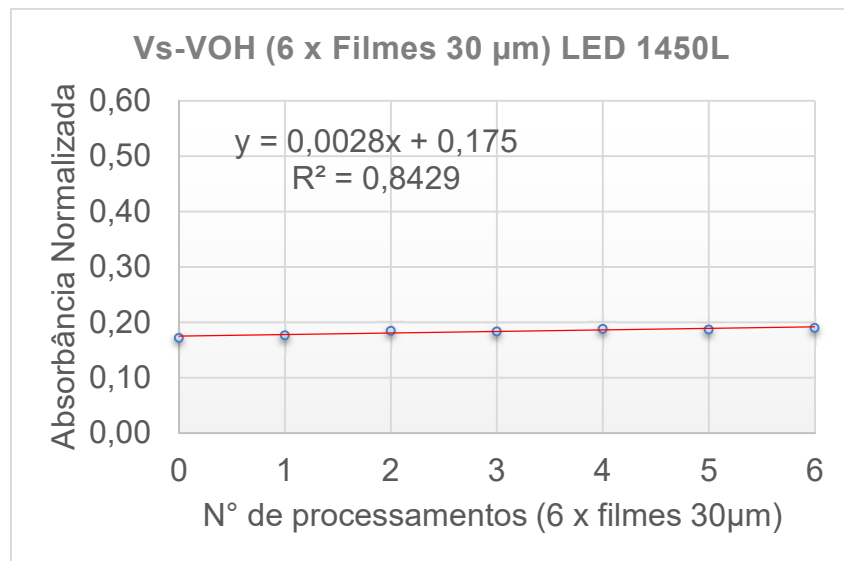


Figura D.12 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 6 (seis) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

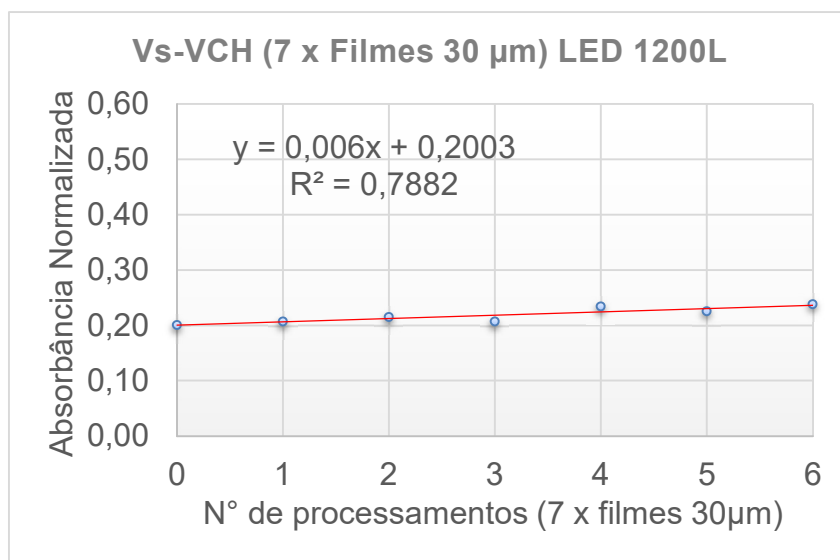


Figura D.13 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 7 (sete) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

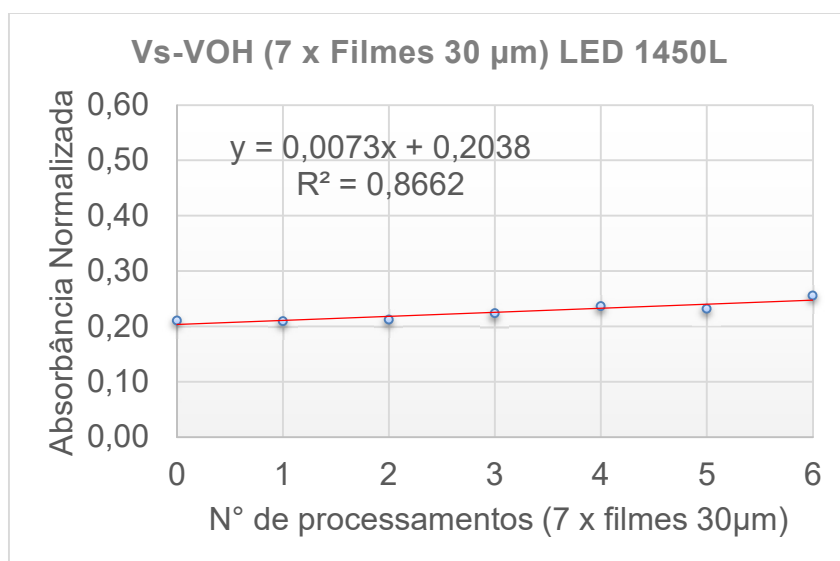


Figura D.14 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 7 (sete) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

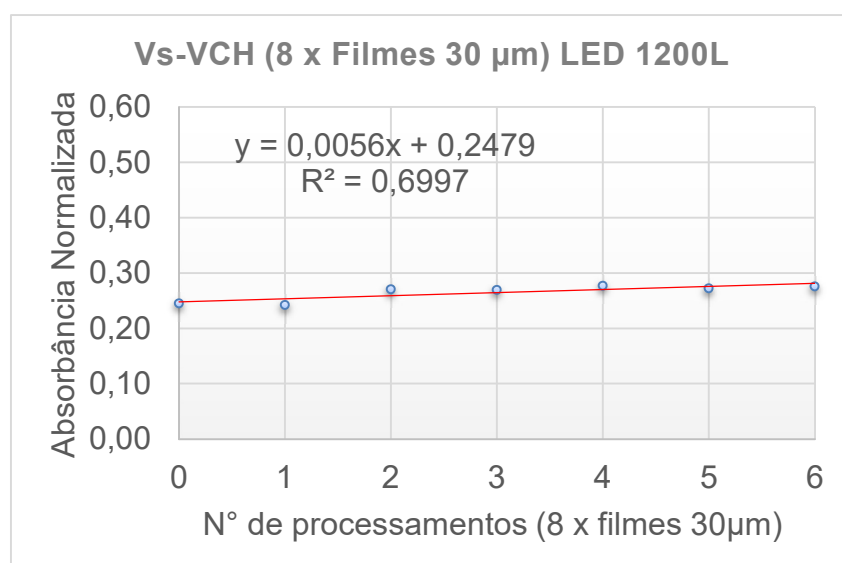


Figura D.15 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 8 (oito) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

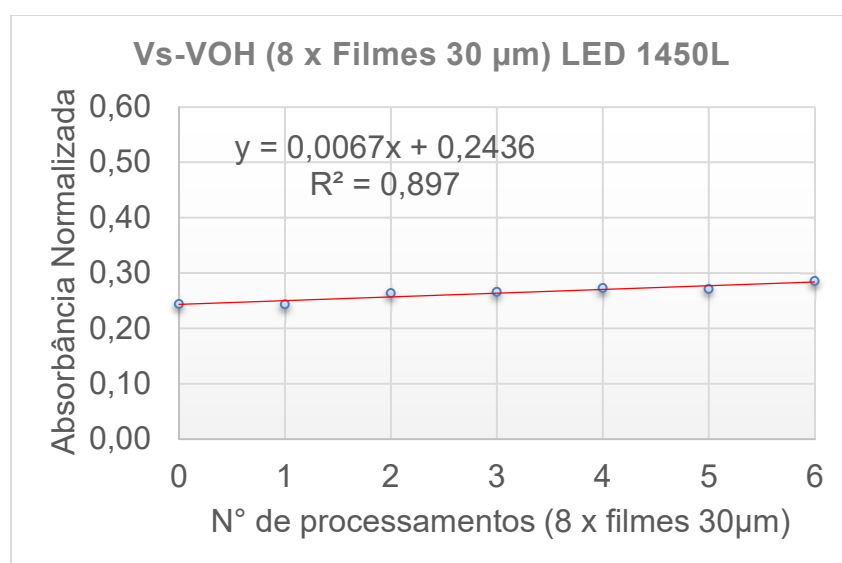


Figura D.16 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 8 (oito) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

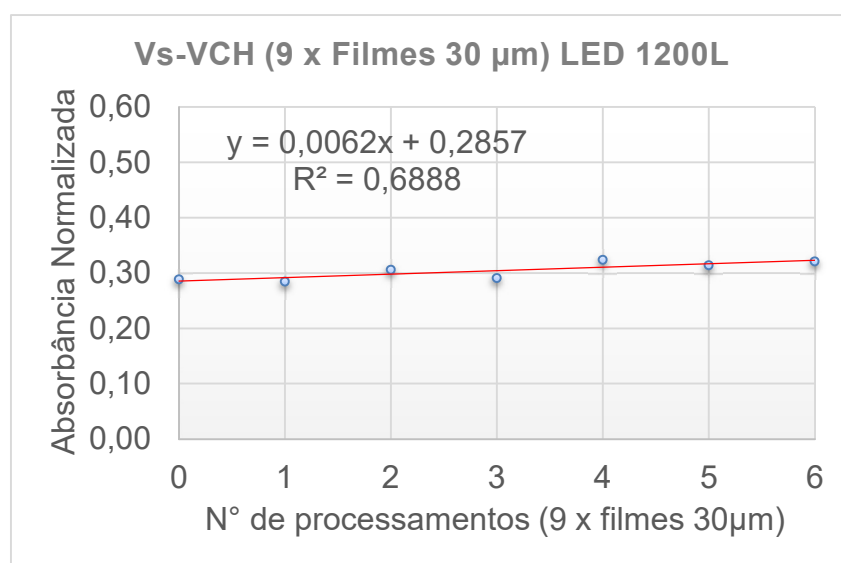


Figura D.17 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 9 (nove) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

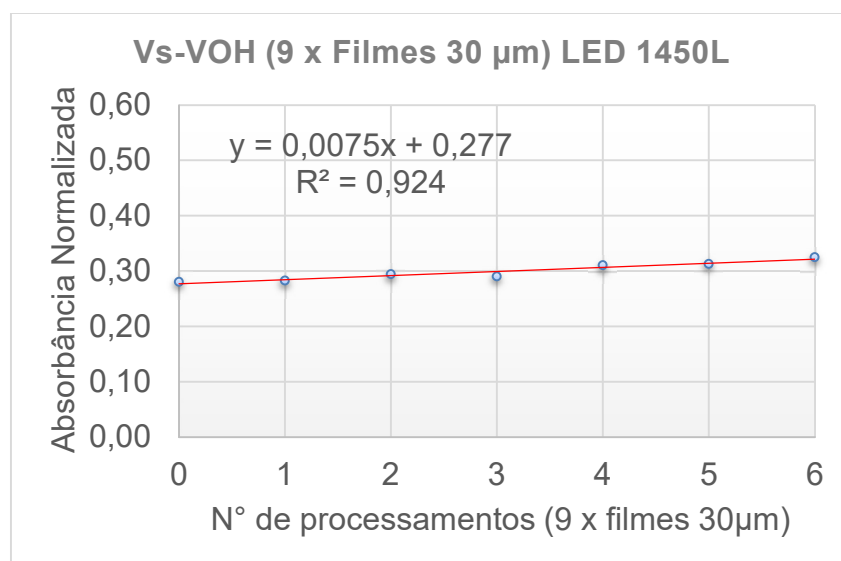


Figura D.18 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 9 (nove) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

