

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

MONITORAMENTO IN/ON-LINE DA MALAXAGEM NA EXTRUSÃO:
HIDRÓLISE E EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO) E FUSÃO DO POLIPROPILENO

Luciana Assumpção Bicalho

São Carlos

2020

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

**MONITORAMENTO IN/ON-LINE DA MALAXAGEM NA EXTRUSÃO:
HIDRÓLISE E EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO) E FUSÃO DO POLIPROPILENO**

Luciana Assumpção Bicalho

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio Colaço Gomes Covas

Agência Financiadora: CAPES, processo PROEX 88882.332717/2019-01
PDSE/CAPES, processo 88881.132167/2016-01.

São Carlos
2020

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese aos meus pais, Ana Lucia e Izauro, aos meus irmãos, Junior e Paulo, ao meu marido Antônio e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para me ajudar a chegar nessa etapa da minha vida.

VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2015.

Química Industrial pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2013.



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 da candidata Luciana Assumpção Bicalho, realizada em 14/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto (UFSCar)

Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro (UEPG)

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo (UFCG)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior pela oportunidade de tê-lo como orientador. Por todos os ensinamentos ao longo dessa jornada, pela paciência e amizade constante e por todos os puxões de orelha que se fizeram necessários para minha formação profissional;

Ao professor Dr. José António Covas pela oportunidade de tê-lo como coorientador, pela acolhida em Portugal, pela amizade e ensinamentos presentes ao longo desse caminho;

Ao Dr. e amigo Thiago Manha pela ajuda constante, paciência e ensinamentos transmitidos em todas as horas.

À Ma. Rayana, amiga e companheira, que compartilhou das alegrias e dificuldades deste projeto, ajudou a promover muitas risadas nessa caminhada.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa, que sem as conversas e discussões constantes não haveria evoluções significativas em nossos projetos.

Aos técnicos do NRPP, principalmente ao Osvaldo, Rafael, Osvaldinho, Lourival e Fernando, pela amizade, paciência e ajuda constante na resolução rápida dos mais diversos problemas.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do curso de doutorado; Ao Geraldo, Marcelo e a todos da secretaria do PPG-CEM pelo apoio administrativo;

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88882.332717/2019-01.

Estágio sanduíche no exterior junto à Universidade do Minho, Portugal, período de 01/04/2017 a 30/09/2017, com apoio PDSE/CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, Processo 88881.132167/2016-01.

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

RESUMO

Durante a extrusão dupla rosca, o entendimento e a quantificação do comportamento dos polímeros fundidos em diferentes condições são limitados à complexa configuração do equipamento. Devido a esse fato, técnicas de monitoramento da extrusão em tempo real ganharam espaço e, entre elas, o uso da óptica é bastante atrativo, uma vez que seu tempo de resposta é curto e não há perturbação do meio analisado. Esse trabalho voltou-se ao estudo do monitoramento em tempo real in/on-line do fundido polimérico, durante extrusão dupla rosca em diferentes situações de malaxagem por duas técnicas ópticas: turbidez e birrefringência. Houve o desenvolvimento de uma metodologia para o monitoramento in-line da hidrólise, extensão de cadeia e ocorrência simultânea de ambas as reações para o PET em diferentes perfis de rosca. Também foi desenvolvido um equipamento especificamente para ser acoplado lateralmente na extrusora dupla rosca, promovendo o monitoramento on-line da fusão do PP, em pontos de malaxagem distintos do barril de extrusão. No monitoramento in-line das reações com o PET chegou-se à conclusão que ao se avaliar separadamente cada reação, o perfil de rosca com uma mistura preferencialmente dispersivo era melhor para a reação de extensão de cadeia; já o perfil com caráter distributivo proporcionava maior reação de hidrólise. As medidas de viscosidade intrínseca das amostras recolhidas durante a extrusão corroboraram com os resultados obtidos in-line, validando as medidas. No monitoramento on-line foi quantificado em tempo real o perfil de fusão axial do fluxo de fusão do PP durante a primeira zona de malaxagem. A fração fundida de PP no fluxo foi estimada medindo sua turbidez e birrefringência de fluxo. A turbidez diminuiu à medida que a fusão se desenvolveu, uma vez que a relação entre as interfaces de polímero sólido-fundido diminuiu. Por outro lado, a birrefringência aumentou conforme a fusão progredia.

Palavras-chave: Fusão; hidrólise; extensão de cadeia; birrefringência; turbidez; monitoramento em tempo real;

ABSTRACT

IN/ON-LINE MONITORING OF KNEADING IN EXTRUSION: HYDROLYSIS AND CHAIN EXTENSION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYPROPYLENE MELTING

During twin-screw extrusion, understanding and quantifying the behaviour of molten polymers under different conditions is limited by the complex configuration of the equipment. Due to this fact, real-time extrusion monitoring techniques have gained space, among them, the use of optics is quite attractive since its response time is short and there is no disturbance of the analysed medium. This work focused on the study of real-time in/on-line monitoring of polymeric casting during twin-screw extrusion in different malaxation situations by two optical techniques: turbidity and birefringence. A methodology was developed for in-line monitoring of hydrolysis, chain extension and simultaneous occurrence of both reactions for PET in different screw profiles. A specific equipment was also developed to be laterally coupled to the twin-screw extruder, promoting on-line monitoring of PP melting, at different malax points in the extrusion barrel. In the in-line monitoring of the reactions with PET, it was concluded that when evaluating each reaction separately the screw profile with a preferentially dispersive mixture was better for the chain extension reaction; on the other hand, the profile with a distributive character provided a better hydrolysis reaction. The intrinsic viscosity measurements of the samples taken during extrusion corroborated with the results obtained in-line, validating the measurements. In on-line monitoring, the axial melt profile of the PP melt flow during the first malaxation zone was quantified in real time. The melt fraction of PP in the flow was estimated by measuring its turbidity and flow birefringence. The turbidity decreased as the melt developed, as the ratio of the solid-to-fused polymer interfaces decreased. On the other hand, birefringence increased as the melt progressed.

Keywords: Melting; hydrolysis; chain extension; birefringence; turbidity; real-time monitoring;

PUBLICAÇÕES

Artigo aceito:

- BICALHO, L.A.; COVAS, J.A.; CANEVAROLO, S.V.; Online optical monitoring of polymer melting in a twin-screw extruder. POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, v. 60, n. 9, p. 2163-2175, 2020

Trabalho publicado em anais de congresso:

- BICALHO, L.A.; COVAS, J.A.C.; CANEVAROLO, S.V.; On-line in-situ optical characterization of the extrusion melting process. In: 35TH ANNUAL MEETING DA POLYMER PROCESSING SOCIETY. Anais PPS 35, Cesme – Turquia. Maio, 2019

- CANEVAROLO, S.V.; VASCONCELOS, R.L.; BICALHO, L.A.; GASPARINI, T.M.; Técnicas rheo-ópticas para o acompanhamento em tempo real do processo de extrusão. IN: 15^º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Anais 15^ºCBPol. Bento Gonçalves – RS. Outubro, 2019

- BICALHO L.A.; COVAS J.A.; CANEVAROLO S.V.; Real time characterization of extrusion melting process. IN: 23^º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Anais 23^ºCBECIMAT. Foz do Iguaçu – PR. Novembro, 2018

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Processo de extrusão.....	5
2.1.1 Extrusão dupla rosca.....	6
2.1.2 Elementos de rosca.....	8
2.1.3 Fusão	11
2.2 Luz polarizada.....	14
2.2.1 Refração da Luz	17
2.2.2 Birrefringência	18
2.2.3 Turbidez	28
2.3 Degradação dos polímeros	29
2.3.1 Degradação em poliésteres.....	32
2.3.2 Extensão de cadeia.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.2 Métodos.....	39
3.2.1 Monitoramento in-line.....	39
3.2.2 Monitoramento on-line.....	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Monitoramento in-line.....	65
4.1.1 Caracterização do PETv, PETs, PETu e PMDA.....	65

4.1.2	Hidrólise do PET durante a extrusão.....	71
4.1.3	Extensão de cadeia do PET durante a extrusão	76
4.1.4	Ocorrência simultânea das reações de hidrólise e extensão de cadeia durante a extrusão	80
4.1.5	Efeito do perfil de rosca na hidrólise e na extensão da cadeia do PET.	82
4.1.6	Caracterização off-line da degradação termo-mecânica do PET	84
4.2	Monitoramento on-line.....	86
4.2.1	Fluxo na zona de malaxagem	86
4.2.2	Monitoramento on-line da fusão de polímeros	92
4.2.3	Perfil de fusão axial na zona de malaxagem da rosca	96
5	CONCLUSÕES.....	99
6	SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS	101
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	103

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Característica dos elementos de condução.[8]	9
Tabela 2.3 - Característica dos elementos de malaxagem.[8]	10
Tabela 2.4 - Influência da largura dos discos nos elementos de malaxagem.[8]	11
Tabela 2.5 – Intensidades máximas e mínimas para valores de diferença de caminho óptico, OPD.	25
Tabela 3.1 – Pulsos utilizados durante o monitoramento in-line	44
Tabela 3.2 – Descrição de todos os elementos de rosca que compõem os perfis utilizados para o monitoramento in-line.....	46
Tabela 4.1 – Valor mínimo de birrefringência alcançado para cada curva de intensidade de luz transmitida polarizada normalizada durante o monitoramento da hidrólise.	76
Tabela 4.2 – Birrefringência de fluxo máxima obtida no pico da curva DTR, durante o monitoramento in-line da reação de extensão em cadeia do PMDA.80	80
Tabela 4.3 – valores máximos e mínimos para birrefringência atingida por cada curva de INp durante o monitoramento da concorrência da hidrólise e da extensão de cadeia.	82
Tabela 4.4 – Birrefringência in-line Δn , viscosidade intrínseca IV, e massa molar média viscosimétrica calculada Mv , de amostras coletadas no ponto máximo das curvas de DTR.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes.[22]	14
Figura 2.2 – Polarização da luz não polarizada, através de um polarizador.[22]	15
Figura 2.3 – Luz polarizada incidindo em um polarizador, e a decomposição das suas componentes do campo elétrico. [22]	16
Figura 2.4 – Luz incidindo em polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos (a) ângulo de 0° (b) ângulo de 90°	17
Figura 2.5 – Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água [22]..	18
Figura 2.6 – Interação da luz polarizada com um meio birrefringente, a luz se divide e propaga em dois raios o ordinário e o extraordinário com velocidades diferentes.....	20
Figura 2.7 – Interação da luz em um sistema composto por um polarizador e um analisador cruzados e um meio birrefringente [28].....	21
Figura 2.8 – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca.[30].....	23
Figura 2.9 – Ângulo θ formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo de transmissão do polarizador e do analisador.	24
Figura 2.10 – Intensidade de luz transmitida normalizada em função da Diferença de Caminho Óptico-OPD, sobreposta à Carta de cores de Michel-Levy.[25,28]	25
Figura 2.11 – Representação da turbidez encontrada em um meio polimérico iluminado por uma fonte de comprimento de onda na região do visível.....	29
Figura 2.12 – Mecanismo proposto para a degradação por hidrólise do PET por cisão de cadeia aleatória. [40].....	34
Figura 2.13 – Cisão de cadeia da ligação éster pela a hidrólise em (a) condições ácidas e (b) condições básicas[40]	35
Figura 2.14 – Estrutura química do extensor de cadeia PMDA [59].....	37

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia utilizada para o monitoramento in-line da degradação do PET por hidrólise, extensão de cadeia na presença de PMDA e degradação simultânea com ambos em três perfis de rosca.	40
Figura 3.2 – Esquema do dispositivo tubular utilizado para alimentar os pulsos	43
Figura 3.3 – Desenho esquemático dos três perfis de rosca utilizados no monitoramento in-line; Perfil 1 (i) composto por 4 KB90/5/14; Perfil 2 (ii) composto por 4 KB90/4/28; Perfil 3 (iii) composto por elementos de condução.	47
Figura 3.4 – Desenho esquemático da matriz tipo fenda utilizada para o monitoramento em tempo real;.....	49
Figura 3.5 – Curva da tensão elétrica do LED versus a intensidade luminosa medida no fotômetro.	49
Figura 3.6 – Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos.	50
Figura 3.7 – Curva de calibração da pressão no cabeçote em função da tensão elétrica.....	53
Figura 3.8 – Curva de calibração (a) da rotação da rosca e (b) do torque em função da tensão elétrica.	53
Figura 3.9 – Diagrama esquemática do posicionamento do dispositivo de detecção óptica na extrusora e seus controles.	54
Figura 3.10 – Foto da extrusora Collin ZK25P dupla rosca com seu segundo barril modular substituído por outro modifica.	56
Figura 3.11 – Esquema geral do dispositivo de monitoramento em tempo real on-line. (1) Barril modificado da extrusora; (2a, 2b) dois conjuntos de válvulas; (3) matriz de fendas múltiplas; (4) sistema de detecção óptica;	56
Figura 3.12 – Matriz de múltiplas fendas com pares de janelas ópticas de vidro transparentes para cada uma das quadro fendas. 1) Janela óptica de vidro frontal; 2) fenda; 3) canal para fixação do termopar; 4) Canais para acoplar os cartuchos de aquecimento; 5) Entrada da fenda; 6) janela óptica de vidro traseira; 7) fixador do dispositivo óptico deslizante; 8) cobertura de prevenção do derramamento de fundido.	57

- Figura 3.13 – Desenho esquemático do posicionamento do dispositivo de detecção óptica em relação a posição dos elementos de malaxagem na rosca. (a) configuração do perfil de rosca entre a alimentação e a primeira zona de malaxagem. (b) local exato (entre o L/D 13 a 16) em que foi posicionada a matriz de múltiplas fendas para o monitoramento óptico. 58
- Figura 3.14 – Detector óptico do monitoramento on-line desenvolvido para medir a intensidade de luz transmitida do fundido polimérico através da matriz de múltiplas fendas. (1) Sistema de resfriamento com água; (2) fotocélulas de LDR; (3) filtro analisador; (4) filtro polarizador; (5) Fonte luminosa de luz branca LED; (6) Estrutura rígida em forma de C. Ela permite que a montagem deslize ao longo da largura da matriz de múltiplas fendas enquanto mantém o feixe de luz alinhado..... 60
- Figura 4.1 – (a) Concentração em peso de água removida em relação ao tempo de secagem; (b) Concentração em peso de água absorvida em relação ao tempo de saturação em água;..... 66
- Figura 4.2 – Análise de DSC (a) amostras de PETs e PETu, aquecimento a 10°C/min da temperatura ambiente até 320°C; (b) amostra de PMDA, aquecimento a 10°C/min da temperatura ambiente até 370°C. 67
- Figura 4.3 – Birrefringência de fluxo do PETs em diferentes temperaturas, a 100rpm e 3Kg/h no perfil 1. 68
- Figura 4.4 – Monitoramento in-line do pulso 10g PETs com 0,25g PMDA em diferentes temperaturas a 100rpm, 3Kg/h no perfil 1: (a) curva da intensidade de luz normalizada com polarização cruzada; (b) curva de queda de pressão ao longo da matriz de fenda. 70
- Figura 4.5 – Monitoramento in-line de pulsos de PETs e de PETu a 245°C, 3Kg/h,100rpm e perfil de rosca 1: (a) curva in-line de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados; (b) curva de queda de pressão ao longo da matriz de fenda. 72
- Figura 4.6 – Monitoramento In-line do torque através de pulsos de PETs com diferentes pesos. 74
- Figura 4.7 – Monitoramento in-line da hidrólise nos três perfis de rosca estudados: (a) e (c) intensidade de luz transmitida normalizada com

polarizadores cruzados; (b) e (d) curvas de queda de pressão. Nos dois casos, a “curva de DTR invertida” é vista.....	75
Figura 4.8 – Curvas de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados para os perfis de rosca 1 (a), 2 (b) e 3 (c), durante os experimentos de extensão de cadeia. Condições do processo de extrusão são: 245°C, 100rpm e 3Kg/h.....	78
Figura 4.9 – Monitoramento in-line da reação de extensão em cadeia no processamento de extrusão a 245°C, 3Kg/h e 100rpm para os três perfis de rosca diferentes, para composição de pulsos como indicado nas legendas em (a), (c) e (e) são apresentadas curvas de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados, e em (b), (d) e (f) são apresentadas as curvas de queda de pressão.....	79
Figura 4.10 – Curvas do monitoramento in-line da concorrência da hidrólise e da extensão de cadeia em três perfis de rosca a 245°C, 3Kg/h e 100rpm com pulsos de 10g de PETu com 0,25g de PMDA e 10g de PETu com 0,15g de PMDA... 81	81
Figura 4.11 – Efeito da adição de água (pulso de PETu úmido) ou do extensor de cadeia (pulso de PMDA) comparado com o pulso de PETs seco durante a extrusão usando os três perfis de rosca 1 (a), 2 (b) e 3 (c). As condições de processamento são fixas em 3Kg/h, 100rpm e 245°C.	83
Figura 4.12 – Curva da massa molar média viscosimétrica e da viscosidade intrínseca em função da birrefringência de fluxo. As equações de ajuste linear e a precisão são indicados, mostrando uma boa concordância entre as medidas da birrefringência in-line e off-line (Mv e IV).....	85
Figura 4.13 – Fluxo através das fendas ao longo do barril em função da velocidade de rotação da rosca (temperatura do barril ajustada em 210°C, taxa de alimentação da extrusora de 3kg/h). A vazão da fenda é uma indicação da pressão local no canal da rosca.	87
Figura 4.14 – Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) medidas nos vários locais de amostragem (L/D=13 a L/D=16), a uma taxa constante de alimentação (3kg/h) e variações de temperatura do barril (185°C, 190°C e 210°C) e velocidades de rotação da rosca (50, 100 e 300rpm). Pulso do traçador PS com peso constante.	89