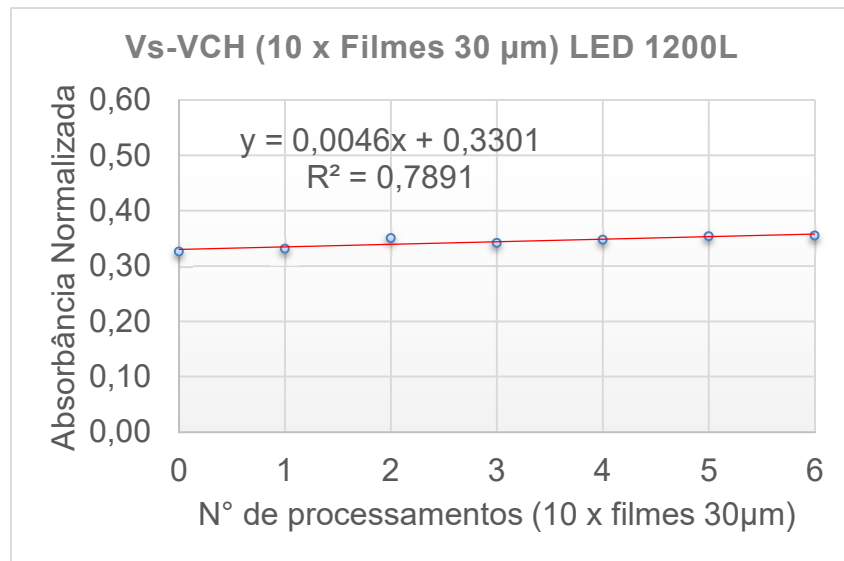


Figura D.19 Absorvância normalizada versus número de processamentos, para 10 (dez) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

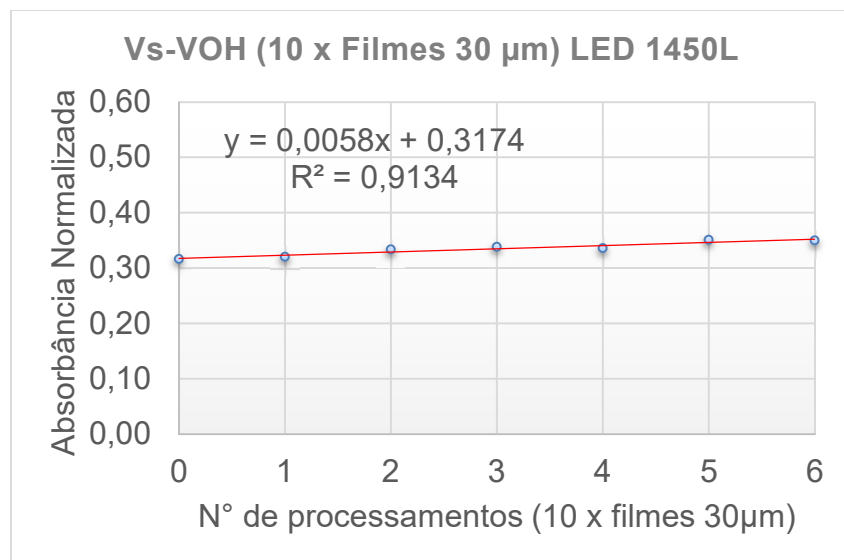


Figura D.20 Absorvância normalizada versus número de processamentos, para 10 (dez) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

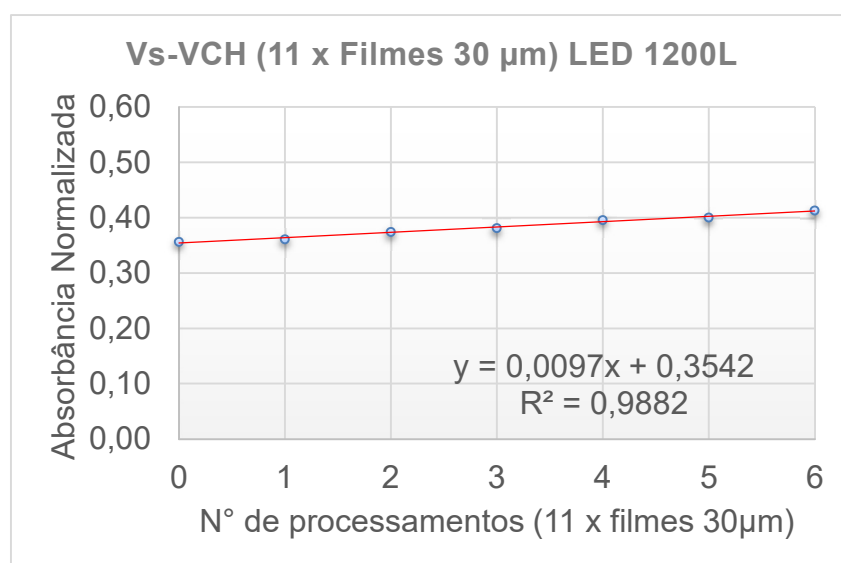


Figura D.21 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 11 (onze) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

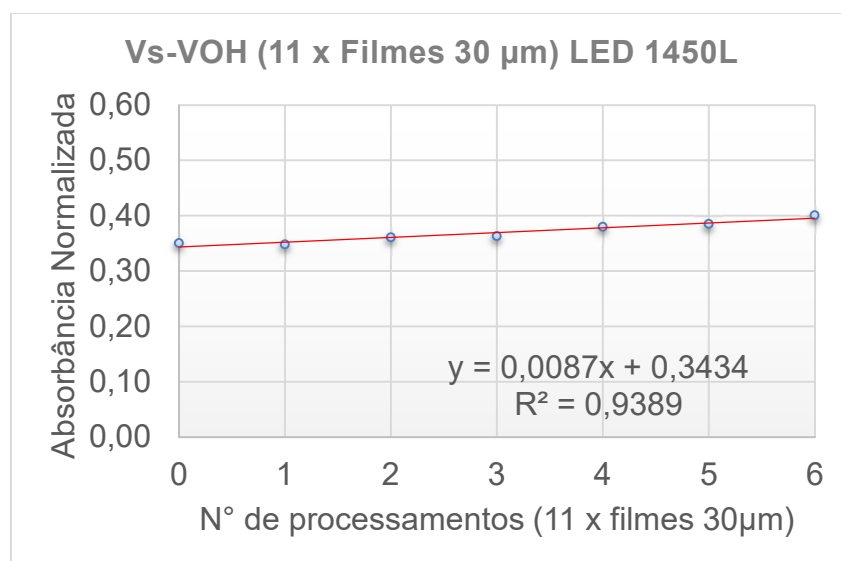


Figura D.22 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 11 (onze) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

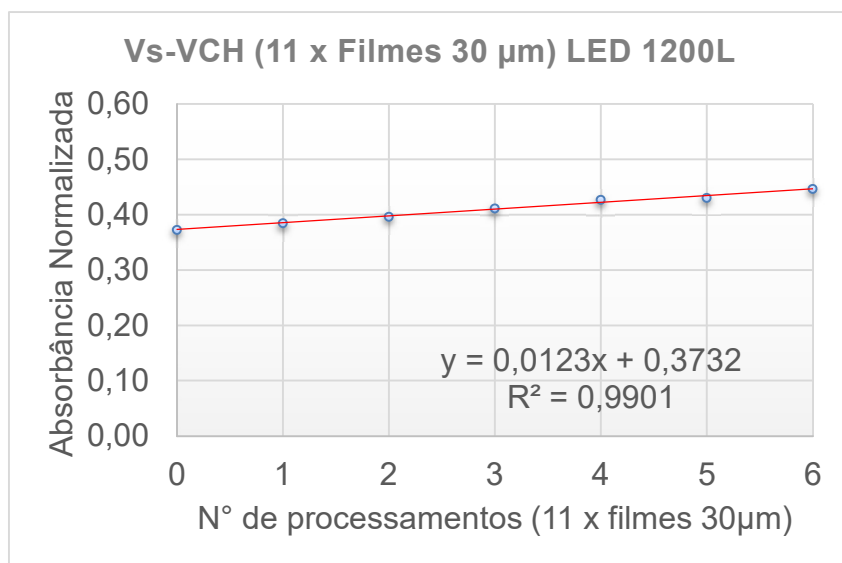


Figura D.23 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 12 (doze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

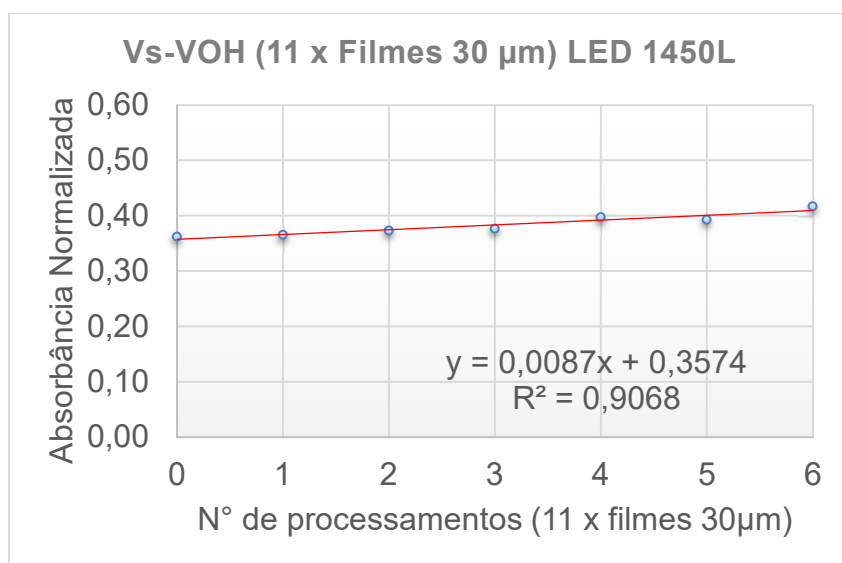


Figura D.24 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 12 (doze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

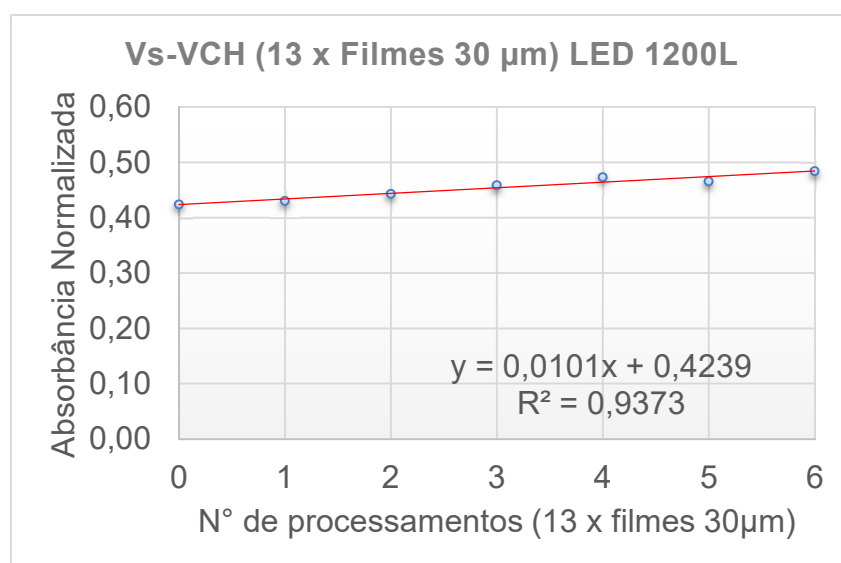


Figura D.25 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 13 (treze) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

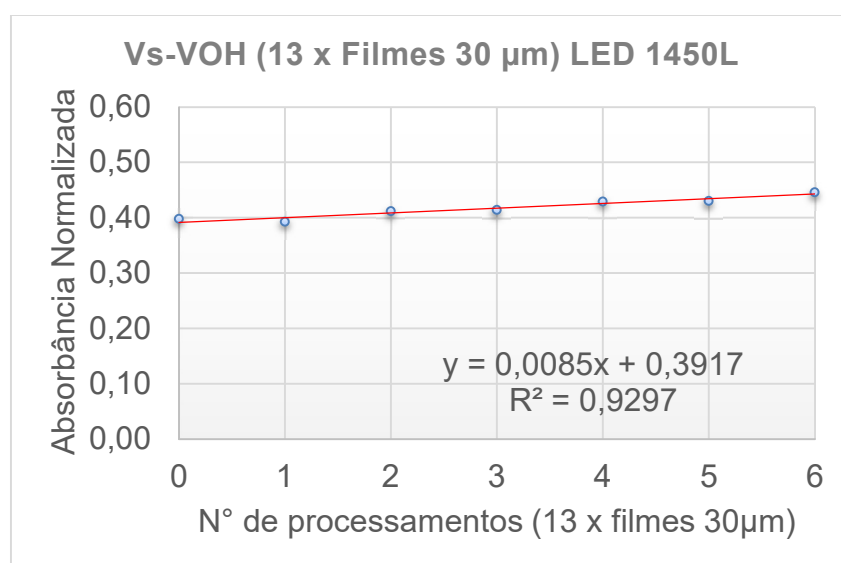


Figura D.26 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 13 (treze) filmes poliméricos de PP com 30 μ m de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

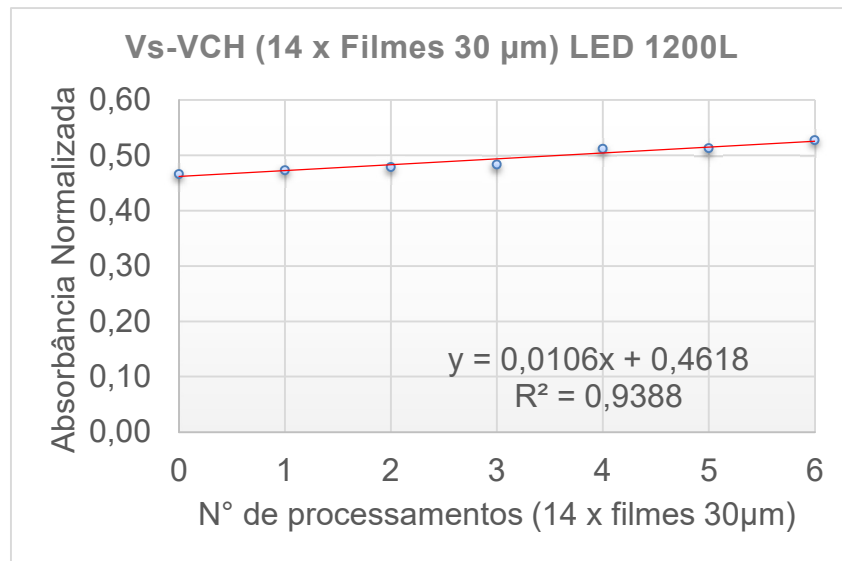


Figura D.27 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 14 (quatorze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

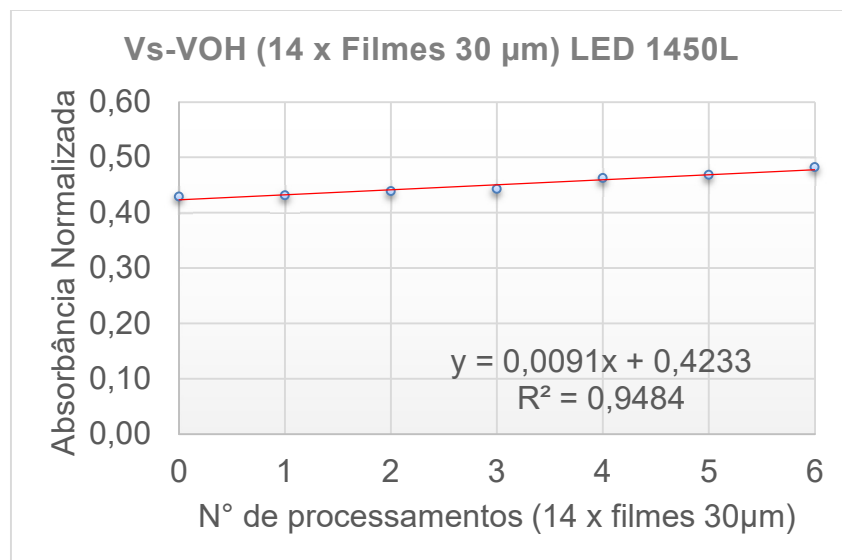


Figura D.28 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 14 (quatorze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

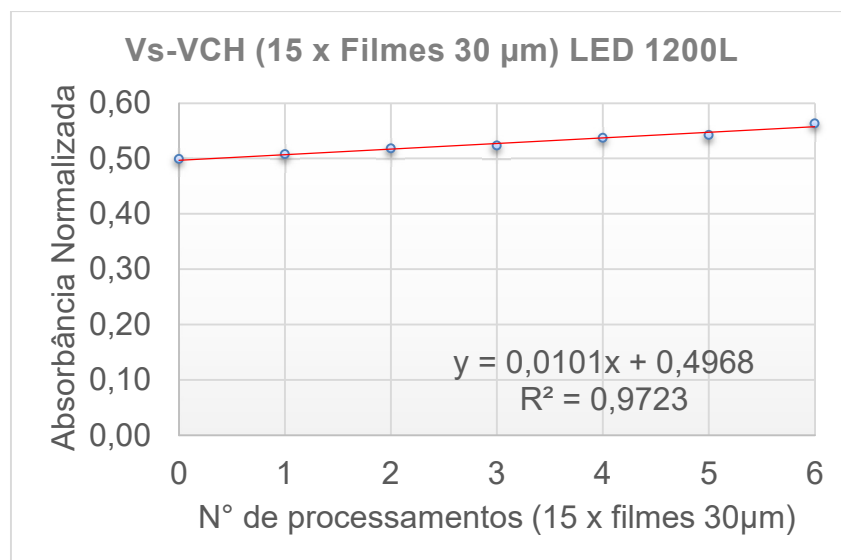


Figura D.29 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 15 (quinze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

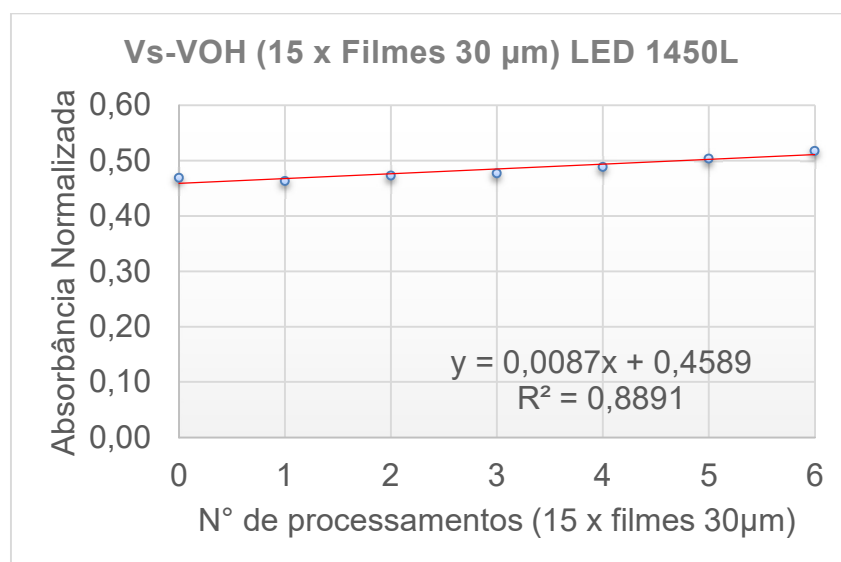


Figura D.30 Absorbância normalizada versus número de processamentos, para 15 (quinze) filmes poliméricos de PP com 30µm de espessura, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE E

Resultados de transmitância versus n° de filmes poliméricos de PP, com 30µm de espessura, para até 06 ciclos de processamento, obtidos durante a validação em bancada.

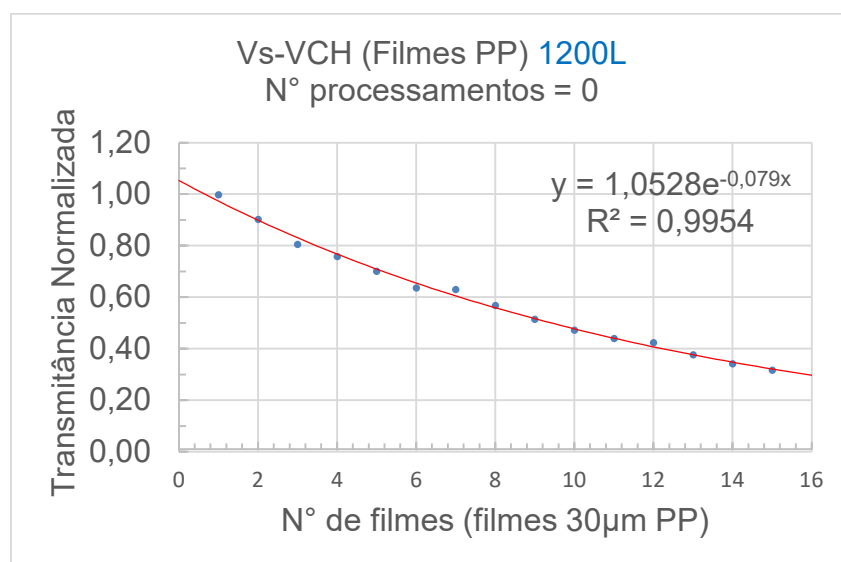


Figura E.1 Transmitância normalizada versus número de filmes (não processados em extrusora), com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

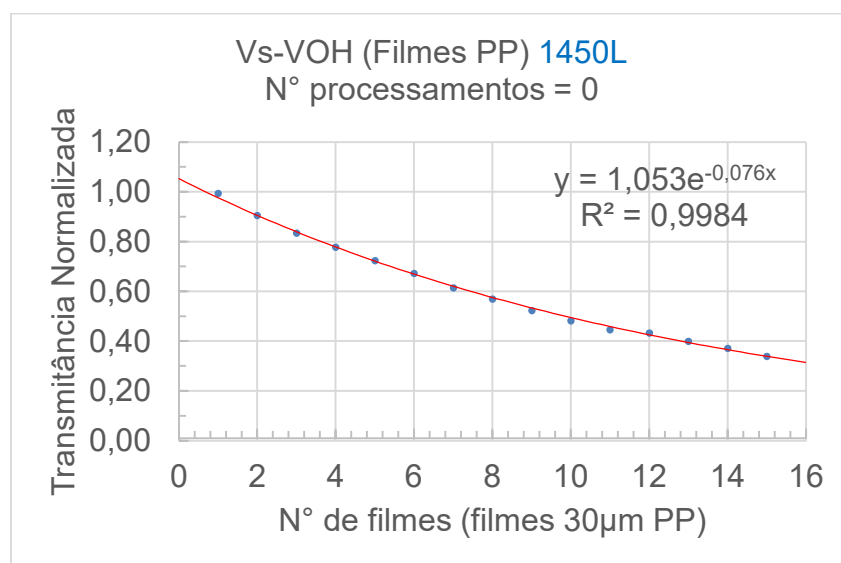


Figura E.2 Transmitância normalizada versus número de filmes (não processados em extrusora), com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