Figura 4.15 – Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) medidas em L/D=16 e temperatura do barril ajustada em 185°C para várias velocidades de rotação da rosca (50rpm a 500rpm) para taxa de alimentação a) 3kg/h, b) 5kg/h e c) 7kg/s. Pulso do marcador PS com peso constante.	90
Figura 4.16 – Efeito da velocidade de rotação da rosca nos tempos de residência a) inicial (t_i) e b) médios (t_m) ao longo de cada segmento de rosca em estudo (210°C, 3kg/h)	91
Figura 4.17 – Efeito da velocidade de rotação da rosca e taxa de alimentação nos tempos inicial (t_i) e médio (t_m) de residência em L/D=16 (185°C).....	91
Figura 4.18 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na turbidez, como intensidade normal da luz, nos diferentes locais de amostragem (L/D=14, L/D=15 e L/D=16), para três temperaturas de barril (167°C, 170°C e 175°C), Figuras 10 a, b e c), para uma taxa de alimentação fixa de 3kg/h.	94
Figura 4.19 - Efeito da velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação na turbidez em L/D=16 e temperatura do barril ajustada em 180°C.....	94
Figura 4.20 – Birrefringência total em função da velocidade de rotação da rosca (de 30 a 300rpm) em diferentes locais de amostragem (L/D=14, L/D=15 e L/D=16), para duas temperaturas do barril (170°C e 175°C, Figuras 12 a e b, respectivamente) e taxa de alimentação fixa (3kg/h).	96
Figura 4.21 - Perfil de fusão axial proposto do PP ao longo da primeira zona de malaxagem do perfil de rosca, medido pelo monitoramento óptico on-line, operando a uma taxa de alimentação constante de 3kg/h. Os perfis de fusão são semelhantes para uma temperatura do barril constante de 170°C (e velocidades de rotação da rosca variáveis) e mantendo a velocidade de rotação da rosca constante a 90rpm (e temperatura variável do barril), conforme indicado.....	97

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

λ	Comprimento de onda da radiação incidente
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
δ	Defasagem
θ	Ângulo formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo óptico do polarizador.
θ_1	Angulo de incidência
θ_2	Angulo de refração
σ	Tensões desenvolvidas sobre o fluxo polimérico
c	Velocidade da luz no vácuo
C	Coeficiente de tensão óptica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
d	Espessura da amostra
E	Campo elétrico
E_y	Componente do campo elétrico na paralela
E_z	Componente do campo elétrico na perpendicular
h	Caminho óptico ou espessura da amostra
I	Intensidade de luz transmitida
I_n	Intensidade de luz transmitida normalizada
I_0	Intensidade de luz incidente
IR	Infravermelho
LDR	Resistor dependente da luz
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio
MV	Massa molar viscosimétrica média
MW	Massa molar ponderal média
n	Índice de refração
n_e	Índice de refração do raio extraordinário
n_o	Índice de refração do raio ordinário

Δn	Birrefringência
Δn^0	Birrefringência intrínseca
Δn_d	Birrefringência de deformação
Δn_F	Birrefringência de forma
OPD	Diferença de caminho óptico
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
RTD	Determinação de tempo de residência
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_c	Temperatura de cristalização
TGA	Análise termogravimétrica
v	Velocidade da luz no meio
v_e	Velocidade do raio extraordinário no meio birrefringente
v_o	Velocidade do raio ordinário no meio birrefringente
V_c	Tensão elétrica obtida quando os polarizadores estão cruzados
V_{Nb}	Tensão elétrica normalizada obtida para o fenômeno da birrefringência
V_{Nt}	Tensão elétrica normalizada obtida para o fenômeno de turbidez
V_p	Tensão elétrica obtida quando os polarizadores estão em paralelo
V_0	Tensão elétrica obtida quando a luz do microscópio foi ligada
V_s	Tensão elétrica obtida quando a luz do microscópio foi desligada

1 INTRODUÇÃO

A extrusão é um processo muito comum e extremamente importante na produção de polímeros. Extrusoras mono rosca e dupla rosca são tradicionalmente usadas em operações de fusão, mistura, homogeneização e bombeamento de polímeros através de uma matriz. Com o aumento da escala de produção e a exigência de materiais poliméricos de alta performance, houve uma gradual mudança nas pesquisas poliméricas. Em vez de produzirem novos polímeros, os cientistas enfrentaram o desafio de atender às novas exigências do mercado através de modificações, misturas, reações e reforços dos polímeros já existentes. Assim, as extrusoras também passaram a ser utilizadas como reatores de fluxo contínuo, sendo a extrusora dupla rosca a mais utilizada, devido a sua ampla possibilidade de configurações.

Com o passar do tempo, o uso dessas extrusoras como reatores de fluxo contínuo se consolidou, e o conhecimento detalhado do processo de extrusão passou a ser requerido. A ampla possibilidade de configurações de uma extrusora, que por um lado permitem que seu uso seja interessante para esse propósito torna, por outro lado, extremamente complexo o estudo do comportamento do fundido polimérico. Essa complexidade motivou diversas pesquisas e propostas de técnicas de monitoramento do fundido. O monitoramento em tempo real ganhou espaço por permitir que a análise seja realizada no momento em que o processamento ocorre, evitando mudanças morfológicas do fundido decorrentes de resfriamento ou de longos tempos de espera até a análise.

Dentre as técnicas de monitoramento em tempo real que estão sendo propostas, as que utilizam óptica são bastante promissoras, uma vez que seu tempo de resposta é curto e não há perturbação do meio analisado. Ao entender esse aspecto, nosso grupo de pesquisa vem se dedicando à construção e aplicação de dispositivos para o monitoramento in-line da extrusão de polímeros por técnicas ópticas. Melo e colaboradores [1] propuseram uma técnica de análise in-line, com luz incandescente, para avaliar o tempo de residência do polímero fundido durante o processo de extrusão. Pinheiro e colaboradores [2] quantificaram in-line a compatibilização entre o polipropileno e a poliamida-6,

utilizando como compatibilizante o polipropileno grafitizado com anidrido maléico. Zborowski e colaboradores [3] verificaram in-line a deformação e degradação da segunda fase das blendas poliméricas pelo fenômeno de turbidez. Soares e colaboradores [4] confeccionaram e Santos e colaboradores [5] aprimoraram um detector in-line, que utiliza simultaneamente os fenômenos de birrefringência e turbidez para monitorar as propriedades reo-ópticas de fundidos poliméricos.

Tais trabalhos citados consolidaram o conhecimento para a metodologia de análise que foi aplicada nesse trabalho. Os fenômenos ópticos de birrefringência e turbidez foram utilizados para propor o monitoramento do efeito de diferentes elementos de malaxagem no comportamento do fundido polimérico durante a extrusão in-line e on-line. O monitoramento in-line já é objeto de desenvolvimento na UFSCar, pelo nosso grupo de pesquisa sob a orientação do professor Canevarolo. Nesse trabalho, tal técnica foi utilizada para monitorar a hidrólise e a extensão de cadeia, tanto ocorrendo de forma isolada quanto ocorrendo simultaneamente, durante a extrusão do PET em diferentes perfis de rosca.

Já a oportunidade do monitoramento on-line na Universidade do Minho em Portugal, deveu-se ao fato do grupo do professor Covas ter desenvolvido um sistema de válvulas, que permite o escoamento do fundido polimérico através de um canal adjacente ao barril da extrusora [6]. Pensando em utilizar esse sistema de válvulas, foi desenvolvido nesse trabalho um equipamento especificamente projetado para ser acoplado ao mesmo, lateralmente a extrusora dupla rosca. Com esse equipamento, foi monitorado opticamente e on-line a fusão do polipropileno, em pontos distintos da primeira zona de malaxagem do barril de extrusão.

Em virtude do que foi mencionado, esse trabalho teve como objetivo principal o monitoramento em tempo real in/on-line do fundido polimérico durante a extrusão dupla rosca, em diferentes condições de malaxagem do perfil de rosca. Para atingir esse objetivo principal, houve a segmentação em objetivos específicos:

- Desenvolver uma metodologia para o monitoramento in-line do PET, com os equipamentos ópticos previamente desenvolvidos e disponíveis em nosso grupo de pesquisa;
- Determinar três perfis de roscas que permitissem o monitoramento de diferentes elementos de malaxagem da rosca;
- Monitorar in-line a degradação por hidrólise do PET, nos diferentes perfis de rosca, durante o processo de extrusão;
- Monitorar in-line a extensão de cadeia do PET pela presença do agente extensor de cadeia PMDA, nos diferentes perfis de rosca, durante o processo de extrusão;
- Monitorar in-line a ocorrência simultânea da degradação por hidrólise e a extensão de cadeia do PET, nos diferentes perfis de rosca, durante o processo de extrusão;
- Realizar medidas off-line (em bancada) das amostras recolhidas durante a extrusão, para comparação com os resultados obtidos in-line;
- Desenvolver uma matriz com múltiplas fendas especificamente projetada para ser acoplada ao sistema de válvulas da extrusora dupla-rosca da Universidade do Minho – UMinho, Guimarães-Portugal – que promova o monitoramento óptico on-line do fundido polimérico durante a extrusão;
- Propor os elementos de malaxagem para uso durante o monitoramento on-line da fusão do PP;
- Monitorar on-line a fusão do PP, em quatro pontos distintos da primeira zona de malaxagem do barril de extrusão;

Durante o monitoramento em tempo real dos experimentos, foram quantificadas simultaneamente na matriz tipo-fenda a queda de pressão, a birrefringência e a turbidez do fundido. Paralelamente foram coletadas amostras para medidas off-line. Todos os dados foram analisados e discutidos e serão apresentados nesse texto.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de extrusão

O processo de extrusão é um dos métodos mais importantes de transformação de materiais poliméricos, e a extrusora é o equipamento que realiza este processo. A função principal da extrusora é a de fornecer um fundido polimérico de fluxo estável e homogêneo à matriz de extrusão, de forma a gerar um produto final com a mínima variação em suas propriedades. Durante a extrusão, o polímero é adicionado em uma das extremidades do equipamento, alimentando-o. Uma vez inserido, ele é conduzido por uma rosca que o transporta através de um barril aquecido até a outra extremidade do equipamento, onde está localizada sua saída e a matriz. Durante o tempo de residência na extrusora, o barril transfere calor ao polímero sob cisalhamento, que aquece, funde, é misturado e sob força de pressão se conforma pelo desenho da matriz de saída. A característica do fundido irá depender diretamente do tipo de material polimérico trabalhado, aditivos adicionados, da geometria da rosca de extrusão, da matriz de extrusão e das condições de processo utilizadas (perfil de temperatura, rotação da rosca, taxa de alimentação).[7-10]

As extrusoras podem ser operadas com o uso de uma rosca única – denominada mono rosca – ou roscas múltiplas – o exemplo mais convencional são as extrusoras dupla rosca. A grande maioria dos processos de transformação de polímeros por extrusão ocorre em extrusoras mono rosca. Nesse tipo de extrusora, os principais processos são: transporte do sólido, fusão do polímero, mistura e homogeneização, transporte do fundido sob pressão e conformação do polímero pela passagem através da matriz.[7] Já o processo de extrusão com extrusoras dupla rosca não são tão comuns quanto com as extrusoras mono rosca. Esse tipo de extrusora é utilizado quando se deseja processar materiais termoplásticos de difícil manuseio como: formulações poliméricas alimentadas na forma de pós, formulações de fácil degradação ou preparação de compósitos de termoplásticos com altos teores de reforços fibrosos ou cargas minerais ou masterbatches de diversos aditivos, todos esses

processos requerem condições especiais de fusão e mistura aliada a elevadas taxas de produção.

Ao se comparar os dois tipos: dupla rosca e mono rosca, a extrusora com dupla rosca apresenta algumas diferenças que se tornam evidentes. O mecanismo de transporte, da extrusora mono rosca apresenta o transporte do material do tipo arraste induzido, ou seja, arraste friccional na zona de transporte de sólidos e arraste viscoso na zona de transporte do fundido. Por sua vez, na extrusora dupla rosca o transporte é proporcionado pelo deslocamento positivo do material, que depende de como o filete de uma rosca se opõe ao canal da outra rosca. Outra diferença encontrada é o perfil de velocidades: na extrusora mono rosca o perfil é mais bem definido e de descrição analítica mais fácil; na extrusora dupla rosca, com a possibilidade de incrementar a rosca com vários elementos de mistura e transporte negativo, o perfil de velocidades assume um comportamento complexo.[7-9] Enquanto tal complexidade oferece vantagens – melhor mistura, aumento da área interfacial entre os componentes, boa transferência de calor, grande capacidade de fusão e desvolatilização – ainda causa lacunas no conhecimento de seu comportamento, em contraste à teoria já desenvolvida para a extrusão mono rosca.[8,10]

2.1.1 Extrusão dupla rosca

Hoje há muitas extrusoras dupla rosca disponíveis comercialmente. A escolha de qual a melhor a ser usada depende da aplicação final. As primeiras extrusoras dupla rosca utilizadas comercialmente em processamento de polímeros foram desenvolvidas no final da década de 30 na Itália. Segundo Rauwendaal [8], Roberto Colombo desenvolveu a extrusora com dupla rosca co-rotativa e Carlo Pasquetti desenvolveu com dupla rosca contra-rotativa. A diferença entre extrusoras co-rotativas e contra-rotativas é a direção da rotação das roscas. Nas extrusoras co-rotativa, ambas as roscas giram na mesma direção, enquanto em extrusoras contra-rotativas, uma rosca gira no sentido horário e a outra rosca no sentido anti-horário.[7]

Além disso, as extrusoras dupla rosca podem ter roscas com um, dois ou três filetes que podem estar completamente interpenetrados, tangenciais ou

separados.[10] Caso a distância da linha central entre os eixos for menor do que o diâmetro das roscas, as roscas são chamadas de interpenetrantes, enquanto as não-interpenetrantes são roscas que têm a distância entre os eixos iguais ao diâmetro das roscas. Em extrusoras não-interpenetrantes, os comprimentos das roscas dos dois eixos podem ser iguais ou uma rosca pode ser mais longa do que a outra, para proporcionar uma melhor capacidade de bombeamento do molde. As extrusoras dupla-rosca co-rotativas de alta velocidade são utilizadas para a composição de resina com aditivos (corantes, cargas, retardadores de chama, reforços, estabilizadores), devolatilização para remover solventes, e extrusão reativa (reações químicas feitas in situ na extrusora). As extrusoras co-rotativas e contra-rotativas de baixa velocidade são utilizadas para produzir perfis e tubos. [7]

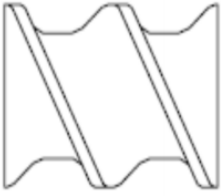
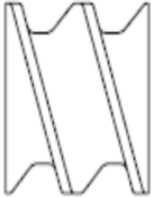

Outra característica das extrusoras é a possibilidade de serem modulares, de forma que tanto o barril quanto o perfil da rosca sejam montados em diferentes configurações buscando produzir o melhor efeito de mistura. Isso faz com que essas extrusoras se tornem equipamentos muito versáteis, tendo aplicações para a obtenção dos mais variados tipos de polímeros. Barris modulares podem ser adicionados ou para tornar o comprimento da extrusora mais longo ou mais curto, visando aumentar ou diminuir as capacidades de processamento. O aumento do comprimento pela adição de novos barris é utilizado para aumentar a flexibilidade do processo, possibilitando diferentes pontos de alimentação lateral ou pontos de degaseificação. A quantidade de barris determina o comprimento da rosca. Supondo que uma determinada extrusora tenha 8 barris, e o diâmetro do parafuso é de 35 mm, cada seção de barril L/D (relação comprimento/diâmetro) é 4:1. Ao projetar o perfil de rosca, cada barril tem 140 mm de comprimento ($35 \times 4 = 140$ mm); com 8 barris, o comprimento da rosca é de 1120 mm. Já as roscas modulares, possuem diferentes elementos que são combinados de uma forma estratégica e estão disponíveis em comprimentos discretos. A configuração do perfil de rosca é a chave para operar eficientemente. Projetando as zonas operacionais, ou seja, a alimentação, a fusão, a mistura, a adição de outros ingredientes, a degasagem, e assim por diante.