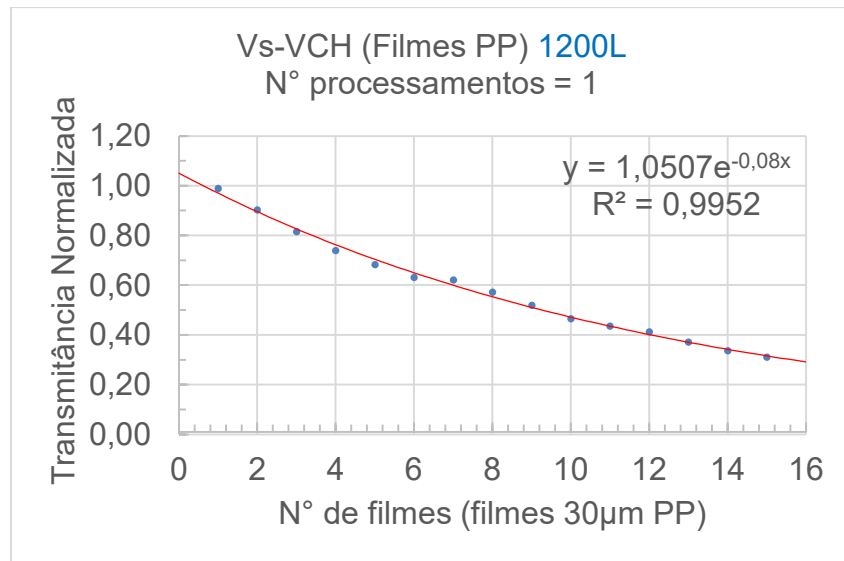


Figura E.3 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por uma vez, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

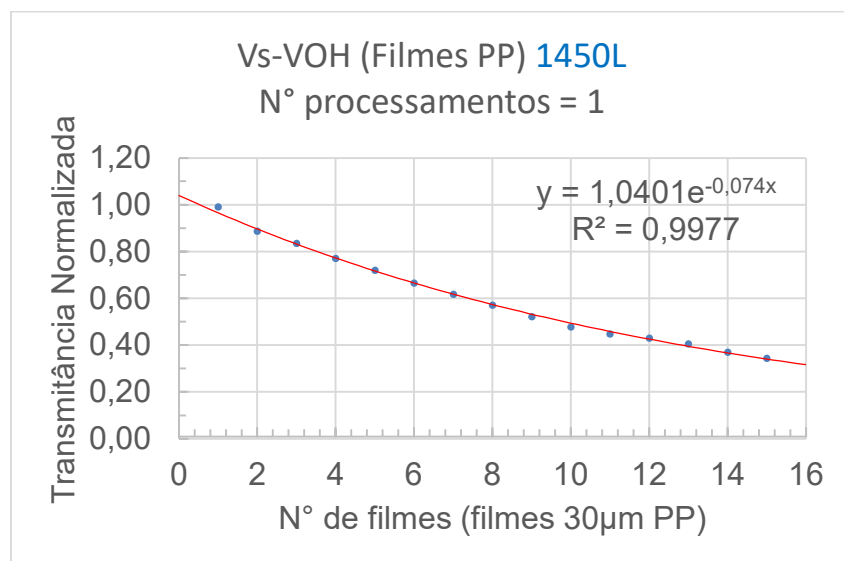


Figura E.4 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por uma vez, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

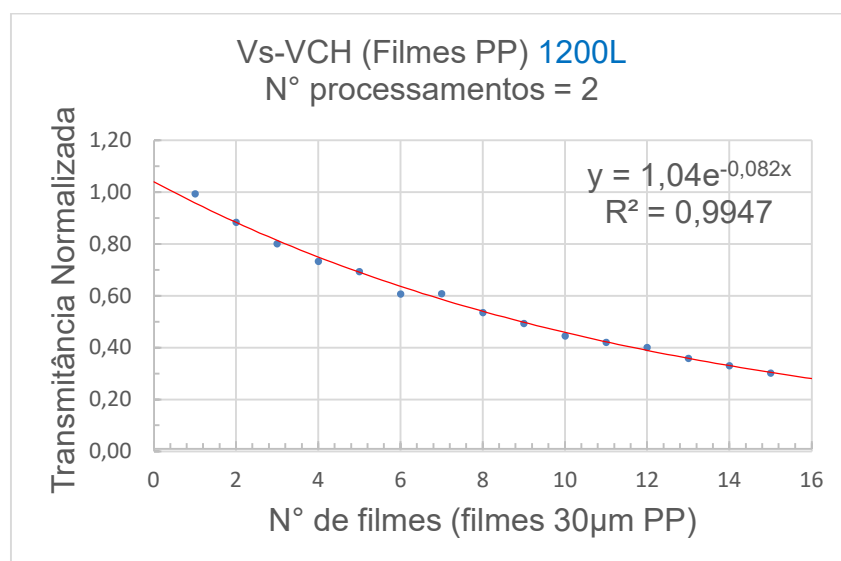


Figura E.5 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por duas vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

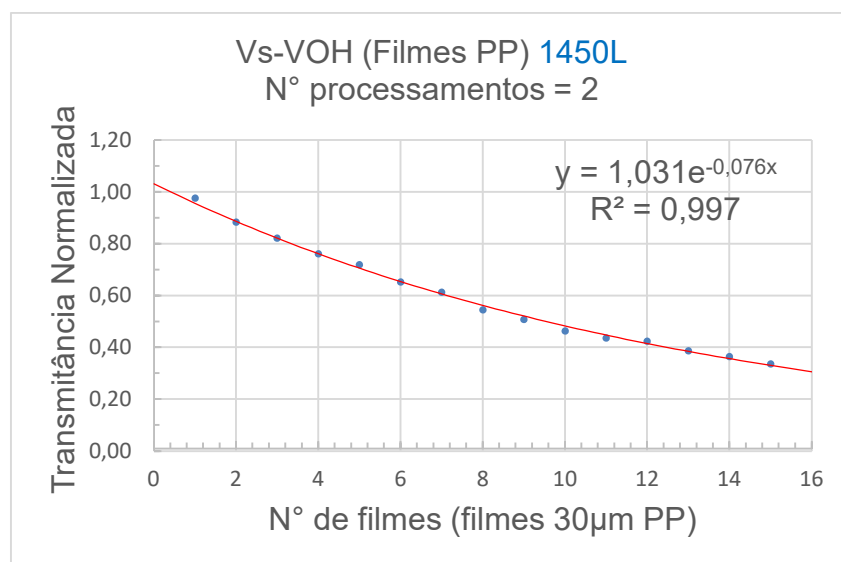


Figura E.6 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por duas vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

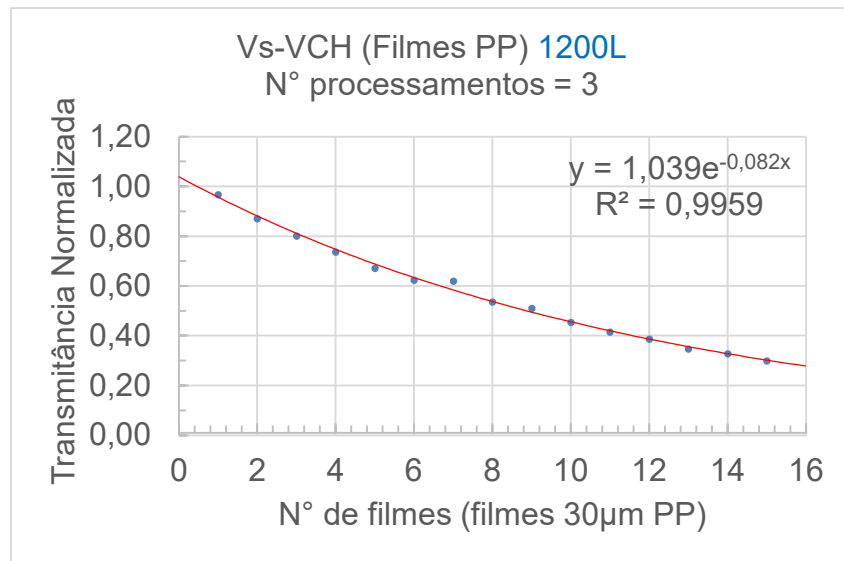


Figura E.7 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por três vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

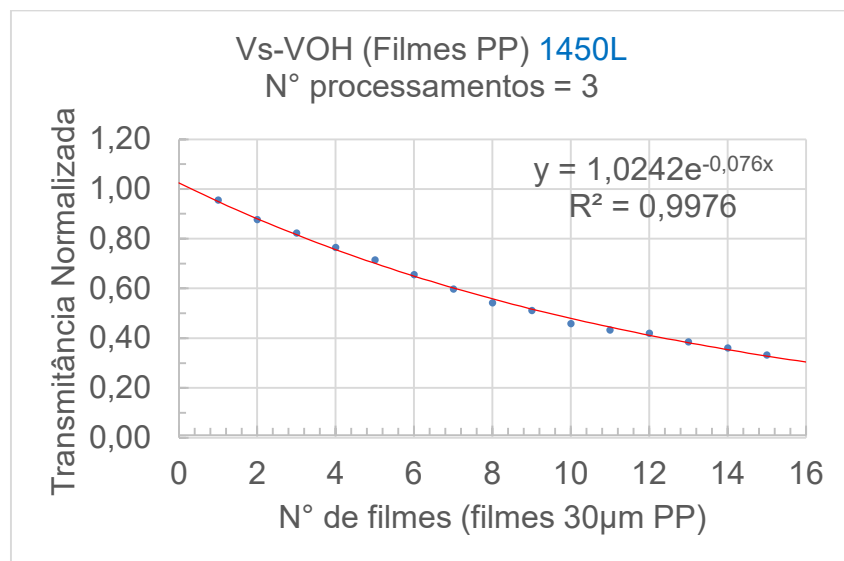


Figura E.8 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por três vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

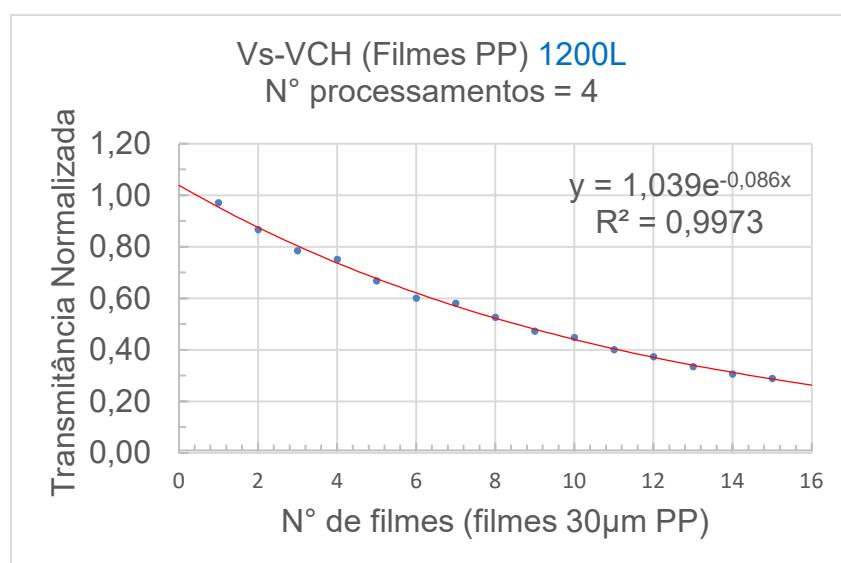


Figura E.9 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por quatro vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

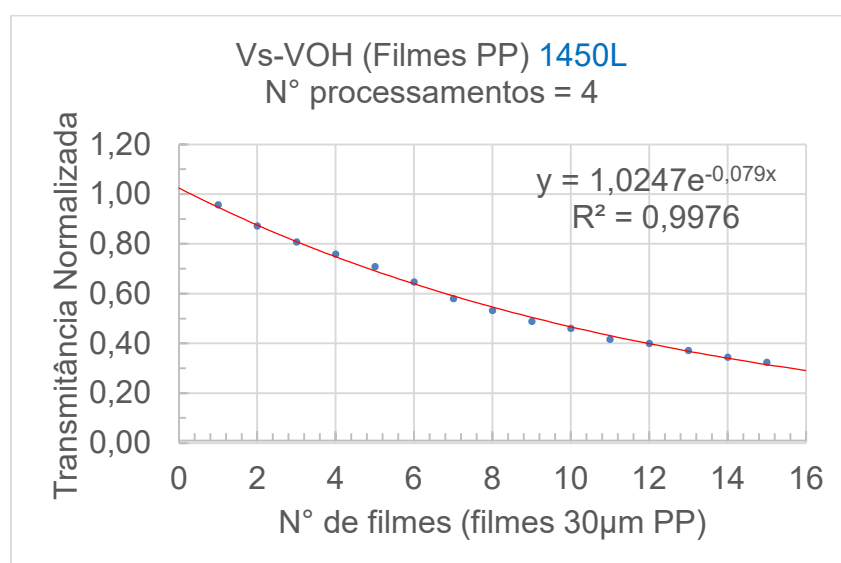


Figura E.10 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por quatro vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

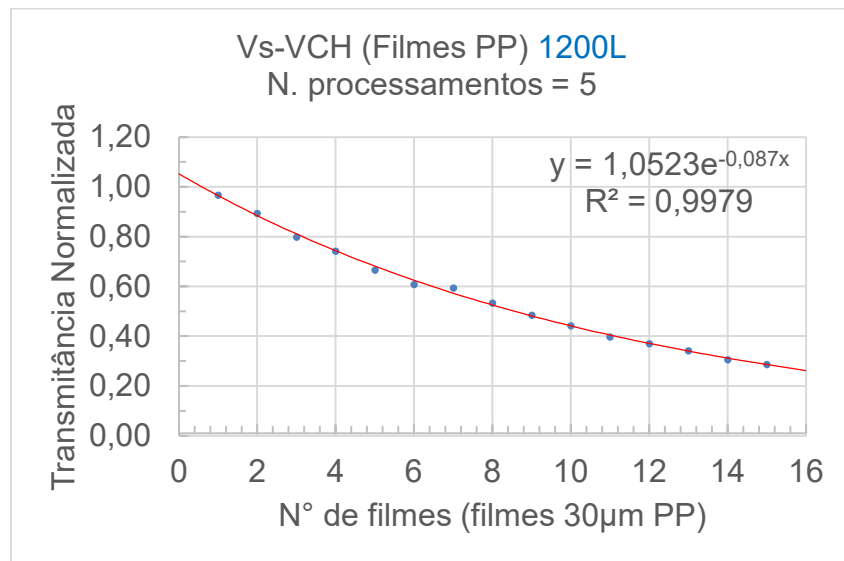


Figura E.11 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por cinco vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

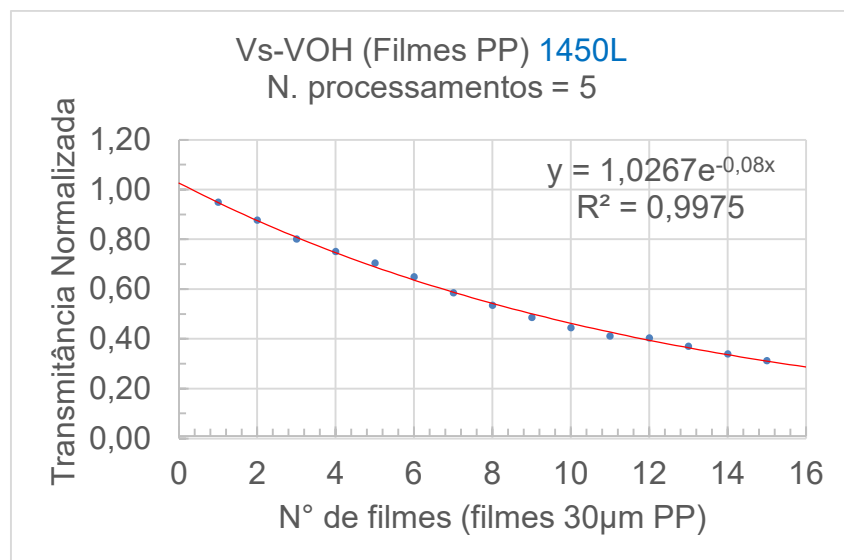


Figura E.12 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por cinco vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

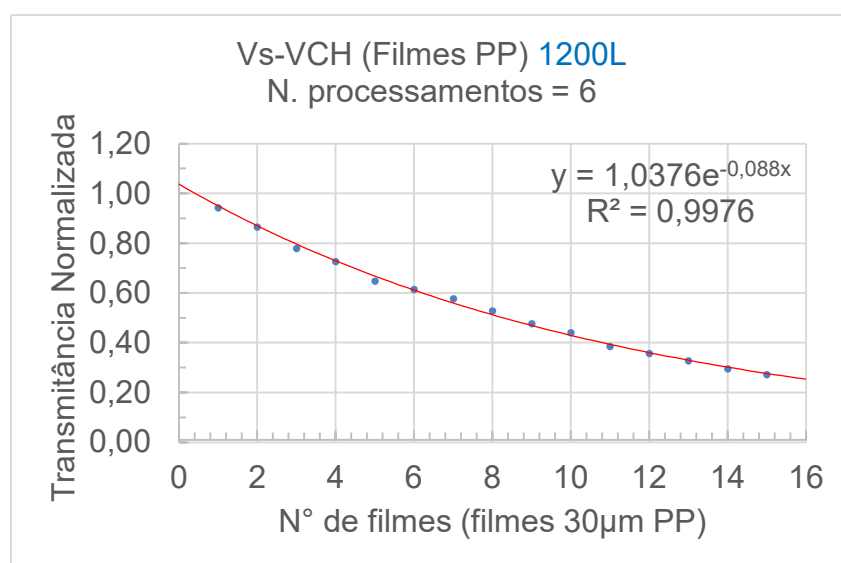


Figura E.13 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por seis vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1200L-FDPS3x3.

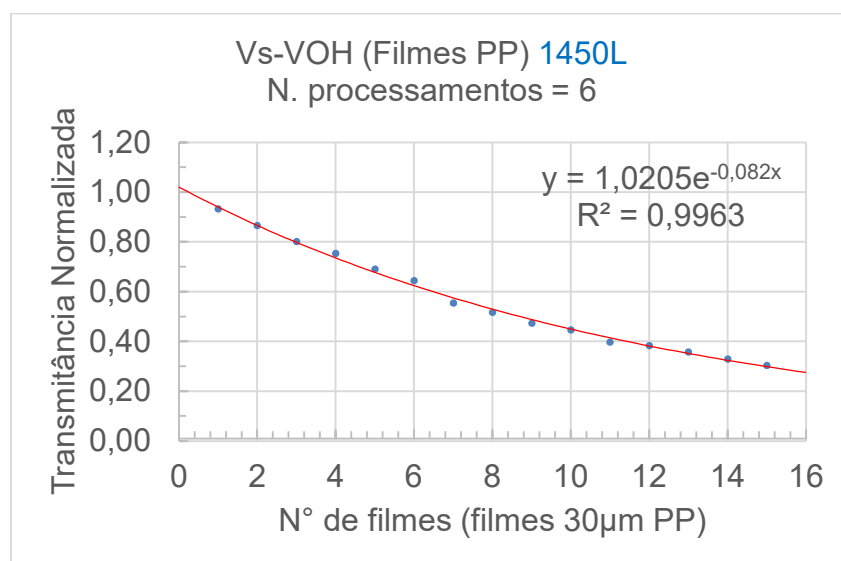


Figura E.14 Transmitância normalizada versus número de filmes poliméricos processados por seis vezes, com utilização do conjunto emissor-receptor LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE F

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada versus tempo, para traçador de PP com massa de 5 g e com diferentes ciclos de processamento. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

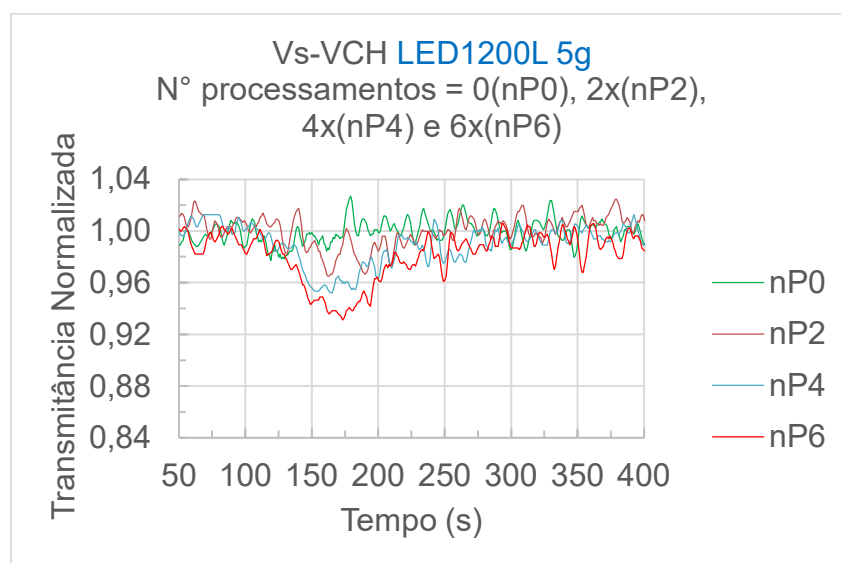


Figura F.1 Transmitância normalizada versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 5 g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

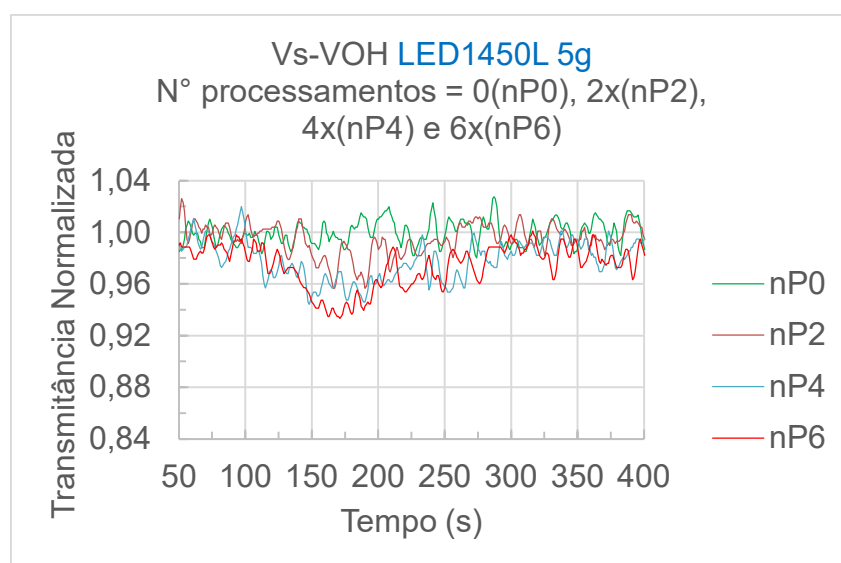


Figura F.2 Transmitância normalizada versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 5 g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE G

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada (ponto de mínima transmitância) versus número de processamentos (nP), para traçador de PP com massa de 5 g. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