2.1.2 Elementos de rosca

Em uma extrusora dupla rosca co-rotativa interpenetrante, diferentes perfis de rosca podem ser montados a fim de promover cisalhamento e condições de mistura desejadas. A seleção de uma configuração ótima é baseada nas necessidades do processo (alimentação, transporte, fusão, dispersão, distribuição, degasagem e outros), no conhecimento do mecanismo de transporte e bombeamento de cada elemento de rosca e nas características dos polímeros a serem processados.[10]

Os elementos de condução possuem baixa capacidade de cisalhamento, mas elevada capacidade de transporte. Estas geometrias têm como principal característica a condução do fundido, sendo ela associada ao tamanho do passo (distância entre dois filetes consecutivos), que influencia diretamente no grau de preenchimento dos canais.[8] Um passo grande resulta em grau de preenchimento e tempo de residência menores. [7] Zonas de alimentação e/ou degasagem da extrusora normalmente demandam com mais frequência o uso desse tipo de elementos. Já um passo menor tem como resultado um alto nível de preenchimento, maximizando a área de contato do material com a superfície do barril, aumentando a eficiência do processo de transferência de calor, a pressão e a capacidade de transporte; elementos com essa característica são normalmente utilizados antes das zonas de mistura e da saída para a matriz. A Tabela 2.1 descreve algumas características dos elementos de condução.

Tabela 2.1 - Característica dos elementos de condução.[8]

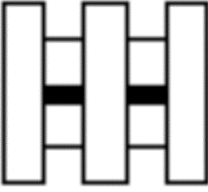
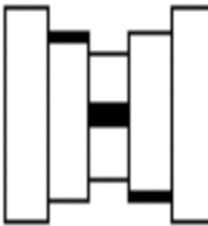
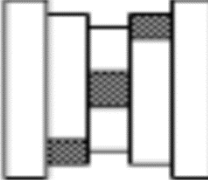
Elemento	Descrição	Cisalhamento	Transporte	Grau de enchimento
	Fluxo direto, passo de rosca largo	Baixo	Rápido	Baixo
	Fluxo direto, passo de rosca estreito	Baixo	Lento	Elevado
	Fluxo reverso, passo de rosca estreito	Baixo	Contra- fluxo	Elevado

Outro tipo de geometria que costumeiramente compõe os perfis de rosca são os elementos de mistura ou malaxagem. Eles proporcionam maior grau de mistura e altas taxas de cisalhamento e alongação. São constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca. Estes discos podem estar defasados em uma variada gama de ângulos, e podem ser dispostos de forma a produzir transporte direto, não produzir transporte ou produzir transporte reverso. Em geral há numerosos desenhos de elementos de mistura, que estão disponíveis para diferentes funções com base na sua geometria. Os elementos de mistura mais comuns são caracterizados pelo seu comprimento, ângulo, número e largura dos discos, passo e direção de transporte.

A nomenclatura dos elementos de mistura é escalonada seguindo normalmente os parâmetros: ângulo/número de discos/comprimento. Um exemplo de elemento de mistura é o KB45/5/60, considerando o primeiro disco do elemento no sentido vertical, o segundo está a 45 graus, o terceiro mais 45 graus a partir do segundo, e assim por diante. Há cinco discos no elemento e seu comprimento total é de 60 mm. [7]

A Tabela 2.2 mostra a influência dos elementos de malaxagem na mistura, condução e cisalhamento para elementos com duplo filete, cujo ângulo de defasagem é de 90° e 45° . Ângulos maiores de defasagem entre os filetes, permite mais facilmente que o polímero flua entre os lóbulos, em ambas as direções, para a frente e para trás. Esse efeito resulta no derretimento, divisão e recombinação do fluxo inúmeras vezes, além de diminuir a condução chegando a ser nula para o ângulo de 90° . A largura dos lóbulos dos elementos de malaxagem também interfere no processamento, os discos com lóbulos estreitos têm boas características de misturas e condução, e são utilizados na mistura distributiva. Enquanto discos com lóbulos largos promovem intenso cisalhamento do fundido com a parede do barril, e são utilizados para mistura dispersiva, Tabela 2.3.[8]

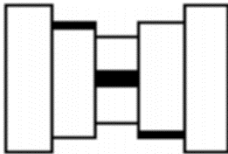
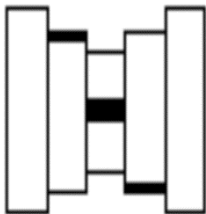
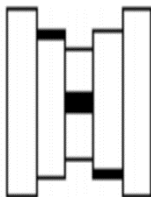
Tabela 2.2 - Característica dos elementos de malaxagem.[8]

Elemento	Ângulo entre os discos	Cisalhamento	Transporte	Mistura
	90° (neutro)	Alto	Nulo	Alta
	45° (passo direto)	Médio	Médio	Média
	Fluxo reverso (45°)	Médio	Contra- fluxo	Média

Os elementos de passo reverso desempenham um papel muito importante no perfil de rosca. Estes elementos produzem uma contrapressão, devido a característica de transporte contrária ao passo direto, ou seja, o material

é forçado a seguir em um caminho contrário à direção do cabeçote. Para que o fluxo do polímero avance no interior do barril, será necessário um acúmulo do polímero suficiente para a geração de uma pressão, capaz de superar a resistência imposta pelo elemento de passo reverso. Este balanço de forças faz com que tanto a pressão local no barril quanto o grau de preenchimento aumentem, dando origem a uma região chamada de barreira do fundido. Estes elementos fazem com que o tempo de residência do material na extrusora seja aumentado, e quando posicionados após elementos de malaxagem aumentam a capacidade de mistura.[8,9] As barreiras de fundido são também utilizadas para gerar zonas de alta e baixa pressão, proporcionando zonas mais favoráveis para degazagem e alimentação.

Tabela 2.3 - Influência da largura dos discos nos elementos de malaxagem.[8]

Elemento	Descrição	Cisalhamento Dispersivo	Cisalhamento Distributivo
	Discos largos	Alto	Baixo
	Discos médios	Médio	Médio
	Discos estreitos	Baixo	Alto

2.1.3 Fusão

A fusão é uma etapa importante do processamento por extrusão de polímeros. Ela influencia no desenvolvimento de pressão e temperatura ao longo

do barril de extrusão, além de representar pelo menos 50% do consumo total de energia.[11] No caso de extrusão reativa, pesquisas experimentais também mostraram que misturas imiscíveis de polímeros e nanocompósitos sofrem grandes mudanças na morfologia e conversão química após a fusão.[12-14] A fusão é influenciada pela configuração do perfil de rosca (normalmente contendo elementos de malaxagem e passo reverso), pela forma e propriedades físicas da matéria-prima e pelas condições operacionais (taxa de alimentação, velocidade de rotação da rosca, temperatura do barril).

O processo de fusão em extrusoras dupla rosca co-rotativas foi estudado experimentalmente e teoricamente. Vergnes e colaboradores [15] e Chen e colaboradores [16] revisaram os estudos experimentais dedicados a desvendar os mecanismos de fusão nesses equipamentos. Em geral, foi demonstrado que o processo de fusão é mais rápido e bastante distinto do das extrusoras mono rosca. A fusão inicia-se perto da parede do barril, depois os pellets se agregam em aglomerados, formando uma suspensão rica em sólidos que se transforma progressivamente em uma suspensão rica em líquidos e, finalmente, em um fundido. Poucas pesquisas relatam sobre como a fusão e o desenvolvimento morfológico estão relacionados.[12-16] Vergnes e colaboradores [15] e Chen e colaboradores [16] também revisaram os modelos teóricos de fusão propostos, que muitas vezes foram derivados e/ou adaptados dos modelos clássicos de fusão condutiva para extrusão mono rosca. Nesse sentido, vale ressaltar a contribuição de Gogos e colaboradores [12,17], que demonstraram importantes contribuições ao examinar os fenômenos de aquecimento e fusão que ocorrem quando partículas de polímeros individuais ou sistemas de partículas de polímeros compactados são submetidos a stress que os força a deformar e a fluir. O comportamento de aquecimento/fusão em compressão foi avaliado ao longo de uma série de condições de processamento, em diferentes equipamentos, bem como em extrusoras dupla rosca co-rotativas. Os resultados deste trabalho esclarecem os importantes papéis das dissipações de energia viscosa e energia de atrito partícula-partícula, devido às grandes deformações compressivas repetidas que ocorrem após passagem por blocos de malaxagem totalmente cheios.

A maior parte do conhecimento atual sobre a fusão em extrusoras dupla rosca co-rotativas foi obtido realizando experimentos de congelamento de roscas, que foram originalmente desenvolvidas por Maddock [18] para investigar o mecanismo de plastificação de extrusoras mono rosca. Nessas experiências, uma vez atingida a extrusão em estado estacionário, a rotação da rosca é interrompida e a extrusora é rapidamente resfriada para congelar o polímero na rosca. O polímero congelado então é retirado do barril, ou desconectado dos acoplamentos da rosca, e removido da extrusora. Seções transversais de amostras obtidas em vários locais ao longo da rosca são então examinadas em termos da presença de sólidos e material fundido. Essa metodologia requer o desligamento da operação, consome tempo e é relativamente complexa. Além disso, Machado e colaboradores [19] mostraram que, no caso de misturas de polímeros, a fusão e a coalescência da fase dispersa continua a se desenvolver durante o tempo decorrido entre o desligamento e a remoção da rosca.

Estudos de fusão durante o processo de extrusão foram realizados utilizando um barril especial contendo uma janela de vidro resistente ao calor instalada em uma parede lateral.[20] Chen e colaboradores [16,21] utilizaram uma técnica de barril deslizante (contendo uma janela de vidro) combinada com um vídeo de alta velocidade para visualizar on-line a fusão de uma mistura de poliestireno/polipropileno (PS/PP). Na mistura PP/PS (80:20), na qual o PP era a fase matriz, houve uma fusão combinada de PS e PP, enquanto na mistura PS/PP (80:20), na qual PS foi a fase matriz, houve a fusão inicial do PS sozinho e depois a fusão combinada do PS e PP. Também foi observado nesse estudo que na região parcialmente cheia, a condução de calor do barril aquecido foi a principal fonte para o aquecimento dos pellets nas condições estudadas, enquanto na região totalmente preenchida da rosca a dissipação viscosa gerava a maior parte do calor para a fusão dos pellets. A obtenção de dados quantitativos em tempo real sobre a fusão, simplificaria bastante os experimentos e contribuiria para uma melhor compreensão dos efeitos sobre a fusão das condições operacionais, perfil da rosca e formulações de materiais.

2.2 Luz polarizada

As ondas eletromagnéticas emitidas por fontes de luz comuns são ditas não polarizadas ou de polarização aleatória. Isso quer dizer que a direção do campo elétrico muda aleatoriamente com o tempo, embora mantenha-se perpendicular à direção de propagação da onda. A Figura 2.1 exemplifica a luz não polarizada, que também pode ser representada matematicamente como a sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes. Para transformar a luz não polarizada em polarizada, geralmente faz-se uso de um polarizador. Este, por sua vez, pode ser qualquer dispositivo óptico que transforma a luz não polarizada em luz com algum tipo de polarização. Há polarizadores de muitos tipos e com configurações diversas, mas todos eles selecionam um estado de polarização em detrimento de todos os outros. Nesse trabalho serão utilizados polarizadores linear, os quais se baseiam no fenômeno físico do dicroísmo, que consiste na absorção seletiva de um dos dois estados de polarização ortogonais.[22]

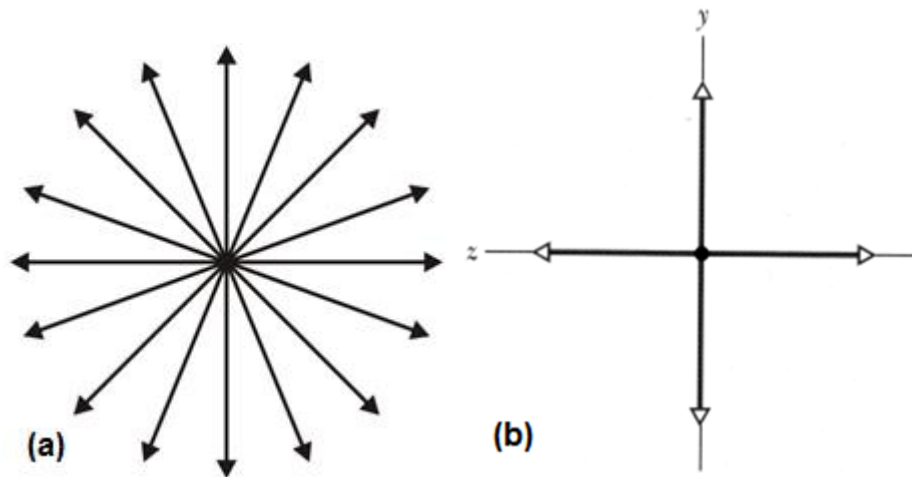


Figura 2.1 – Representação da luz não polarizada (a) luz não polarizada com o campo elétrico mudando aleatoriamente e (b) representação matemática da sobreposição de dois estados ortogonais e com iguais amplitudes.[22]

Em 1938, Land inventou a folha-H, que é hoje o polarizador linear mais utilizado.[23] Este pode ser produzido pelo estiramento das cadeias de álcool

polivinílico, em uma dada direção, de modo que as longas cadeias se alinhem no processo. Posteriormente mergulha-se a folha em uma solução eletronegativa de iodo. O iodo interage com as cadeias, sendo que seus elétrons podem deslocar-se livremente ao longo delas. A componente do campo elétrico da onda incidente, paralela às cadeias, desloca os elétrons do iodo, exercendo trabalho sobre eles e, por consequência, é fortemente absorvida. Assim, o eixo de transmissão do polarizador é perpendicular à direção na qual o filme foi distendido. [23]

A Figura 2.2 ilustra o fenômeno de polarização da luz, onde a luz não polarizada incide no polarizador e somente sua componente paralela à direção do seu eixo de polarização é transmitida.

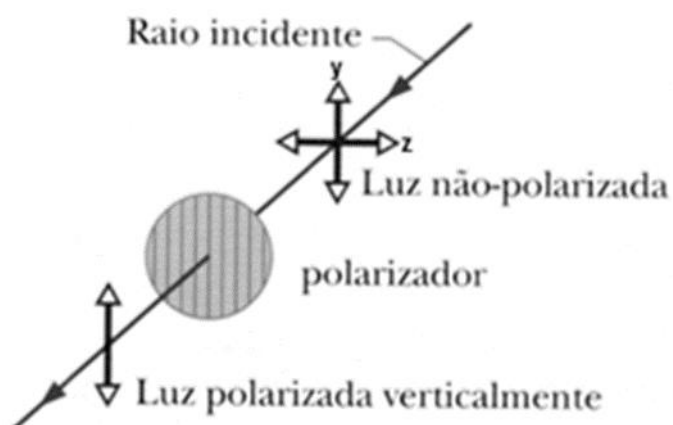


Figura 2.2 – Polarização da luz não polarizada, através de um polarizador.[22]

A intensidade da luz polarizada transmitida (I) pode ser determinada considerando-se uma luz não polarizada com componentes de y e z e um polarizador com eixo de transmissão paralelo ao eixo y . Como representado pela Figura 2.2, somente a componente y será transmitida pelo polarizador. Quando a componente z é absorvida, o equivalente à metade da intensidade da onda original (I_0) é perdida e a intensidade da luz polarizada transmitida, I , é outra metade de I_0 . Ao se considerar que a luz incidente no polarizador já é polarizada, como ilustrado na Figura 2.3, deve ser feita sua decomposição de forma que a componente transmitida seja o vetor decomposto no eixo y , (E_y) e componente

absorvida o vetor decomposto no eixo z (E_z) – considerando aqui que o eixo de polarização está alinhado em y .

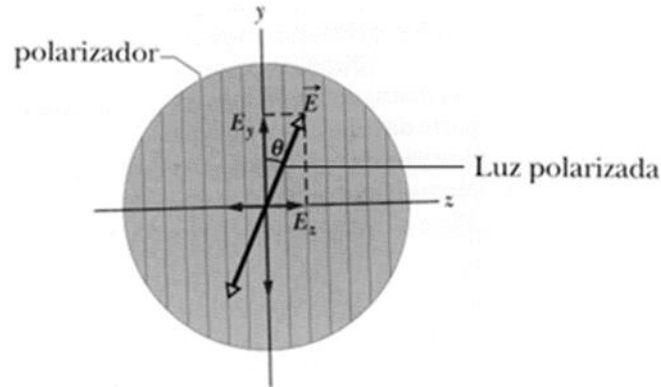


Figura 2.3 – Luz polarizada incidindo em um polarizador, e a decomposição das suas componentes do campo elétrico. [22]

$$E_y = E \cos \theta \quad (2.1)$$

Como a intensidade de uma onda eletromagnética (I) é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico (E^2), a intensidade transmitida (I) pode ser obtida pela Equação 2.2 conhecida como lei de Malus.[25]

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2.2)$$

A Figura 2.4 mostra a luz não polarizada incidindo em um polarizador e posteriormente em outro polarizador (analisador), os quais estão dispostos em diferentes ângulos. Em (a) o polarizador e o analisador estão com os seus eixos de transmissão em paralelo ($\theta=0^\circ$), dessa forma a intensidade da luz transmitida após passar entre o polarizador e o analisador é máxima, visualizando-se a palavra que está situada atrás do conjunto. Em (b) o polarizador e o analisador estão com seus eixos de transmissão perpendiculares, formando um ângulo de 90° . Dessa forma, a intensidade da luz transmitida é zero, ou seja, toda a luz incidida é absorvida, não sendo assim possível a visualização da palavra que está situada atrás do conjunto. [22]

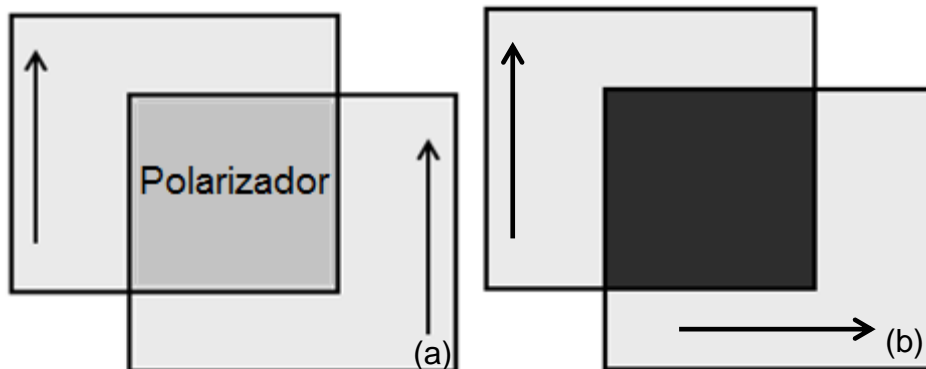


Figura 2.4 – Luz incidindo em polarizador e um analisador dispostos em diferentes ângulos (a) ângulo de 0° (b) ângulo de 90° .