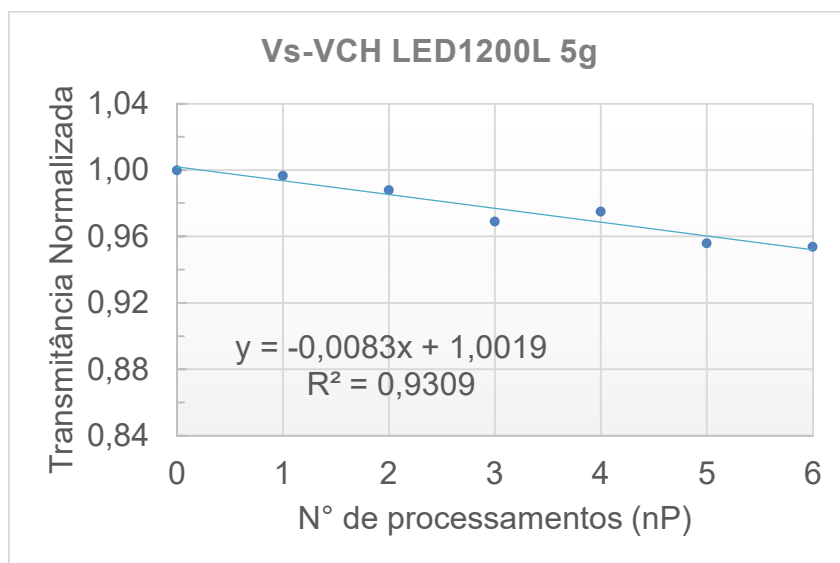


Figura G.1 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 5 g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

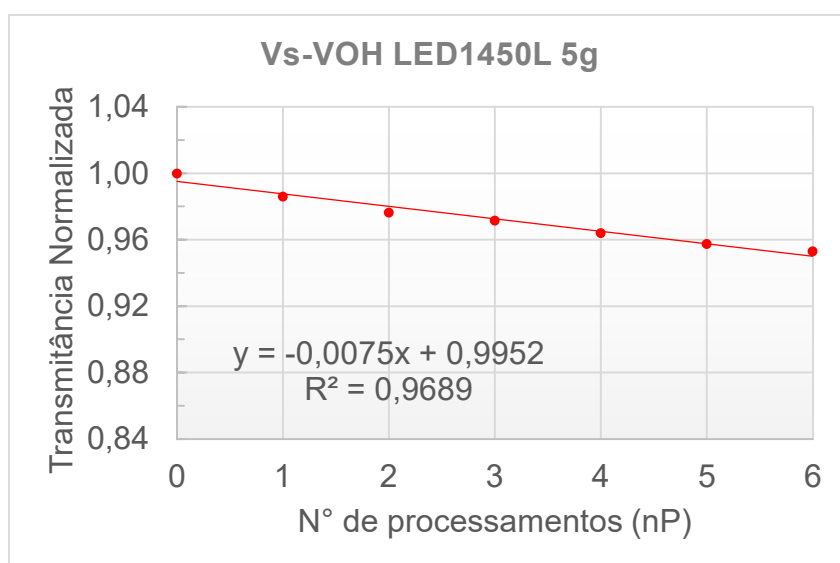


Figura G.2 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 5 g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE H

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada versus tempo, para traçador de PP com massa de 10g e com diferentes ciclos de processamento. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

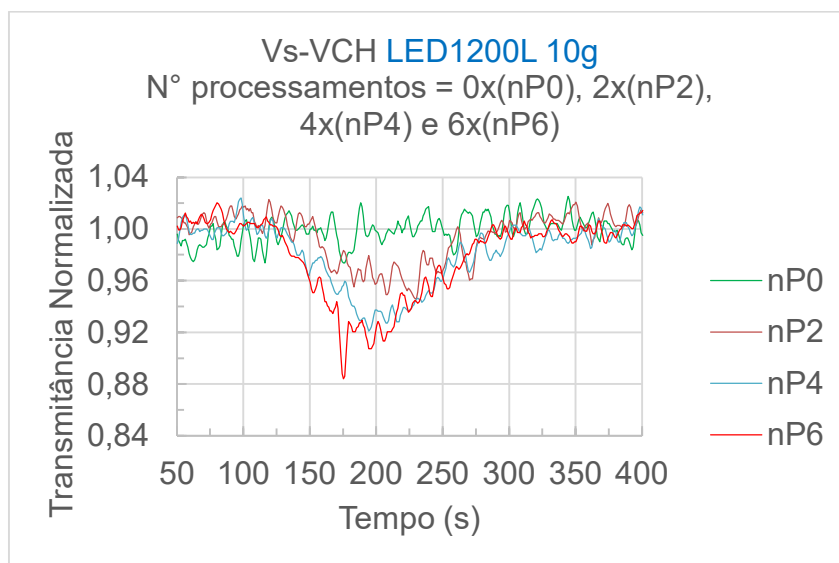


Figura H.1 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 10g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

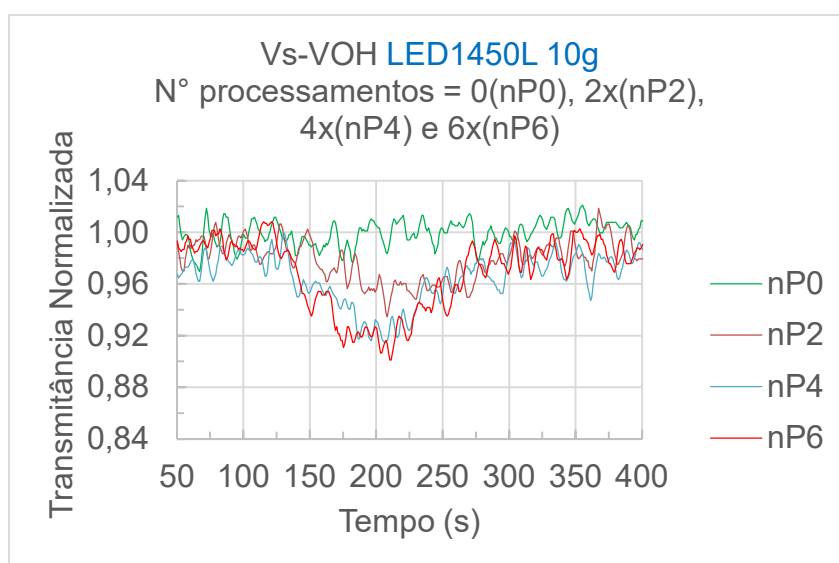


Figura H.2 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 10g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE I

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada (ponto de mínima transmitância) versus número de processamentos (nP), para traçador de PP com massa de 5 g. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

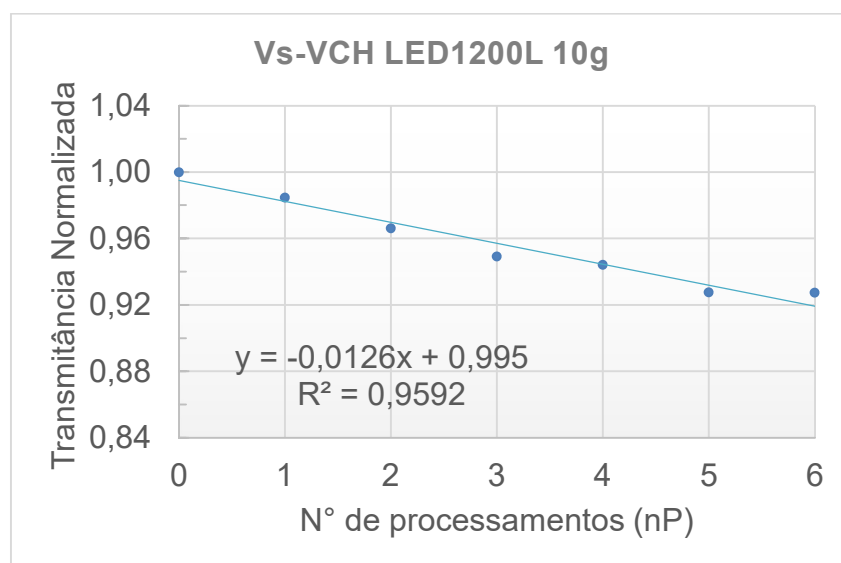


Figura I.1 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 10g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

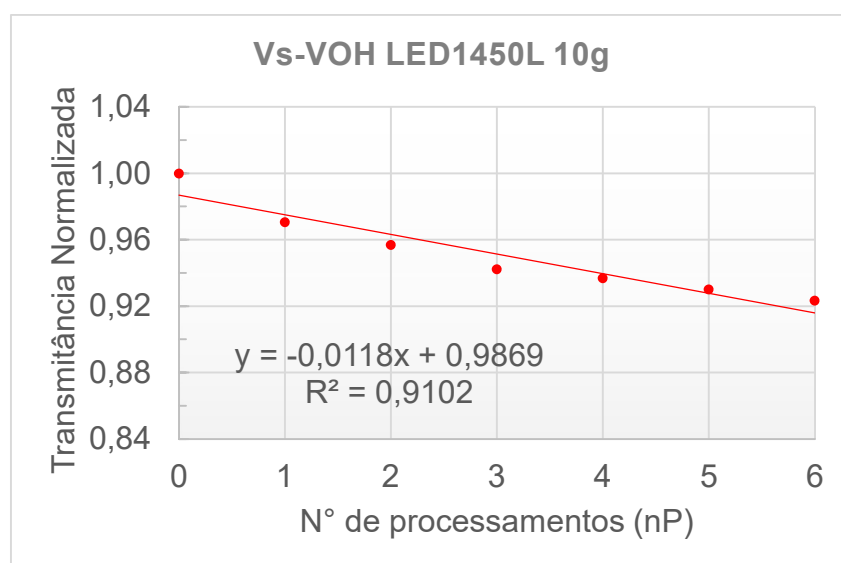


Figura I.2 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 10g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE J

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada versus tempo, para traçador de PP com massa de 20g e com diferentes ciclos de processamento. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

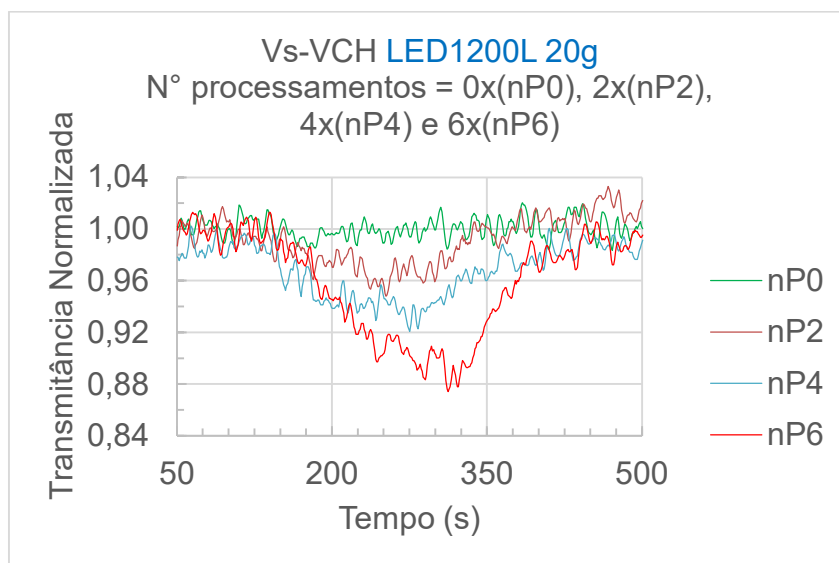


Figura J.1 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 20g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

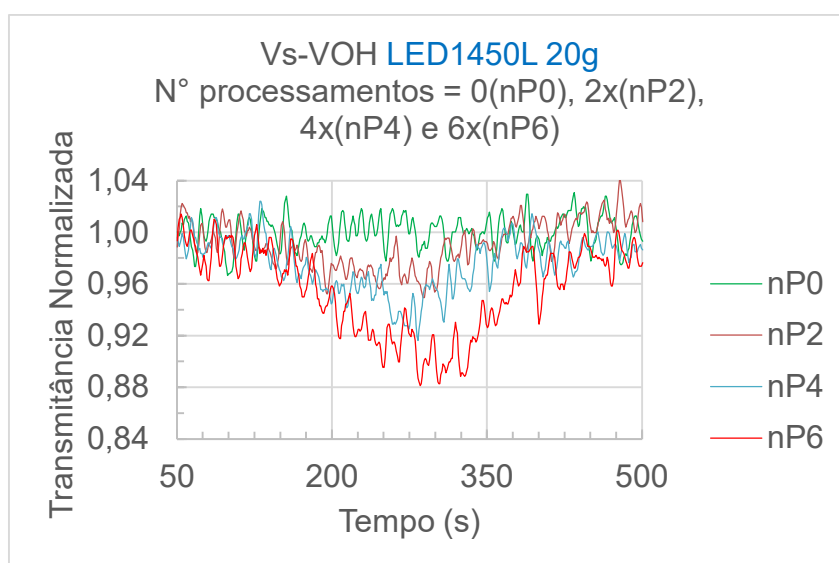


Figura J.2 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massa de 20g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE K

Gráficos com os resultados de transmitância normalizada (ponto de mínima transmitância) versus número de processamentos (nP), para traçador de PP com massa de 20g. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

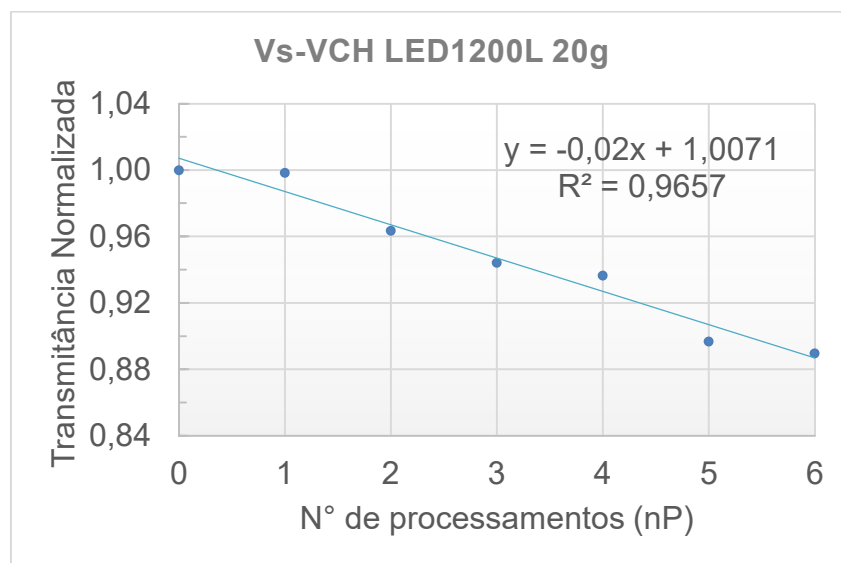


Figura K.1 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 20g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

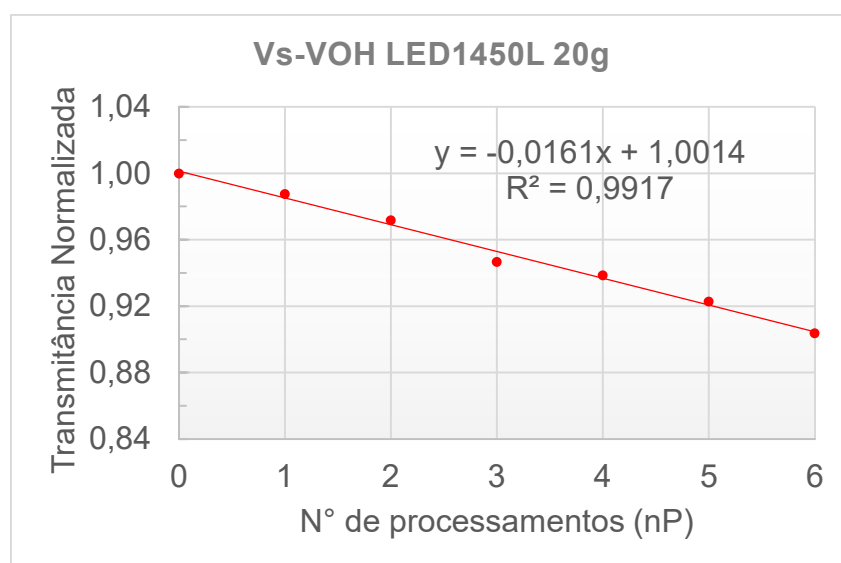


Figura K.2 Transmitância versus n° de processamentos, no estado transiente, traçador com massa de 20g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE L

Resultados de transmitância versus tempo, obtidas durante o processamento do PP, para o sexto ciclo de processamento (nP6), e traçadores com massas de 5 e 15 g. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

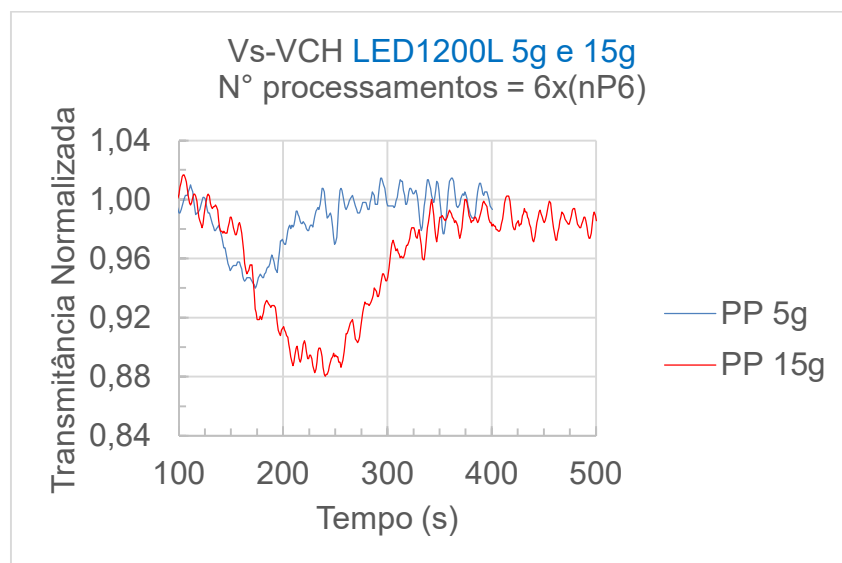


Figura L.1 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massas de 5 e 15 g e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

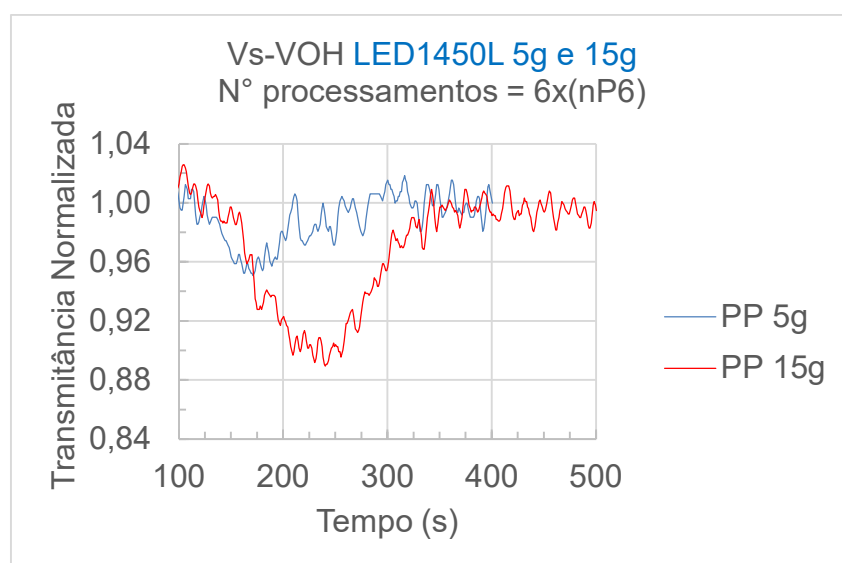


Figura L.2 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massas de 5 e 15 g e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE M

Resultados de transmitância versus tempo, obtidas durante o processamento do PP, para o sexto ciclo de processamento (nP6), e traçadores com massas de 5, 10, 15 e 20g. Os ensaios foram realizados na extrusora, no estado transiente, com monitoramento realizado de forma *in-line* na região do NIR.

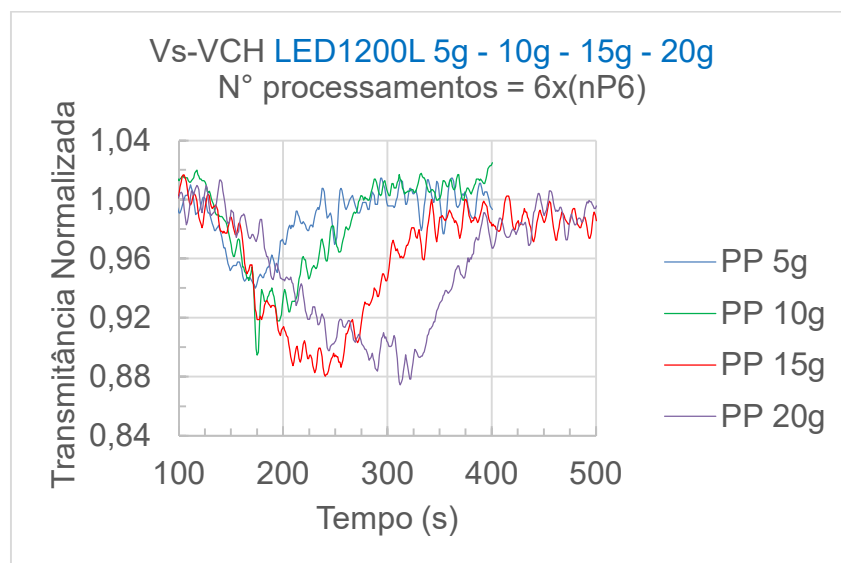


Figura M.1 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massas de 5, 10, 15 e 20 e com utilização do conjunto LED1200L-FDPS3x3.

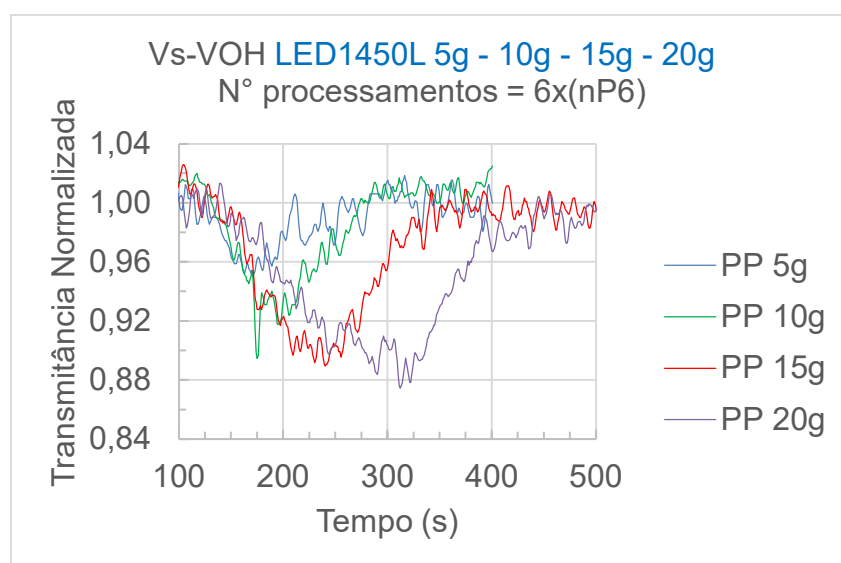


Figura M.2 Transmitância versus tempo, no estado transiente, traçador com massas de 5, 10, 15 e 20 e com utilização do conjunto LED1450L-FDPS3x3.