2.2.1 Refração da Luz

Ao incidir sobre um material homogêneo a luz pode sofrer quatro fenômenos básicos: transmissão, reflexão, absorção e refração. Na transmissão, a luz incidente se propaga através do material sem alteração em sua direção, mas seu estado de polarização pode mudar. No caso da reflexão, a luz incidente é absorvida e reemitida pelos átomos da superfície do material. Na absorção, pelo menos uma parte da energia radiante é convertida em calor e dissipada pelo material. A refração é caracterizada pelo desvio do caminho óptico da luz incidente, devido à polarização da nuvem eletrônica dos átomos constituintes do material com a interação do campo elétrico da luz.

A incidência de um raio luminoso em uma superfície que separa dois meios diferentes, como mostra na Figura 2.5, ocasiona a refração. O raio de luz incidente sofre uma mudança de direção, que ocorre apenas na interface entre os meios.[22]

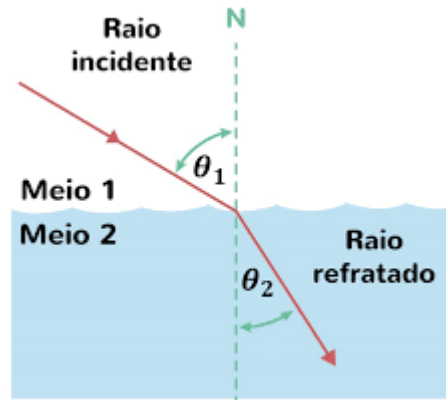


Figura 2.5 – Refração de um feixe de luz incidente na interface ar-água [22]

O raio refratado se propaga pelo interior do segundo meio, em uma nova direção com um ângulo de refração θ_2 , o qual está relacionado com o ângulo de incidência θ_1 através da Equação 2.3, conhecida como lei de Snell-Descartes.

$$n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1 \quad (2.3)$$

Sendo n_2 e n_1 constantes adimensionais, denominadas índices de refração, elas são dependentes do meio onde a luz se propaga. Assim, n_1 é o índice de refração do primeiro meio e n_2 é o índice de refração do segundo meio. O cálculo do índice de refração é realizado pela divisão da velocidade da luz no vácuo (c) pela velocidade da luz no meio (v).

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.4)$$

2.2.2 Birrefringência

Os materiais de uma forma geral apresentam características isotrópicas (quando as propriedades físicas são as mesmas em todas as direções) ou anisotrópicas (onde as propriedades físicas serão diferentes entre as direções). Do ponto de vista das propriedades ópticas, materiais anisotrópicos podem ser encontrados com frequência. Eles são denominados materiais opticamente anisotrópicos, e são aqueles cujas propriedades ópticas não são iguais em todas as direções em uma dada amostra.[23]

Quando a radiação eletromagnética atinge um material opticamente anisotrópico, um dos fenômenos ópticos que pode ocorrer é a birrefringência. A birrefringência se dá pelo aparecimento de dois índices de refração quando a radiação incide sobre um material. Um exemplo clássico encontrado em mineralogia é a formação de uma imagem dupla quando se sobrepõe um cristal de calcita a um objeto.

Quando um raio de luz polarizado linearmente incide sobre um meio birrefringente (Figura 2.6), originam-se dois raios: o raio ordinário e o raio extraordinário. A orientação do eixo óptico do meio determina a velocidade de propagação destes raios, sendo o eixo óptico do meio a direção em torno da qual os átomos se distribuem simetricamente. O campo elétrico do raio ordinário sempre se propaga perpendicular ao eixo óptico com uma velocidade v_1 , em todas as direções. De modo semelhante o campo elétrico do raio extraordinário se propaga paralelo ao eixo óptico com uma velocidade v_2 . [23]

Cada raio apresenta um índice de refração, sendo o índice de refração do raio ordinário igual a:

$$n_o = \frac{c}{v_1} \quad (2.5)$$

e o índice de refração do raio extraordinário igual a:

$$n_e = \frac{c}{v_2} \quad (2.6)$$

A diferença calculada entre os índices de refração é a chamada birrefringência Δn .

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.7)$$

Para a calcita, por exemplo, temos $v_2 > v_1$ e veremos que ao substituir essa proporção na equação observa-se que $n_o > n_e$ e por consequência sua birrefringência é um valor negativo (no caso específico, - 0,172). Ainda como exemplo, outros cristais (tais como o quartzo e o gelo), para os quais $v_1 > v_2$, teremos uma birrefringência calculada com valores positivos. [23]

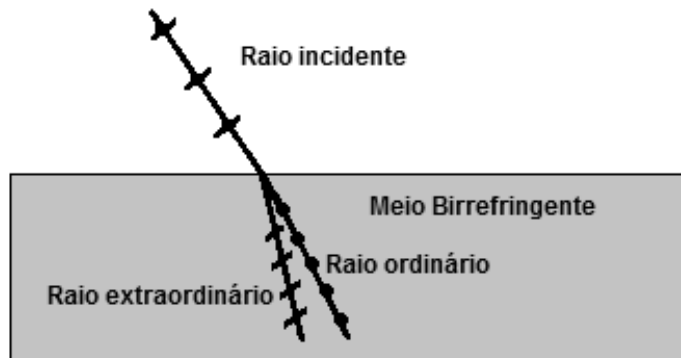


Figura 2.6 – Interação da luz polarizada com um meio birrefringente, a luz se divide e propaga em dois raios o ordinário e o extraordinário com velocidades diferentes.

Quando analisamos um polímero, sua unidade de repetição é considerada opticamente anisotrópica, devido a interação não simétrica da luz com sua nuvem eletrônica. Essa interação não simétrica varia a depender do eixo que a luz incide, uma vez que a luz interage com diferentes ligações moleculares. Os polímeros, geralmente, estão submetidos a campos de tensões gerando a organização de segmentos das cadeias poliméricas, e os níveis de orientação das cadeias estão diretamente relacionados às velocidades de propagação que a luz vai alcançar conforme incide em diferentes eixos. O cálculo da birrefringência, no caso, é uma forma de avaliar o nível de orientação das cadeias poliméricas, tanto em estado sólido como fundido.[23]

Para o poliestireno, por exemplo, quando o campo elétrico da luz incidente se propaga paralelo à sua cadeia (paralelo ao eixo óptico), ele se depara com ligações simples C-C (carbono-carbono) de baixa polarizabilidade; assim sofre um pequeno retardo em sua velocidade, comparado com a propagação perpendicular à cadeia, onde encontra duplas ligações do anel aromático. A resultante desse comportamento é equivalente a $v_2 > v_1$, o que caracteriza a esse polímero uma birrefringência calculada negativa. [26]

Em um outro exemplo, no caso do poli(tereftalato de etileno), a birrefringência calculada é positiva, uma vez que a propagação da luz incidente no sentido paralelo à sua cadeia polimérica é mais retardada devido a uma maior complexidade de ligações intermoleculares – ligações simples C-O (carbono-

oxigênio) e duplas ligações do anel aromático – quando comparada a sua propagação no sentido perpendicular. Nesse caso, temos um $v_1 > v_2$. [27]

Existem situações em que o polímero possui uma configuração aleatória das cadeias poliméricas, cancelando o efeito da anisotropia e tornando o polímero isotrópico opticamente. Sistemas poliméricos que se apresentam isotrópicos tem aplicações, por exemplo, na óptica de alto desempenho.[23]

Ao se analisar materiais entre polarizadores cruzados a 90° facilmente se distingue os materiais opticamente isotrópicos dos anisotrópicos. Ao contrário do que ocorre nos materiais anisotrópicos, nos isotrópicos a luz se desloca sempre com a mesma velocidade em qualquer direção, vibrando em todas as direções perpendiculares à direção de propagação. Conseqüentemente, toda a luz é absorvida pelos polarizadores cruzados, o material fica então extinto em qualquer posição visual em relação aos polarizadores cruzados, Figura 2.4(b).

A Figura 2.7 representa o comportamento da luz ao incidir em um material anisotrópico que apresenta birrefringência entre polarizadores cruzados a 90° . A luz polarizada ao incidir ortogonalmente em um material birrefringente, se divide em dois feixes de luz, que se propagam com velocidades diferentes. Um deles segue a lei de Snell-Descartes, que é o raio ordinário, e outro feixe que desvia desse princípio vibrando em ângulos perpendiculares ao primeiro, que é o raio extraordinário.[28]

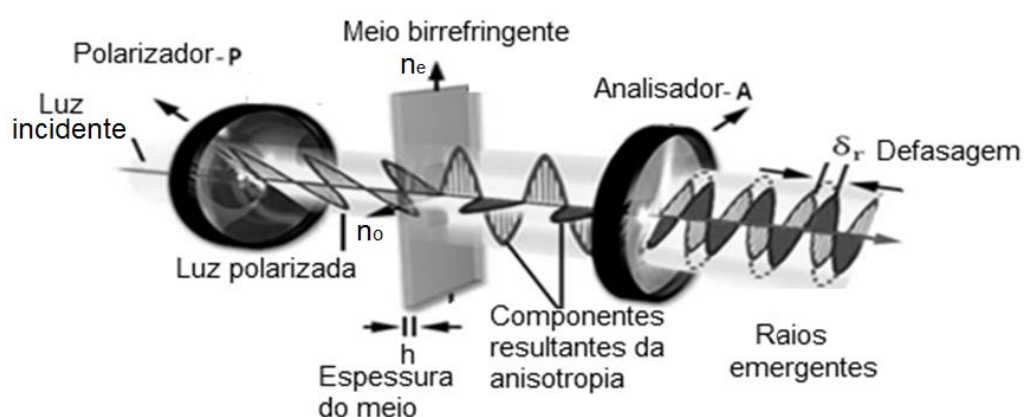


Figura 2.7 – Interação da luz em um sistema composto por um polarizador e um analisador cruzados e um meio birrefringente [28]

Quando esses raios provenientes do material incidem no analisador (A), eles se decompõem, e somente suas componentes paralelas ao eixo de transmissão do analisador conseguem atravessar, gerando uma onda resultante. Durante a passagem pelo material birrefringente, os dois raios se deslocam com velocidades diferentes, e quando emergem existe então uma defasagem (δ) entre eles. A defasagem é dependente da diferença de velocidade entre os raios e da espessura do material, podendo ser calculada pela Equação 2.8.[24]

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} h \Delta n \quad (2.8)$$

Sendo h a espessura da amostra, λ o comprimento de onda da luz incidente e Δn a birrefringência. A Diferença de Caminho Óptico (OPD) existente entre os raios é obtida pela Equação 2.9.

$$\text{OPD} = \frac{\delta \lambda}{2\pi} = h \Delta n \quad (2.9)$$

Ambos os raios de luz geram uma onda resultante que vibra no mesmo plano do analisador. Para a luz monocromática, se a diferença de velocidade entre os raios for um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$ sendo $n=1,2,3,\dots$), diz-se que os raios estão retardados um em relação ao outro. Essa condição de interferência resulta em uma onda de mínima iluminação (escurecimento). Por outro lado, se a diferença entre as velocidades for de múltiplos da metade do comprimento de onda ($n\lambda$ sendo $n=0,5; 1,5; 2,5; 3,5;\dots$) os raios se somam, produzindo uma onda de máxima de iluminação.[23,24]

Quando é utilizada luz branca, as interferências entre os raios aparecem em forma de cores. A condição de interferência que resulta em um escurecimento em um dado comprimento de onda, significa a sua eliminação do espectro de cores e que sua cor complementar ficará visível. As cores visualizadas são chamadas de cores de interferência. Existem várias ordens de interferência, que dependem das cores resultantes de uma diferença de velocidade de $1\lambda, 2\lambda, 3\lambda,\dots, n\lambda$. Elas são então chamadas de cores de interferência de primeira ordem, de segunda ordem e assim por diante como indicado na carta de cores de Michel-Lévy na Figura 2.8. Essas cores de

interferências são bastante aplicadas em mineralogia na identificação de grãos de minerais em finas seções de rochas ou material moído.

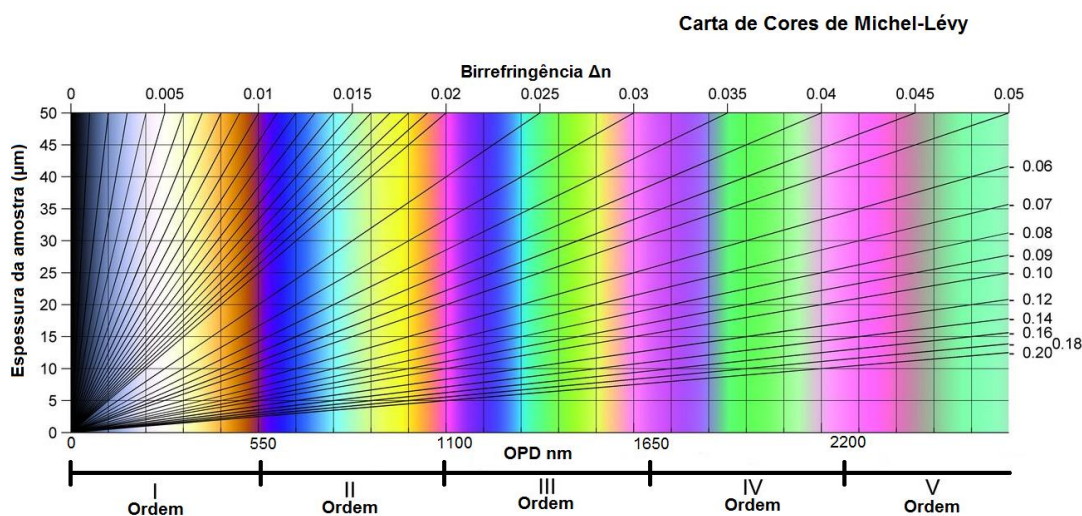


Figura 2.8 – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy, considerando-se um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca.[30]

A carta de cores de Michel-Lévy, é a representação gráfica da relação entre a defasagem, a birrefringência e a espessura do material. Ela mostra a sequência normal das cores de interferência em polarizadores cruzados, da esquerda para a direita. A espessura da amostra, ou seja, seu caminho óptico, é dada na escala vertical esquerda, em micrómetros (μm). Os valores de birrefringência estão listados no topo da carta, com linhas radiais a partir do canto inferior esquerdo, representando valores de igual birrefringência em função da espessura do material. Logo, conhecendo-se a espessura do material e o comprimento de onda da cor visualizada é possível calcular a birrefringência.[23,24]

No cálculo da intensidade de luz transmitida após a passagem da luz por um material birrefringente (Equação 2.10), deve-se considerar o ângulo (θ) formado entre o eixo óptico do material birrefringente em relação ao eixo de transmissão do polarizador e do analisador (Figura 2.9) e a defasagem existente entre os raios extraordinário e ordinário.

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad (2.10)$$

Como o OPD é igual a $\frac{\delta\lambda}{2\pi}$, ao substituir na Equação 2.10 a intensidade de luz transmitida em termos de OPD pode-se estimar a intensidade luminosa transmitida pela Equação 2.11.

$$I = I_0 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{OPD\pi}{\lambda} \quad (2.11)$$

A intensidade de luz transmitida é máxima para um ângulo θ de 45° . Nesse caso, a Equação 2.11 é simplificada para:

$$I_N = \sin^2 \frac{OPD\pi}{\lambda} \quad (2.12)$$

sendo I_N a intensidade de luz transmitida normalizada, definida como $\frac{I}{I_0}$, e reescrevendo a Equação 2.12 obtém-se o OPD como uma função da intensidade de luz transmitida normalizada.

$$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen \sqrt{I_N} \quad (2.13)$$

De acordo com a Equação 2.13 variando-se a OPD, obtêm-se máximos e mínimos sucessivos para a intensidade de luz transmitida normalizada. Logo, considerando um comprimento de onda médio de 550nm para a luz branca os máximos e mínimos ocorrerão para valores de OPD múltiplos de 275 e 550nm, respectivamente, como ilustrado na Tabela 2.4.

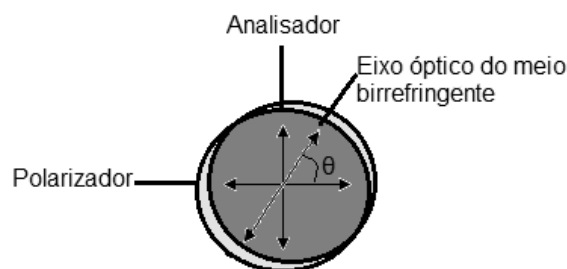


Figura 2.9 – Ângulo θ formado entre o eixo óptico do material birrefringente e o eixo de transmissão do polarizador e do analisador.

Tabela 2.4 – Intensidades máximas e mínimas para valores de diferença de caminho óptico, OPD.

Máximos ($I_N = 1$)	Mínimos ($I_N = 0$)
$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen\sqrt{1}$	$OPD = \frac{\lambda}{\pi} \arcsen\sqrt{0}$
$OPD = n\frac{\lambda}{2}$ sendo $n = 1,2,3 \dots$	$OPD = n\lambda$ sendo $n = 1,2,3 \dots$
$OPD = 275; 825; 1375 \dots$	$OPD = 550; 1100; 1650 \dots$

Ao simular a intensidade de luz de acordo com a Equação 3.13 e sobrepondo à carta de cores de Michel-Lévy (Figura 2.1), observa-se que a I_N tem um comportamento senoidal, onde seus mínimos coincidem com o início e o fim das ordens das cores de interferência, e seus máximos com a metade destas ordens, sendo o primeiro máximo e o primeiro mínimo na cor prata (275nm) e na cor magenta (550nm) respectivamente para a luz branca como fonte de iluminação. Assim, com a utilização de equipamentos que detectem sinais da intensidade de luz normalizada (I_N) estudos de birrefringência podem ser realizados, como os desse trabalho.[23]

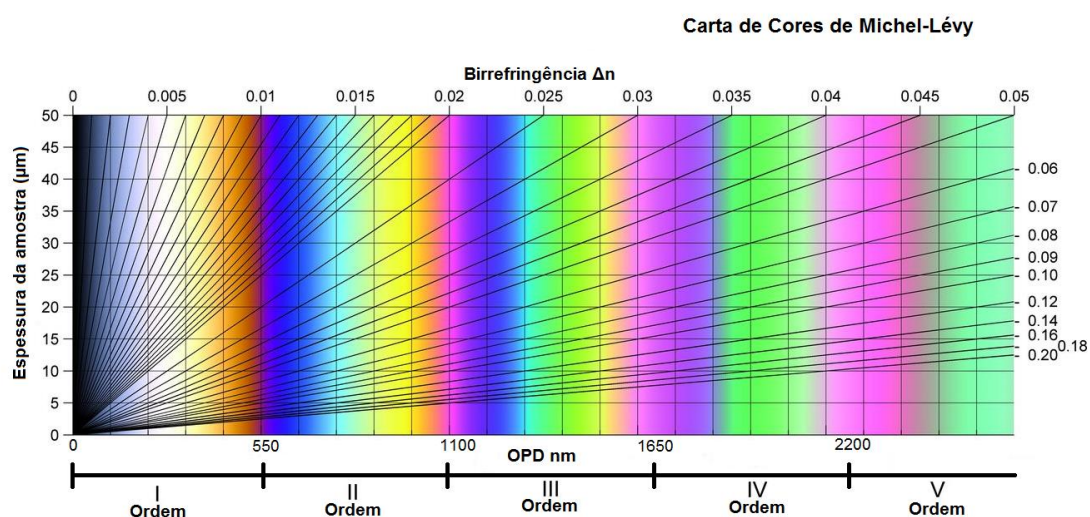


Figura 2.10 – Intensidade de luz transmitida normalizada em função da Diferença de Caminho Óptico-OPD, sobreposta à Carta de cores de Michel-Lévy.[25,28]

Tipos de birrefringência

De acordo com a sua origem, a birrefringência pode classificar-se em diferentes tipos: birrefringência intrínseca, birrefringência de deformação, birrefringência de forma e a birrefringência de fluxo[24,31]:

- *Birrefringência intrínseca*

A birrefringência intrínseca (Δn^0) corresponde à máxima orientação para um arranjo molecular de componentes opticamente anisotrópicos (por exemplo, ligações químicas) ao longo de uma direção preferencial. Isso pode acontecer em polímeros pelo alinhamento de suas cadeias das fases amorfas e cristalinas em uma determinada direção.[31]

- *Birrefringência de deformação*

A birrefringência de deformação (Δn_d) ocorre em qualquer sistema óptico, isotrópico ou anisotrópico, ao se aplicar uma tensão de estiramento ou compressão que gere uma mudança no índice de refração ao longo do eixo deformado por mudanças no parâmetro de rede. Pequenas distorções nos ângulos ou comprimentos das ligações também podem dar origem a birrefringência de deformação, como em polímeros vítreos contendo tensões residuais congeladas.[24,31]

- *Birrefringência de fluxo*

Quando um gradiente de velocidade é imposto sobre um polímero fundido ou amolecido, uma biaxialidade óptica é gerada. Ou seja, três índices de refração diferentes aparecem: um na direção principal de fluxo, um segundo na direção do perfil de velocidades gerado e um último na direção neutra.

Esta medida é muito importante, uma vez que se consegue relacionar os valores de birrefringência (Δn) com as tensões desenvolvidas sobre o fluxo polimérico (σ) de acordo com a Equação 2.14, sendo a constante de proporcionalidade denominada coeficiente de tensão óptica (C).

$$\Delta n = C\sigma \quad (2.14)$$

Esta birrefringência é conhecida como temporária ou artificial e conhecendo-se a tensão aplicada e o valor do coeficiente de tensão óptica, é possível estimar a orientação das cadeias poliméricas por meio da birrefringência obtida.[24,31]

- *Birrefringência de forma*

A birrefringência de forma (Δn_F) surge quando o meio possui pelo menos duas fases, cada uma com diferentes índices de refração. Requer-se que uma das fases seja geometricamente anisotrópica, isto é, em forma de cilindros ou lamelas, e que esteja orientada. O espaçamento entre as fases dispersas ou uma de suas dimensões deve ser igual ou menor que o comprimento da onda de luz incidente.

Para o caso de bastões cilíndricos opticamente anisotrópicos com índice de refração n_1 , paralelos, e separados por uma matriz opticamente isotrópica de índice de refração n_2 , de tal forma que as distâncias entre cilindros sejam menores ou iguais o comprimento de onda da luz incidentes, os índices de refração aparente em paralelo, n_a , e perpendicular, n_o , aos cilindros podem ser representados pelas Equação 2.15 e Equação 2.16, respectivamente.[31]

$$n_a^2 = \Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2 \quad (2.15)$$

$$n_o^2 = n_2^2 \left[\frac{(1+\Phi_1)n_1^2 + \Phi_2 n_2^2}{(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2} \right] \quad (2.16)$$

Sendo Φ_1 e Φ_2 as frações volumétricas da fase geometricamente anisotrópica e da fase isotrópica respectivamente.

Como os valores de n_a e n_o são bem próximos, a birrefringência de forma, que é dada por $\Delta n_F = n_a - n_o$, pode ser reescrita com alto grau de fidelidade pela Equação 2.17.

$$n_a^2 - n_o^2 = (n_a - n_o)(n_a + n_o) \cong 2n_a(n_a - n_o) = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{[(1+\Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2]} \quad (2.17)$$

Ao rearranjar a Equação 2.17 obtém-se a Equação 2.18 para birrefringência de forma de cilindros (Δn_{FC}), a forma cilíndrica sempre apresenta birrefringência positiva.[31]

$$\Delta n_{FC} = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[(1 + \Phi_1)n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.18)$$

A birrefringência de forma para lamelas Δn_{FI} é negativa e pode ser representada pela Equação 2.19.

$$\Delta n_{FI} = - \frac{\Phi_1 \Phi_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[\Phi_1 n_2^2 + \Phi_2 n_1^2][\Phi_1 n_1^2 + \Phi_2 n_2^2]^{1/2}} \quad (2.19)$$

Observa-se que a birrefringência de forma pode ser nula caso os índices de refração dos componentes se igualem ($n_1 = n_2$).

2.2.3 Turbidez

A turbidez é a medida da dificuldade de propagação de um feixe de luz em um meio. As medidas de turbidez são normalmente realizadas com o turbidímetro ou técnica de nefelometria. Em ambos, o aparelho compara a absorção e o espalhamento de um feixe de luz ao passar por uma amostra, em relação a um feixe de igual intensidade que passa por uma suspensão padrão. Quanto maior o espalhamento e a absorção, menor será o feixe de luz final transmitido e maior será a turbidez.

Nesse trabalho será utilizado uma fonte luminosa cujo comprimento de onda está na faixa do visível. Nesta região considera-se que não há absorção de luz considerável pelos polímeros. A frequência da radiação eletromagnética é diferente da frequência de ressonância das moléculas que compõem o meio polimérico. Assim, nesse caso o fenômeno da turbidez será somente função do espalhamento da luz. Na Figura 2.11 está representado o fenômeno de turbidez que ocorre em um meio polimérico iluminado por uma fonte de comprimento de onda na região do visível. A intensidade de luz incidida (I) é reduzida pelas interações da luz com o meio (luz espalhada I_E), resultando em uma intensidade

de luz transmitida (I) menor que a incidida. O detector desenvolvido para esse trabalho, que será explicado mais adiante, é capaz de quantificar em tempo real a diferença entre a intensidade luz incidida e a intensidade luz transmitida, o que proporciona uma medida de turbidez para o meio polimérico.[22-24]

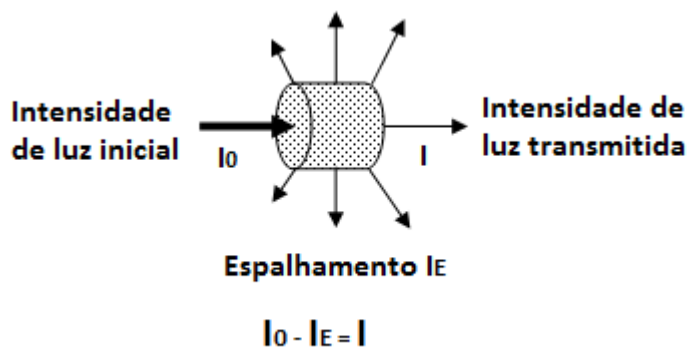


Figura 2.11 – Representação da turbidez encontrada em um meio polimérico iluminado por uma fonte de comprimento de onda na região do visível.

2.3 Degradação dos polímeros

A degradação dos polímeros é constituída por um conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal e/ou de grupos laterais do polímero. As mudanças nas propriedades físico-químicas ocorridas em função do processo de degradação do polímero se manifestam de formas diferentes, e podem ser divididas em químicas (com a formação de diferentes grupos funcionais e o aumento dos grupos terminais) ou físicas (cisão das cadeias). Diversos fatores interferem na degradação de um polímero, como sua estrutura química, a presença de aditivos, as condições de processamento e fatores morfológicos e físicos. Em geral, a degradação ocorre pela combinação de dois ou mais fatores.[32-36]

As degradações químicas e físicas são verificadas de forma concomitante no processo de extrusão, onde ocorrem degradações térmicas e oxidativas, bem como aquelas resultadas de esforços mecânicos. Para que esses tipos de degradação sejam minimizados ou controlados, as seguintes variáveis são pertinentes: a distribuição do tempo de residência, perfil de temperatura da

extrusora, perfil da rosca, presença e concentração de agentes de degradação ou de agentes estabilizantes. Os fatores de tempo de residência, perfil de temperatura e perfil da rosca são diretamente influenciados pela geometria e configuração da extrusora em uso, bem como pelas condições de operação – condições essas que são mais facilmente adequadas para controlar os fatores em questão.

A degradação térmica ocorre quando o material é submetido a altas temperaturas, independentemente da presença de agentes químicos, e é a reação que envolve a quebra de ligações primárias do polímero e formação de outras, resultando em mudanças na sua estrutura química e redução da sua massa molar. A degradação térmica pode ser categorizada em três tipos principais: despolimerização, ataques de grupos laterais e cisão aleatória de cadeias. A degradação térmica por despolimerização é a redução do comprimento da cadeia principal do polímero, pela eliminação sequencial de seus monômeros; um exemplo é o PMMA que em altas temperaturas libera o monômero MMA. Já o ataque de grupos laterais ocorre em polímeros que possuem grupos laterais com baixa energia de ligação, onde essas ligações são mais facilmente rompidas com a elevação da temperatura; exemplos de polímeros com essa característica são o PVC e o PAN. Por fim, a cisão aleatória das cadeias é verificada em situações em que a temperatura instabiliza uma ligação química com energia de ligação mais baixa do que a energia de ligação covalente simples C–C, onde ocorre a quebra pela ligação com uma molécula de baixa massa molar; é de comum ocorrência em poliéster e em poliolefinas sob cisalhamento.[32,33]

A degradação mecânica do polímero pode ser descrita como um processo irreversível, que leva à quebra de moléculas de polímero devido a altas tensões mecânicas induzidas por altas velocidades de fluxo ou deformações alongacionais. Ela ocorre independente do estado do polímero, ou seja, tanto no estado sólido, quanto no estado fundido ou em solução.[34] Na extrusora, a degradação mecânica ocorre pela combinação tanto das altas velocidades de fluxo como das deformações alongacionais, sendo aplicadas principalmente no polímero fundido. A quebra da cadeia do polímero induz uma perda significativa

na viscosidade do mesmo e, conseqüentemente, reduz suas propriedades mecânicas. As diversas abordagens teóricas que têm sido desenvolvidas para descrever a degradação mecânica propõem que as macromoléculas são estiradas por cisalhamento na direção do movimento, e que as principais cisões de cadeia tendem a ocorrer preferencialmente no meio da cadeia, portanto, não sendo um processo aleatório. [33,35]

A degradação mecânica raramente ocorre isolada, sendo que ela normalmente está associada com a degradação térmica, podendo ser denominada degradação termo-mecânica. Quando olhamos para as duas degradações juntas é mais fácil entender alguns processos que estão interrelacionados. Um exemplo é a temperatura do fundido dentro da extrusora que está associada à influência de outros fatores. A viscosidade do polímero em processamento, combinada com o perfil de rosca que está configurado, além da própria velocidade de rosca e da taxa de alimentação que está atribuída no equipamento, farão com que o cisalhamento do material seja alterado; a alteração da taxa de cisalhamento ao qual o material é submetido influencia a temperatura que o material alcançará ao longo da extrusora. Dentro do barril da extrusora, por exemplo, o polímero fundido que está localizado no limiar entre as paredes do barril e o filete da rosca possui um cisalhamento elevado, sendo exposto a altas taxas de deformação (tanto cisalhante como alongacional) e aumentando sua temperatura em relação àquela configurada no barril; com isso, o incremento da temperatura nesta região aumenta a probabilidade da cisão de cadeia.[35,36] Já o material fundido que se encontra por sua vez dentro do canal da rosca tende a não apresentar o cisalhamento tão elevado – uma vez que está sendo apenas conduzido – e, por isso, sua temperatura em relação à do barril tende a possuir menor elevação quando comparada com a região limiar.

A auto-oxidação é um tipo comum de degradação de polímeros e ocorre devido a interação do polímero com moléculas de oxigênio, sendo que é um processo autocatalítico que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Quando essa degradação ocorre dentro do processo de extrusão ela é denominada como termo-oxidativa, onde a temperatura e o cisalhamento elevado dentro do equipamento ajudam a acelerar e propagar essa reação.

A etapa de iniciação tem esse nome por ser o ponto de início da auto-oxidação, onde é gerado o primeiro radical peroxila. Inicialmente, pela presença de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas na polimerização, há a possibilidade de ocorrer uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral, formando o macro radical alquila. Esse macro radical alquila ao reagir com o gás oxigênio (O_2) forma o macro radical peroxila, que pode ser gerado tanto na extremidade como no meio da cadeia.[34] Na etapa de propagação, o macro radical peroxila reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. O rompimento da ligação O-O pôr termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais: um alcoxila e uma hidroxila. O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica, gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macro radical alquila. A terminação, ou interrupção do ciclo, pode ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água, formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido.