APÊNDICE N

Mapa com absorções de polímeros e faixas de emissão e recepção de radiação eletromagnética pelas tecnologias comercialmente disponíveis no mercado.

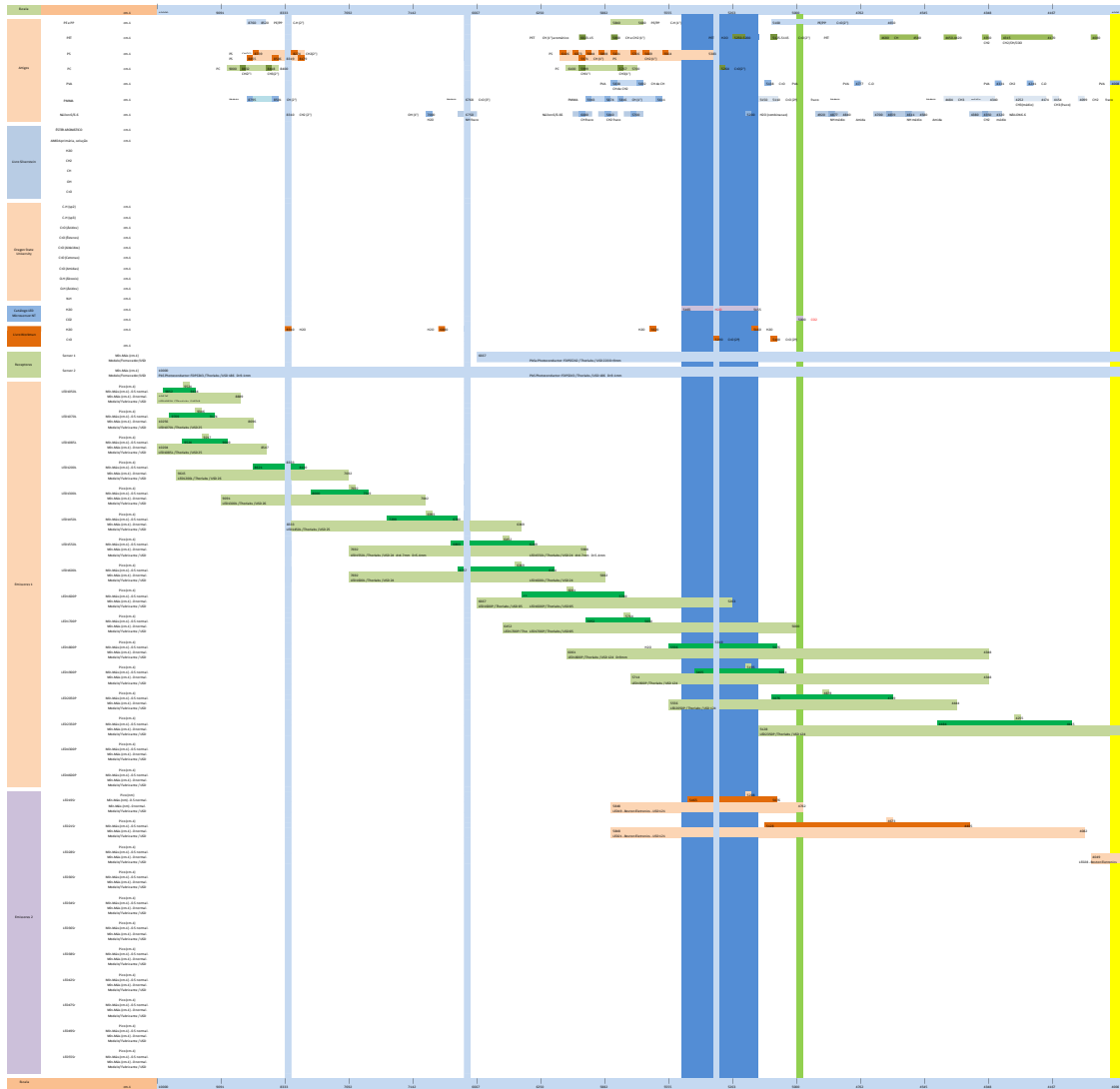


Figura N.1 Mapa na faixa de 10.000 a 4.000 cm⁻¹.

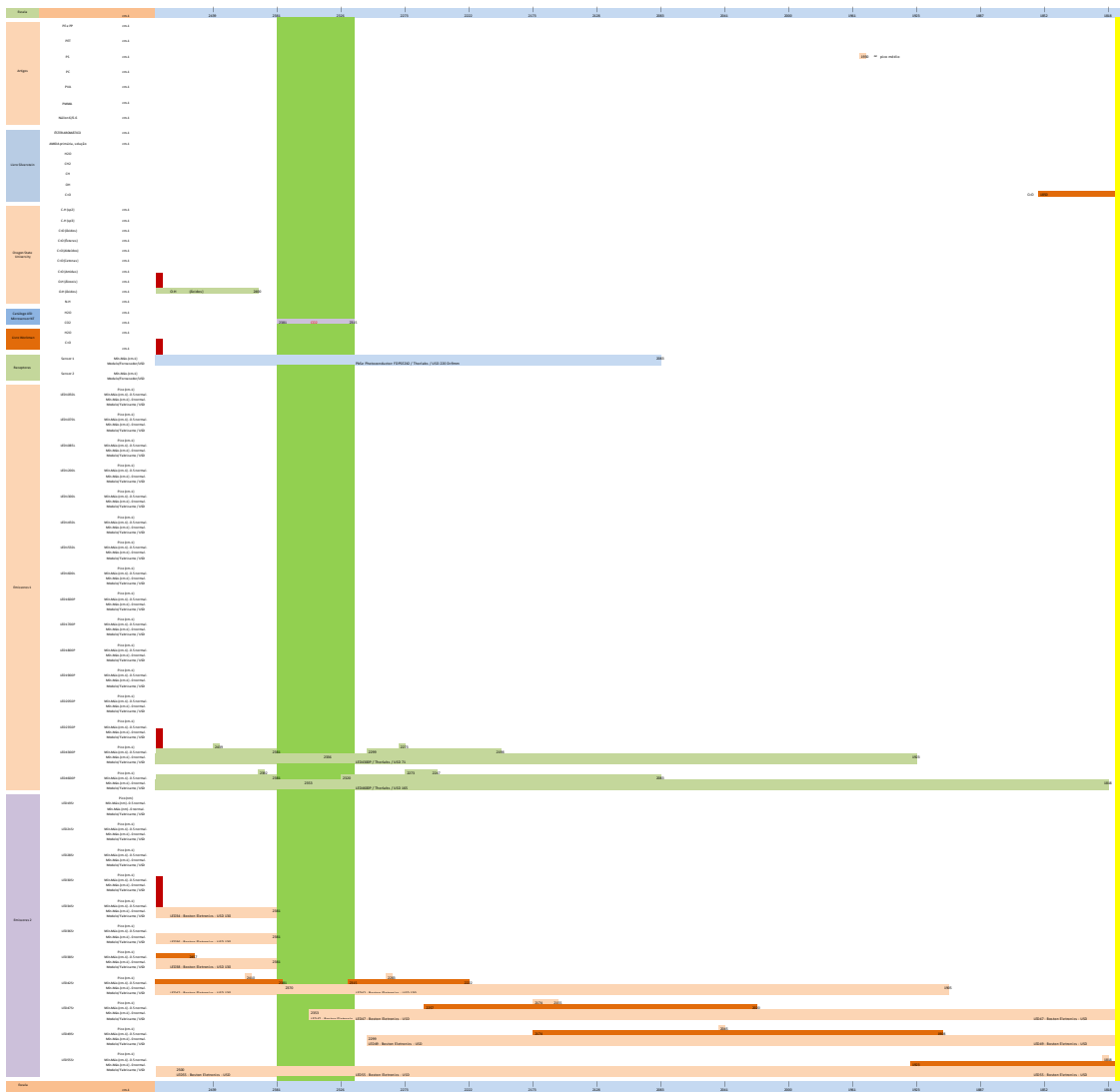


Figura N.3 Mapa na faixa de 2.500 a 1.815 cm⁻¹.

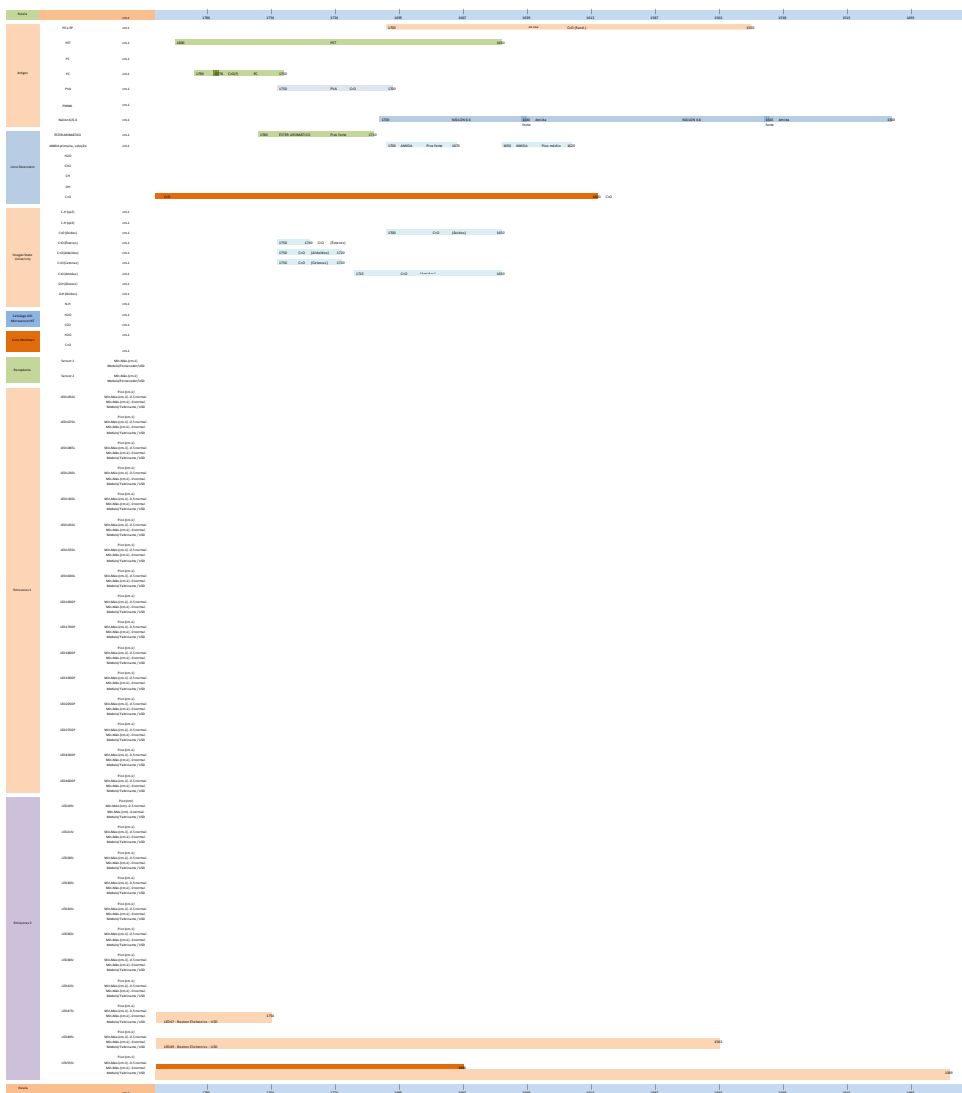


Figura N.4 Mapa na faixa de 1.815 a 1.300 cm⁻¹.