A degradação oxidativa geralmente é combatida com a incorporação de aditivos antioxidantes. O propósito destes aditivos é reagir com os radicais ou prevenir a iniciação e formação de radicais em todas as etapas do ciclo de vida do polímero.[34,36]

2.3.1 Degradação em poliésteres

A degradação dos poliésteres é um dos problemas associados às suas aplicações comerciais, afetando o processamento pela ocorrência de vários tipos de degradação, como: termo-mecânica, termo-oxidativa e hidrolítica. Em trabalhos realizados sobre a estabilidade do PET, foi identificado que o mecanismo de cisão das cadeias durante a degradação térmica resulta em formação de grupos terminais carboxílicos e uma progressiva redução da massa molar do polímero. Trazendo impactos nas propriedades mecânicas do produto

final.[48] O entendimento do mecanismo pelo qual ocorre a degradação térmica e termo-oxidativa vem sendo amplamente estudado. Nos últimos anos foi apresentada a cisão de cadeia de forma aleatória, como o mecanismo mais aceito para a degradação do PET durante o processamento. [38-53]

A degradação térmica e termo-oxidativa ocorre na presença de calor e oxigênio, resultando na formação de grupos cromóforos que são responsáveis por variações de cor. E podem ser facilmente observadas durante o reprocessamento do PET, pela alteração da cor do fundido para amarelo-escuro e marrom. A degradação ocorre por tempos de residência elevados e as múltiplas passagens do polímero pelo equipamento de processamento aquecido. Quando boas propriedades ópticas são exigidas, como por exemplo, em embalagens transparentes de bebidas, estratégias para evitar essa mudança de cor devem ser tomadas.

Samperi e colaboradores [49] estudaram a degradação térmica do PET sob atmosfera inerte a altas temperaturas (270-370°C). Eles atribuíram a perda dos grupos finais hidroxílicos à formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído. Khemani e colaboradores [50] mostraram que a quantidade de acetaldeído gerado a 280°C diminui em função do tempo e, eventualmente, aproxima-se de zero. Isso se deve ao fato das duas fontes de geração de acetaldeído diminuírem com o tempo, conduzindo então à cisão da cadeia principal. Edge e colaboradores [51-53] estudaram a degradação termo-oxidativa do PET a uma temperatura de 300°C durante o período de 24 horas. Através de técnicas de UV-visível, infravermelho e fosforescência, eles observaram a formação de espécies quinonas e ésteres insaturados a partir da hidroxilação do anel aromático.

A degradação por hidrólise geralmente ocorre para uma ampla gama de polímeros hidrolisáveis, incluindo PET, policarbonato e nylons. Para o PET a hidrólise ocorre em condições com presença de água e acima da temperatura de transição vítrea (T_g).[38,39] Um dos mecanismos proposto desse tipo de degradação, envolve a cisão química da ligação éster da cadeia principal do polímero pela água (Figura 2.12). A cada cisão de cadeia por uma molécula de água, cria-se um grupo carboxílico e um hidroxílico. Dessa forma alguns estudos

acompanharam a reação de hidrólise quantificando os grupos terminais formados.[40,41]

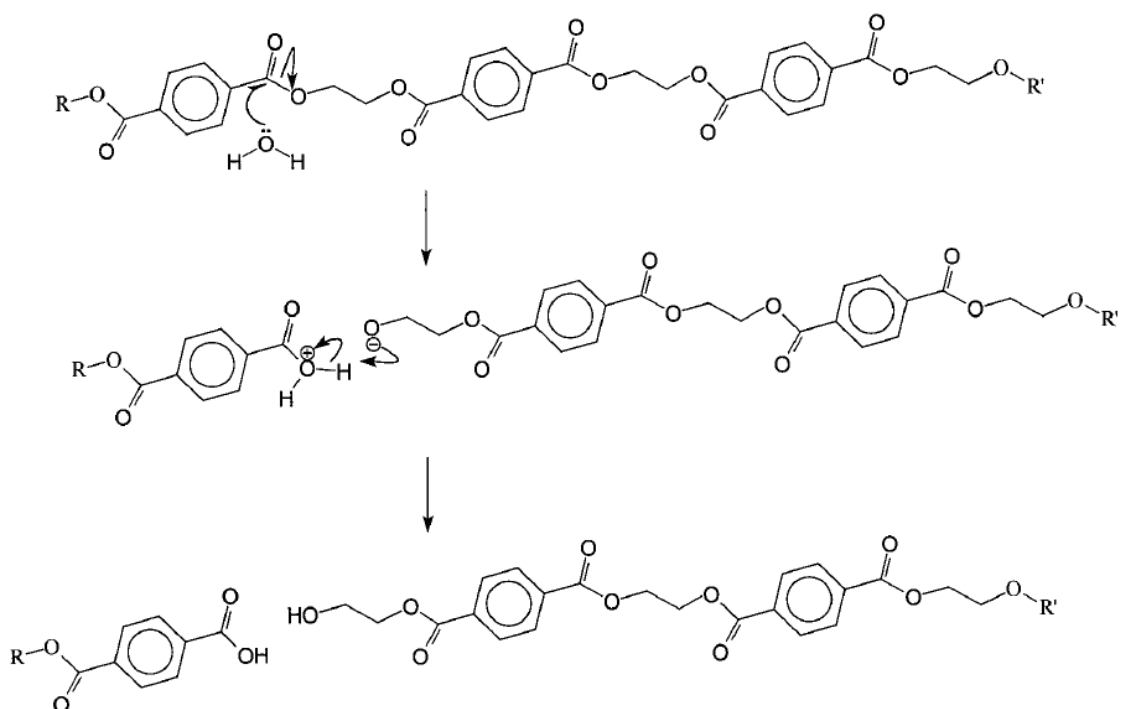


Figura 2.12 – Mecanismo proposto para a degradação por hidrólise do PET por cisão de cadeia aleatória. [40]

A hidrólise do PET ainda pode ser intensificada se o meio apresentar caráter ácido ou básico (Figura 2.13). Em condições ácidas a hidrólise é catalisada pela protonação do átomo de oxigênio do grupo éster, seguido da reação com a molécula de água, formando quantidades equivalentes de grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos. Já em meio básico, o ânion de hidrogênio reage com o oxigênio do grupo carboxílico, também produzindo quantidades equivalente de grupos terminais. [37,40]

A taxa de conversão da reação depende da morfologia, do grau de cristalinidade, da umidade relativa e da temperatura. Durante a hidrólise é assumido que a água se difunde para as regiões amorfas do polímero, sendo essa região e na interface entre a fase amorfa e a fase cristalina aonde ocorre efetivamente a degradação.[37] A cristalinidade age como uma barreira na difusão da umidade e do oxigênio. Altos graus de cristalinidade podem diminuir a reação de hidrólise e tornar o polímero mais estável. Além disso, a taxa da

degradação hidrolítica pode ser auto catalisada, dependendo da concentração inicial dos grupos terminais carboxílicos, que controlam a hidrofiliicidade do poliéster. [40-43]

Alguns estudos retratam a mudança na densidade do polímero durante a degradação, que é atribuído ao chamado processo de cristalização químico (“chemi-crystallization”).[44-46] Esse processo é explicado como sendo uma reorganização dos pequenos seguimentos de cadeias formados pela cisão das cadeias amorfas maiores. Os pequenos seguimentos de cadeias por estarem acima da Tg, têm mobilidade suficiente para se realinharem e posteriormente cristalizarem. Esse efeito foi calculado e estima-se que são incorporados de 5 a 6 unidades monoméricas por cisão de cadeia na fase cristalina.[38,40]

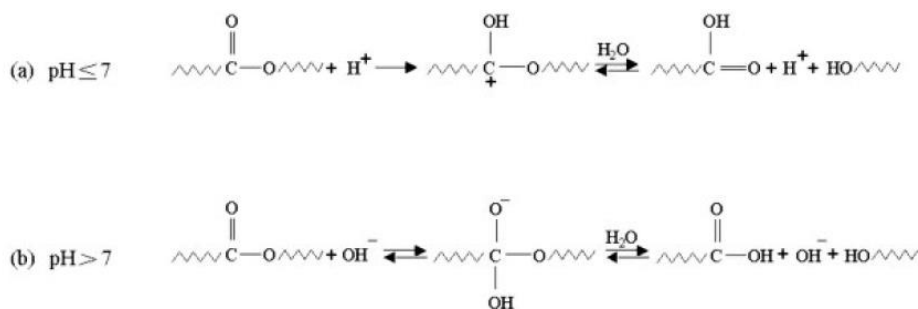


Figura 2.13 – Cisão de cadeia da ligação éster pela a hidrólise em (a) condições ácidas e (b) condições básicas[40]

Para evitar a degradação da cadeia por hidrólise, é comum um processo de secagem dos grânulos de PET antes do processamento. Essa prática é ainda mais recomendada quando etapas repetidas de processamento são usadas, como durante a reciclagem do PET. O teor de umidade no polímero deve ser menor que 0,02% p/p, para que efeitos deletérios da reação de hidrólise durante o processamento sejam menores.[48]

Inúmeras pesquisas foram realizadas para avaliar e tentar quantificar a hidrólise do PET. Pirzader [54] propôs ilustrar a degradação hidrolítica do PET causada pela água quente e separar a influência da umidade, temperatura e orientação molecular no processo de degradação. Os resultados obtidos mostraram que a maior parte da degradação ocorre quando ambos estão presente no ambiente: umidade e temperatura. Quanto esses fatores foram

analisados individualmente a degradação foi menor. Além disso, a degradação a temperaturas abaixo da Tg foi menos proeminente, aumentando visivelmente para valores acima da Tg. Hosseini [55] estudou a degradação na secagem do PET antes do processamento, avaliando a massa molar e as propriedades mecânicas em materiais têxteis durante a lavagem. Condições hidrolíticas foram usadas para expor lascas de PET de grau fibra em água a 85°C por diferentes períodos. A degradação foi determinada pela viscosidade intrínseca e análise da quantidade de grupos terminais gerados. Durante os primeiros 5 dias, a degradação ocorreu simultaneamente com a penetração de moléculas de água no PET. Depois de atingido a saturação, as reações de degradação continuaram, sustentadas pelas moléculas de água ainda presentes no polímero.

A medida da viscosidade intrínseca é a mais difundida para monitorar o comportamento da massa molar do PET, em função dos processos de degradação. Mancini e colaboradores [56-58] estudaram a variação da viscosidade intrínseca em embalagens PET recicladas para bebidas carbonatadas em função da marca e volume da embalagem. Eles observaram que a viscosidade intrínseca (VI) variou de 0,79 a 0,70 dL/g, ou seja, cerca de 10%. Para algumas aplicações como o processo de injeção-sopro os valores aceitos estão próximos de 0,73 dL/g, sendo possível a aplicação mesmo com as variações. Entretanto para algumas aplicações a variação de 10% é extremamente significativa, havendo um grande impacto nas propriedades mecânicas e térmicas.

2.3.2 Extensão de cadeia

Os efeitos negativos da degradação hidrolítica podem ser parcialmente compensados pelo uso de extensores de cadeia. A extensão da cadeia do PET é um processo no qual uma molécula de baixa massa molar bi ou polifuncional é adicionada para reagir com os grupos terminais carboxila e/ou hidroxila. O extensor age ligando os grupos terminais formados durante cisão da cadeia, aumentando o comprimento das cadeias em que reage. Diversos extensores de cadeia foram estudados, mas nesse trabalho iremos focar no dianidrido piromelítico, PMDA. A Figura 2.14 mostra a estrutura química desse extensor,

ele é tetra funcional, termicamente estável, e, é comercialmente disponível. [59,60]

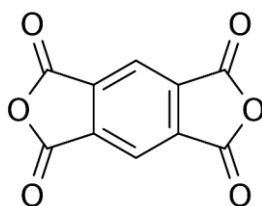


Figura 2.14 – Estrutura química do extensor de cadeia PMDA [59]

Khemani [50] mostrou que quando o PMDA, com uma concentração de 0,2-0,3% em peso, foi usado com PET virgem em equipamentos de escala laboratorial, obteve-se um aumento significativo na temperatura de fusão. Awaja [59,60] relatou o uso do PMDA como extensor de cadeia em um sistema de extrusão reativa em escala industrial para PET reciclado. Nos resultados foi verificado uma forte dependência da extensão de cadeia com a concentração do extensor de cadeia adicionado. Incarnato e colaboradores [61] usaram o PMDA para aumentar a massa molar de sucatas industriais de PET. Descobriram que concentrações de PMDA entre 0,50 e 0,75% em peso, promovem reações de extensão em cadeia que levam a um aumento da massa molar e o aparecimento de ramificação, modificando a estrutura da sucata de PET, de tal forma, que o tornava adequado para processamento por moldagem a sopro. Nait.Ali [63] analisou pela cavidade do reômetro, as alterações macromoleculares do PET geradas durante sua reciclagem mecânica por extrusão. Os resultados mostraram que as cisões das cadeias ocorrem predominantemente nas zonas “fortemente oxigenadas” (na zona de alimentação e na matriz), enquanto a extensão predomina nas zonas “pouco oxigenadas” (no meio do barril de extrusão).

Nesse trabalho é apresentado dados quantitativos em tempo real sobre os efeitos da hidrólise e da extensão da cadeia, atuando isoladamente ou simultaneamente. Esse monitoramento busca simplificar o controle de qualidade e entender os efeitos das condições de processamento nas duas reações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para o monitoramento da degradação hidrolítica e extensão de cadeia foi utilizado o Cleartuf® Turbo™, um poli(tereftalato de etileno) (PET) virgem doado pela M&G Chemicals. Ele é um copolímero, sintetizado na presença de etileno glicol e ácido tereftálico purificado. Sua viscosidade intrínseca, informada pela ficha técnica da empresa, é 0,8dL/g. O extensor de cadeia utilizado foi o Dianidrido Piromelítico (PMDA) 97% da Sigma-Aldrich. Para o monitoramento da fusão foi utilizado o polipropileno em pó ELTEX® P HV001PF, com densidade de 0,905g/cm³ e índice de fluidez de 10g/10min.

3.2 Métodos

3.2.1 Monitoramento in-line

O monitoramento in-line consistiu na análise do comportamento do PET durante a extrusão em três perfis de rosca distintos e em três situações: degradação por hidrólise, extensão de cadeia pela presença do PMDA e ocorrência simultânea das duas reações. Para essa análise foi utilizado a sequência apresentada no fluxograma da Figura 3.1.

O PET virgem (PETv) foi submetido a caracterização prévia da viscosidade intrínseca. Posteriormente, foi dividido em dois lotes, não proporcionais: um deles que passou pela etapa de saturação em água; o outro que passou pela etapa de secagem. Ambos os lotes foram caracterizados em relação à viscosidade intrínseca, teor de umidade e análise térmica (DSC). O lote submetido à etapa de saturação em água foi denominado de PET úmido (PETu), já o lote que passou pela etapa de secagem foi denominado PET seco (PETs). O comportamento térmico do extensor de cadeia PMDA foi caracterizado por DSC.

Após todas as caracterizações prévias, iniciou-se o procedimento de preparação dos pulsos: PETs com PETu; PETs com PMDA; e PETs com PETu e com PMDA. Tais pulsos foram utilizados respectivamente para o

monitoramento da degradação, monitoramento da extensão de cadeia e monitoramento das reações simultâneas. O monitoramento in-line da extrusão foi realizado com temperatura, taxa de alimentação e velocidade rotação da rosca constantes, sendo o polímero matriz em todas as extrusões o PETs. Foram montados três perfis de rosca para o processo de extrusão. Em cada perfil, os experimentos consistiram em liberar pulsos das misturas acima descritas na matriz de PETs. Cada pulso era monitorado, e uma amostra recolhida para posterior caracterização por viscosidade intrínseca.

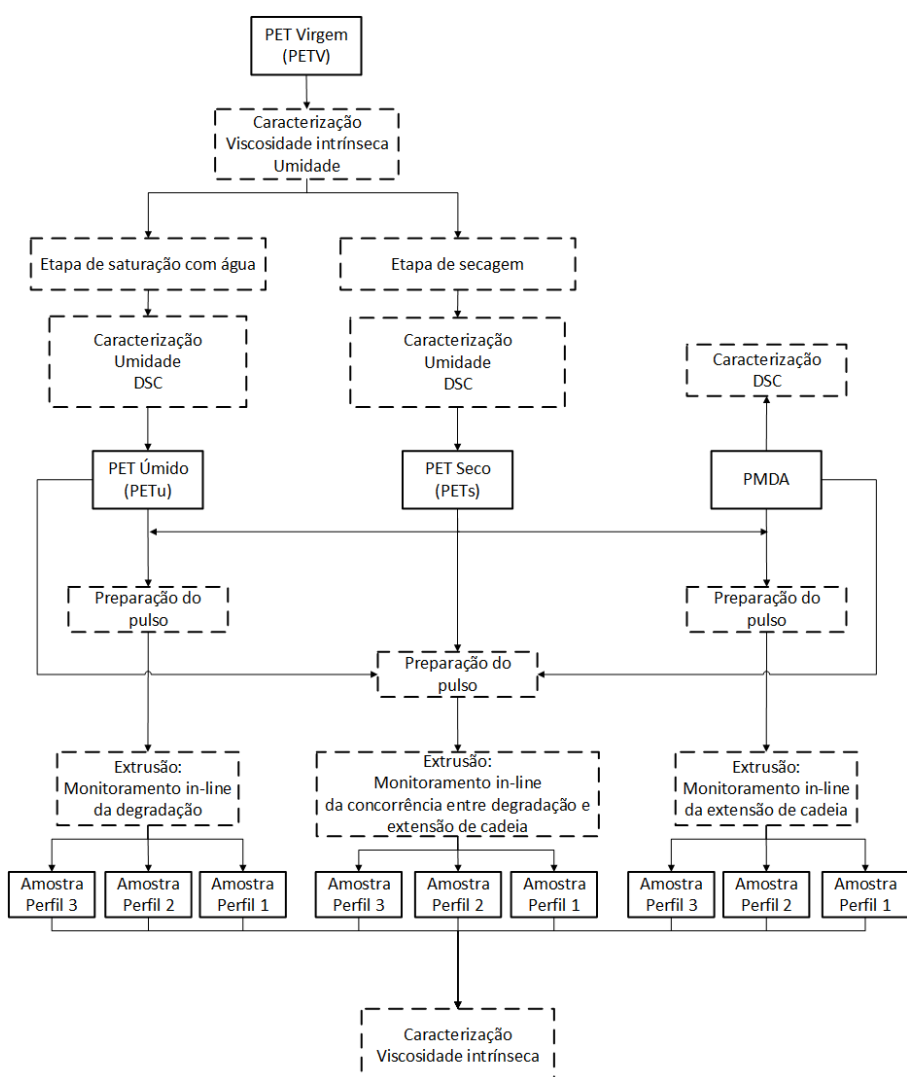


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia utilizada para o monitoramento in-line da degradação do PET por hidrólise, extensão de cadeia na presença de PMDA e degradação simultânea com ambos em três perfis de rosca.

Para o monitoramento foi utilizado um equipamento previamente desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. Ele possibilitou medidas ópticas – de turbidez e birrefringência – e medidas físicas – de queda de pressão. A partir desses dados foi possível inferir sobre o tempo de residência do fundido, sua orientação de cadeia e sua viscosidade. Cada procedimento desse fluxograma será explicado individualmente a seguir, incluindo todas as especificações dos equipamentos utilizados e condições de operação.

3.2.1.1 Saturação do PET em água

Para adicionar uma quantidade conhecida e controlada de água à extrusora, no intuito de realizar quantitativamente o monitoramento in-line da hidrólise do PET durante a extrusão, foram adicionados como pulsos pellets de PET úmido saturado com água. O PET virgem (PETv) foi saturado com umidade, em água quente a 90°C. As amostras com uma média de 25g foram pré-pesadas, submersas em água e removidas do banho quente em intervalos de tempo pré-determinados de até 96h, mais que o suficiente para atingirem peso constante. As amostras foram sopradas com ar à temperatura ambiente para remover a umidade adsorvida externamente. O conteúdo de água absorvido foi avaliado por análise gravimétrica. Os pellets que passaram por esse processo foram mantidos dentro de um saco de polietileno vedado, chamado PETu (PETu úmido) e usados rapidamente. As amostras de PETu foram caracterizadas termicamente por DSC e utilizadas como transportadoras de água, formando os pulsos para a caracterização da hidrólise do PET durante a extrusão.

3.2.1.1 Secagem do PET

Os grânulos de PETv foram secos em um secador Thermolift 100-2 ARBURG(Lossburg, Alemanha), com capacidade de 100L com o módulo de ar seco operando sob sílica gel. Alguns testes preliminares foram realizados a uma temperatura constante de 150°C para definir o melhor tempo de secagem. Amostras pesando em média 25g foram embaladas em uma grade de arame, secadas por até 24h e quantificadas gravimetricamente. Os pellets que

passaram por esse processo foram denominados PETs (PET seco) e foram caracterizados por viscosidade intrínseca e termicamente por DSC.

3.2.1.1 Preparação dos pulsos

O monitoramento in-line foi realizado na extrusora W&P na forma transiente, na qual um pulso de um traçador era alimentado instantaneamente em um fluxo de PETs seco em estado estacionário. Para o monitoramento controlado da degradação termo-mecânica do PET – incluindo hidrólise, extensão da cadeia e ambas as reações simultaneamente – um pulso inerte (PETs) e dois pulsos traçadores ativos (PETu e PMDA) foram utilizados. Os pulsos foram preparados com pesos de 6g e 10g, para testar os três perfis de roscas. Eles foram montados da seguinte forma:

i) O primeiro tipo de pulso, continha apenas pellets de PETs, sendo inerte e usado para definir a linha de base das análises.

ii) O segundo tipo de pulso, continha apenas pellets de PETu, e foi usado para o monitoramento da hidrólise.

iii) O terceiro tipo de pulso, utilizou o dianidrido piromelítico PMDA para os estudos de extensão da cadeia.

iv) O quarto tipo de pulso, feito de 10g de PETu úmido com 0,15g ou 0,25g de PMDA, foi projetado para monitorar simultaneamente as reações de hidrólise e de extensão da cadeia.

Como o PMDA foi adquirido na forma de pó, ele foi acondicionado em pequenas cápsulas (ou envelopes) feitas de filmes do mesmo polímero de fluxo PETs. Os filmes foram submetidos a moldagem por compressão (em uma prensa Luxor LPB-35-15, LUXOR, São Paulo, Brasil) a 260°C, cortados em quadrados de 6x6mm, selados a quente nas extremidades, resultando em pequenas cápsulas com peso de $0,0010g \pm 0,0005g$. Uma das extremidades permaneceu sem a selagem, para que cada cápsula fosse preenchida com o pó de PMDA. Após o preenchimento, a extremidade restante de cada cápsula foi selada a quente. Nos pulsos, duas quantidades diferentes de PMDA foram usadas para encher as cápsulas, 0,050g e $0,030g \pm 0,001g$. Após análises preliminares, três composições de pulsos diferentes foram definidas: 0,25g de PMDA (ou seja, 5

cápsulas de 0,05 g); 10g de PETs mais 0,25g de PMDA; e 10g de PETs mais 0,15g de PMDA (5 cápsulas de 0,03 g)

Os pulsos foram introduzidos no dispositivo de alimentação da extrusora por um dispositivo tubular, com uma placa inferior deslizante, como mostra a Figura 3.2. Com a placa no lugar, o material do pulso é adicionado ao dispositivo. A placa é então deslocada lateralmente, permitindo que os pellets caiam na rosca da extrusora, enquanto a coleta de dados in-line é sincronizada. O material traçador é transportado ao longo da extrusora até atingir a matriz tipo fenda na saída da extrusora. Os sinais do detector (birrefringência de fluxo como intensidade da luz transmitida polarizada cruzada normalizada ou queda de pressão) são apresentados como uma curva completa de distribuição do tempo de residência DTR, terminando quando os últimos sinais do traçador saem da matriz.

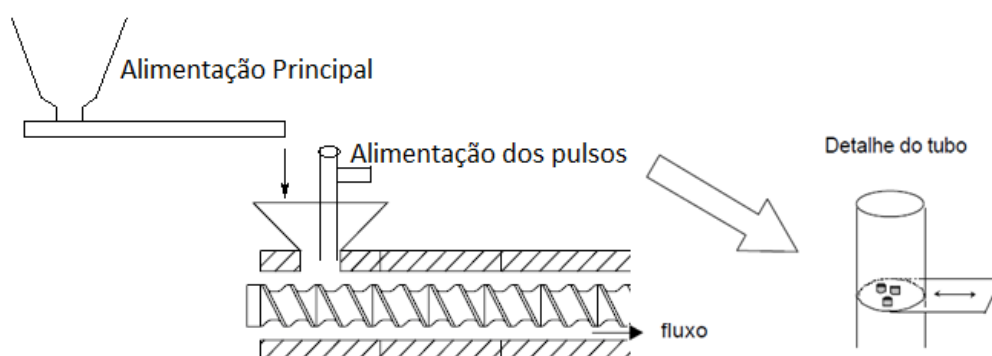


Figura 3.2 – Esquema do dispositivo tubular utilizado para alimentar os pulsos

A Tabela 3.1 apresenta todos os pulsos que foram utilizados durante o monitoramento in-line. Ela ainda especifica em qual etapa de monitoramento, perfil de rosca e tipo de medida óptica cada pulso foi utilizado.

Tabela 3.1 – Pulsos utilizados durante o monitoramento in-line

Etapa	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Hidrólise	Turbidez	Turbidez	Turbidez
	Pulso 6g PETs com traçador	Pulso 6g PETs com traçador	Pulso 6g PETs com traçador
	Pulso 6g PETu com traçador	Pulso 6g PETu com traçador	Pulso 6g PETu com traçador
	Pulso 10g PETs com traçador	Pulso 10g PETs com traçador	Pulso 10g PETs com traçador
	Pulso 10g PETu com traçador	Pulso 10g PETu com traçador	Pulso 10g PETu com traçador
	Birrefringência	Birrefringência	Birrefringência
	Pulso 6g PETs	Pulso 6g PETs	Pulso 6g PETs
	Pulso 6g PETu	Pulso 6g PETu	Pulso 6g PETu
	Pulso 10g PETs	Pulso 10g PETs	Pulso 10g PETs
	Pulso 10g PETu	Pulso 10g PETu	Pulso 10g PETu
Extensão de cadeia	Turbidez	Turbidez	Turbidez
	Pulso 0,25g PMDA com traçador	Pulso 0,25g PMDA com traçador	Pulso 0,25g PMDA com traçador
	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA com traçador	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA com traçador	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA com traçador
	Pulso 10g PETs 0,15g PMDA com traçador	Pulso 10g PETs 0,15g PMDA com traçador	Pulso 10g PETs 0,15g PMDA com traçador
	Birrefringência	Birrefringência	Birrefringência
	Pulso 0,25g PMDA	Pulso 0,25g PMDA	Pulso 0,25g PMDA
	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA	Pulso 10g PETs 0,25g PMDA
Pulso 10g PETs 0,15g PMDA	Pulso 10g PETs 0,15g PMDA	Pulso 10g PETs 0,15g PMDA	
Hidrólise X Extensão	Turbidez	Turbidez	Turbidez
	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA com traçador	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA com traçador	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA com traçador
	Pulso 10g PETu 0,15g PMDA com traçador	Pulso 10g PETu 0,15g PMDA com traçador	Pulso 10g PETu 0,15g PMDA com traçador
	Birrefringência	Birrefringência	Birrefringência
	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA	Pulso 10g PETu 0,25g PMDA
Pulso 10g PETu 0,15g PMDA	Pulso 10g PETu 0,15g PMDA	Pulso 10g PETu 0,15g PMDA	

3.2.1.1 Extrusora e definição dos perfis de rosca para monitoramento

O monitoramento in-line foi realizado na Universidade Federal de São Carlos, no Departamento de Engenharia de Materiais. As análises foram

realizadas em uma extrusora de dupla rosca interpenetrante co-rotativa Werner & Pfleiderer (W&P) ZSK-30 (diâmetro de rosca de 30,70mm e L/D=35) e usando um alimentador gravimétrico K-Tron. Foi instalada na saída da extrusora para o monitoramento in-line uma matriz de fenda com um detector reo-óptico colocado sobre duas janelas transparentes (mais informações serão fornecidas na próxima seção). Transdutores de pressão também foram colocados ao longo da matriz de fenda, para o fornecimento de valores quantitativos da queda de pressão.

As condições de processamento da extrusora, definidas após experimentos preliminares (explicados mais a frente), foram mantidas constantes durante todas as extrusões, como vazão mássica de 3kg/h, velocidade de rotação da rosca de 100rpm e perfil de temperatura constante em toda a extrusora fixado em 245°C (o primeiro bloco na zona de alimentação foi mantido em 190°C, para evitar o bloqueio da entrada).

Três diferentes perfis de rosca foram projetados para avaliar o efeito do elemento de malaxagem a 90° (KB90) no processo de degradação termomecânica do PET. A Figura 3.3 mostra os três perfis de rosca usados nas experiências. O perfil 1 (i), além dos elementos de transporte, contém um conjunto de quatro blocos de mistura com 90° e 14mm de espessura cada. O perfil 2 (ii) contém um conjunto de dois blocos de mistura com 90° e 28mm de espessura. Ambos os perfis têm o mesmo comprimento total da zona de malaxagem, mas com diferentes espessuras de filetes; O perfil 3 (iii) é composto apenas por elementos de transporte, atuando como o perfil da rosca de referência. Os três perfis de rosca estão descritos detalhadamente na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Descrição de todos os elementos de rosca que compõem os perfis utilizados para o monitoramento in-line

Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
PKR	PKR	PKR
60/60	60/60	60/60
60/60	60/60	60/60
60/60	60/60	60/60
60/60	60/60	60/60
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
28/14	28/14	28/14
20/20	20/20	20/20
KB 90/5/14	KB 90/5/28	42/42
KB 90/5/14		
KB 90/5/14	KB 90/5/28	42/42
KB 90/5/14		
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	42/42
42/42	42/42	28/28
28/14	28/14	
28/28	28/28	28/28
28/28	28/28	28/28
20/20	20/20	20/20

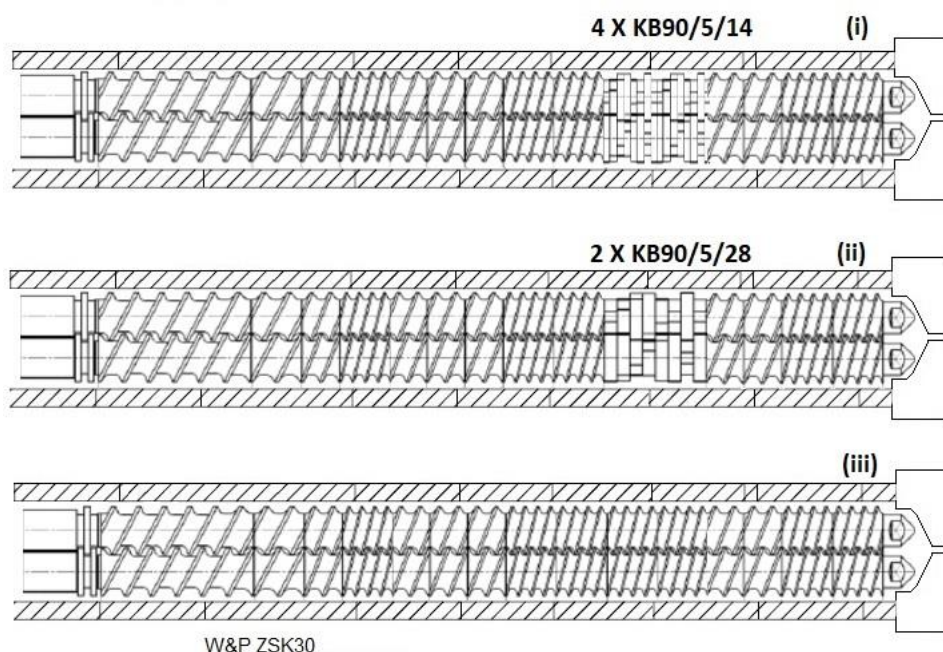


Figura 3.3 – Desenho esquemático dos três perfis de rosca utilizados no monitoramento in-line; Perfil 1 (i) composto por 4 KB90/5/14; Perfil 2 (ii) composto por 4 KB90/4/28; Perfil 3 (iii) composto por elementos de condução.

3.2.1.2 Monitoramento em tempo real

Uma matriz de fenda de design especial foi montada no final da extrusora dupla rosca W&P, ela é apresentada na Figura 3.4. Essa matriz é modular, com dois módulos (superior e inferior), separados por dois espaçadores, formando uma fenda com 1,5mm de espessura e 15mm de largura, na qual o polímero fundido flui. A matriz também possui três transdutores de pressão e controle de temperatura. Além de dois pares de janelas transparentes de vidro borossilicato com 10mm de diâmetro e 1mm de espessura em cada lado da fenda. Nessas janelas é acoplado o sistema de detecção reo-óptico.

O sistema de detecção óptico permite o monitoramento da intensidade da luz transmitida através do fluxo de material. Um polarizador fixado a 45° em relação à direção do fluxo do polímero, polariza a luz emitida por um LED de luz branca (comprimento de onda médio de 550nm). A luz polarizada atinge o material fundido, o atravessa, passa por outro polarizador – cruzado em relação ao primeiro – e finalmente atinge o fotodetector (LDR). O fotodetector quantifica

a intensidade da luz transmitida por polarização cruzada, que fornece acesso para calcular os dados de birrefringência.

O LDR e o LED são independentes e ajustáveis garantindo diferentes níveis de detecção, o que é necessário dada a ampla gama de intensidades de luz que é esperada. Para o controle dessa tensão elétrica foi criada uma placa de circuito impresso a base de resistências, que delimitam sete ddp (diferença de potencial elétrico) para cada um dos dois LDRs. Isso garante diferentes capacidade de detecção dos fotodetectores e que a tensão elétrica nominal máxima não ultrapasse os 10 volts. Já a emissão de luz através do led foi realizada pela instalação de uma resistência (mínima necessária para que não haja queima do led) em série com um potenciômetro, permitindo a variação controlada da intensidade do brilho da fonte luminosa. O sistema foi validado comparando a resposta dos dois fotodetectores (LDRs) com um conjunto de intensidades luminosas fixas emitidas pelo LED com a de um radiômetro/fotômetro padrão International Light Technologies ILT 1400.

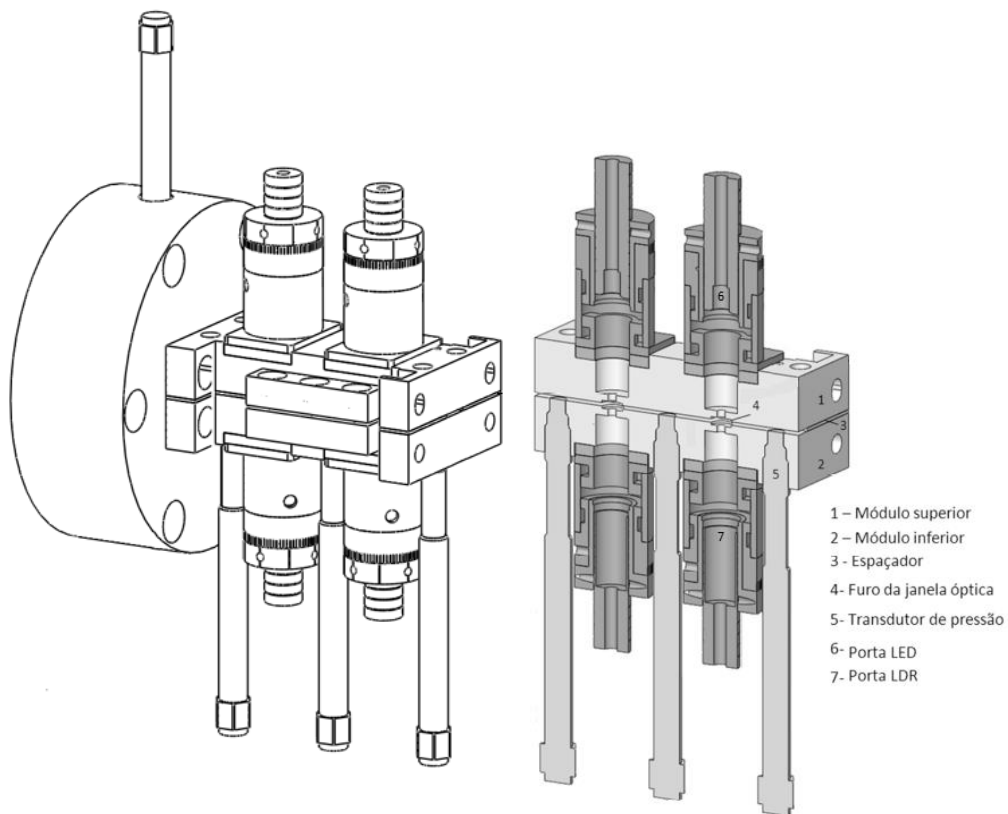


Figura 3.4 – Desenho esquemático da matriz tipo fenda utilizada para o monitoramento em tempo real;

Os resultados estão apresentados pela Figura 3.5 (a). É possível observar que o comportamento da intensidade luminosa emitida não ocorre de forma linear e sim próxima a equação de segundo grau descrita na imagem. Como foram utilizados dois LDRs, era necessário saber se as suas variações de resistências pela presença de luz estavam próximas e se essa variação era similar a equação de segundo grau. Então os LDRs foram posicionados no dispositivo e a intensidade luminosa foi variada em valores discretos de mW/cm^2 . Essa experiência foi realizada para as sete ddps construídas. Em todos os 7 canais o comportamento foi parecido e as respostas dos dois LDRs foram próximas do esperado, conforme indicado na Figura 3.5 (b). Como os dois conjuntos de dados estavam quase sobrepostos, o sistema de detecção foi considerado adequado para fazer medições quantitativas.

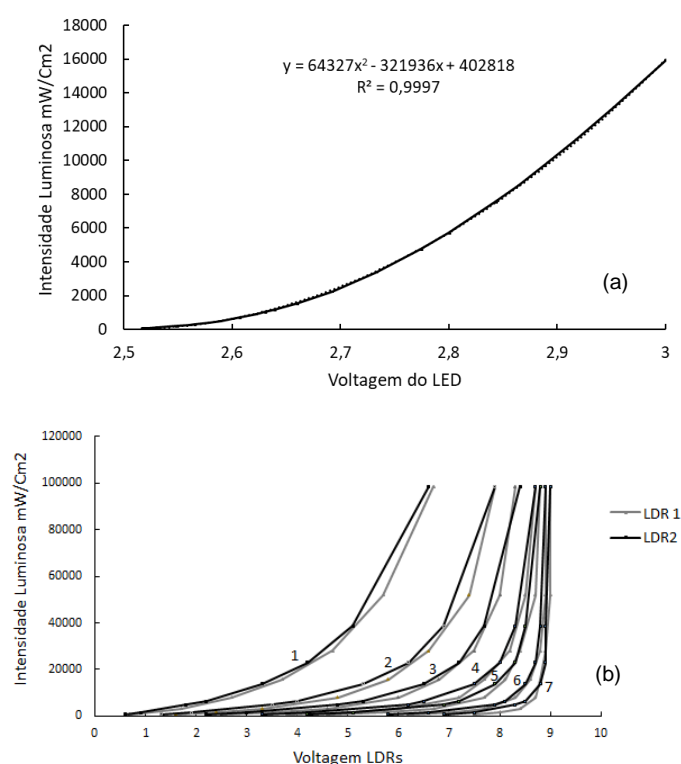


Figura 3.5 – Curva da tensão elétrica do LED versus a intensidade luminosa medida no fotômetro.

Durante as análises, os sinais elétricos da placa de circuito impresso foram convertidos através de uma placa de aquisição de dados, da Nacional Instrument NI6218, que por sua vez eram coletados e processados através de um programa criado em plataforma LabView. Nessa plataforma há diversas formas de apresentação dos dados, sendo que as mais utilizadas nesse trabalho foram o uso de mostradores numéricos (para as variáveis de entrada e saída) e apresentações gráficas (que permitem uma melhor visualização e a avaliação das variáveis em tempo real). Ambas permitem uma visualização rápida do monitoramento, facilitando futuras decisões sobre o processamento.

Na Figura 3.6 está apresentado o painel frontal do programa desenvolvido para esse trabalho. Na parte superior esquerda são apresentadas as variáveis, que mostram valores de tensão elétrica ou segundos. O tempo, a tensão elétrica do LED (V LED), a intensidade transmitida (It. Vt) e a intensidade transmitida polarizada (It. analisador Vb) são variáveis de leitura. Já as variáveis intensidade transmitida polarizada paralela (It. A paralelo Vp), intensidade transmitida polarizada cruzada (It. A cruzado Vc), intensidade transmitida na ausência de luz (It. escuro Vo), intensidade transmitida saturada (It. saturada Vs), são variáveis de entradas, e foram utilizadas para a normalização da birrefringência.

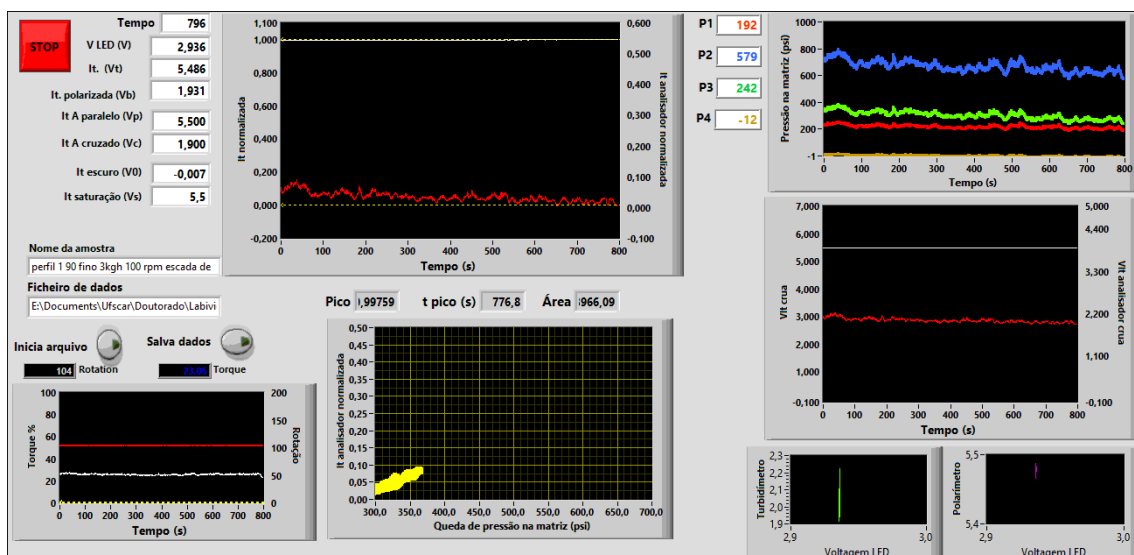


Figura 3.6 – Painel frontal do programa desenvolvido em Labview para acompanhamento das variáveis de processo e sinais ópticos.

A birrefringência de fluxo aparece durante a extrusão devido à orientação das cadeias poliméricas no sentido do fluxo. O monitoramento in-line avalia as alterações na birrefringência de fluxo, causadas pelas reações de hidrólise e extensão da cadeia. À medida que a água do PETu úmido no pulso reage com o PETs seco, a hidrólise ocorre produzindo cisão de cadeia, o que diminui a viscosidade do polímero fundido. As cadeias mais curtas relaxam mais rapidamente e, assim, diminuem o nível de orientação das cadeias do polímero. O detector reo-óptico detecta a diminuição, e expressa como uma redução na birrefringência de fluxo. Um efeito oposto ocorre quando pulsos com extensor de cadeia são adicionados ao fluxo. A intensidade da luz transmitida por polarização cruzada medida pelo detector reo-óptico é normalizada (V_N^c) como um valor adimensional que varia entre zero e um, conforme equação 3.1:

$$V_n = \frac{V - V_c}{V_p - V_c} \quad (3.1)$$

sendo V a resposta de tensão medida durante o processo de extrusão do polímero fundido, V_c a resposta de tensão com os polarizadores cruzados quando somente a matriz PETs está fluido em estado estacionário na matriz de extrusão, e V_p a resposta de tensão novamente em estado estacionário, mas com os polarizadores configurados paralelamente. Essas duas últimas medidas são valores de referência, obtidos com frequência antes e durante os experimentos.

A orientação das cadeias poliméricas de PET alinha seus grupos polares na direção do fluxo, criando uma diferença entre os índices de refração ortogonais (ao longo e através do fluxo), produzindo uma diferença de caminho óptico OPD (em nm) relacionada a intensidade da luz transmitida polarizada normalizada de acordo com a Lei de Malus, Equação 3.2.

$$OPD = \frac{550}{\pi} * \sin^{-1} \sqrt{V_N^c} \quad (3.2)$$

Ao usar iluminação de luz branca com um comprimento de onda médio de 550nm. É possível a normalização da birrefringência em relação ao OPD pelo caminho óptico da luz, ou seja, a espessura da matriz de fenda, t , que é fixada em 1,5mm (1500nm).

$$\text{Birefringence} = \Delta n = \frac{OPD}{t} = \frac{OPD}{1500} \quad (3.3)$$

Na parte superior da Figura 3.6 a direita, estão as variáveis P1, P2, P3 e P4, que são variáveis de leitura e apresentam as pressões em cada um dos pressostatos. Na parte inferior à esquerda estão as variáveis de torque e velocidade de rotação da rosca. Elas apresentam as leituras dos valores do sistema da extrusora. Entretanto as pressões, a velocidade de rotação da rosca e o torque, precisam passar por uma calibração. Condições de velocidade de rotação da rosca, torque e pressões dentro daquelas utilizadas para o processamento do polímero foram monitoradas. Os respectivos valores de tensão elétrica que chegavam à placa de aquisição (visualizados pelo programa LabView e de um multímetro instalado na placa) para cada situação, foram comparados com aqueles valores mostrados no painel de controle da extrusora e do indicador de pressão. As equações das curvas obtidas por este procedimento - Figura 3.7 e Figura 3.8 – foram inseridas no programa desenvolvido. Assim os parâmetros operacionais passaram a ser acompanhados diretamente pelo computador.

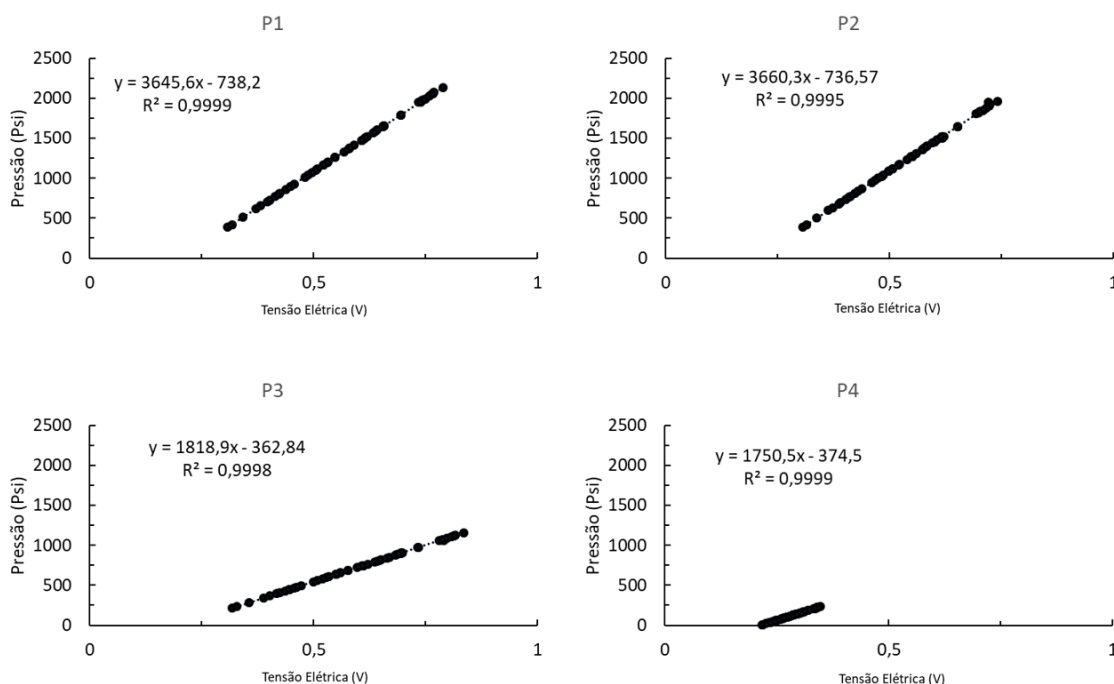


Figura 3.7 – Curva de calibração da pressão no cabeçote em função da tensão elétrica.

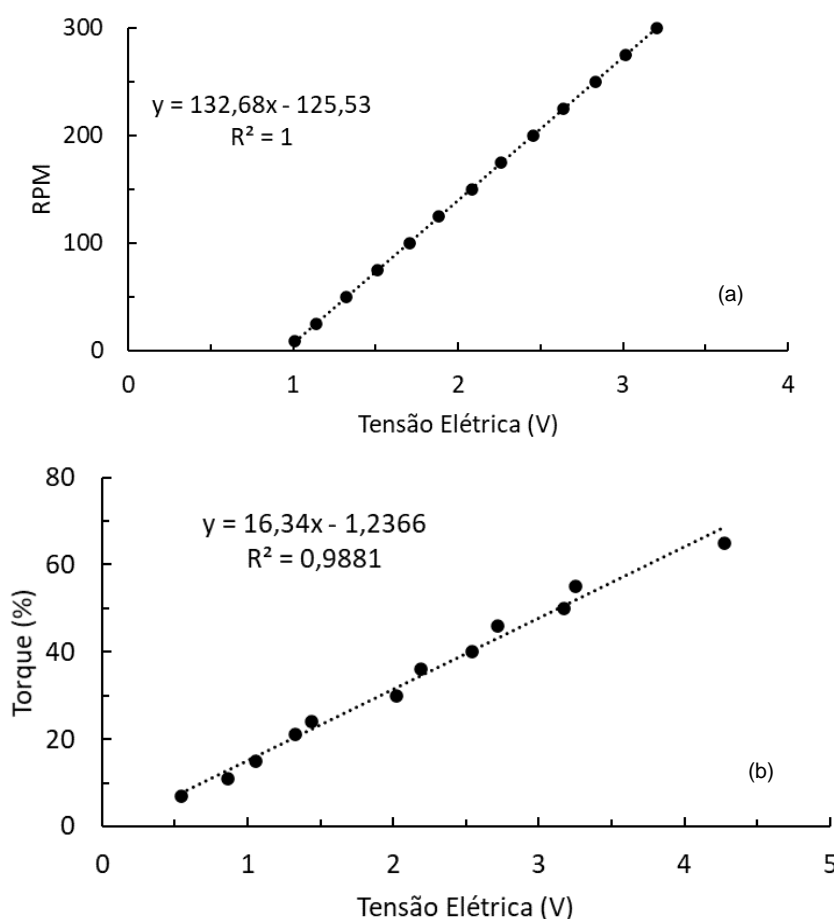


Figura 3.8 – Curva de calibração (a) da rotação da rosca e (b) do torque em função da tensão elétrica.

Na Figura 3.9 é representado o diagrama esquemático do posicionamento do dispositivo de detecção óptico e seus controladores utilizados para o monitoramento em tempo real in-line. A matriz tipo fenda com o arranjo de luz de LED e detectores LDRs foi acoplada à saída do cabeçote da extrusora. Os LEDs e os LDRS foram ligados aos seus respectivos controladores, e seus dados eram processados no programa desenvolvido em LabView. Também eram processados no Labview dados de pressão, temperatura, torque e rotação da rosca. Assim foi possível analisar e armazenar dados do fundido em tempo real.

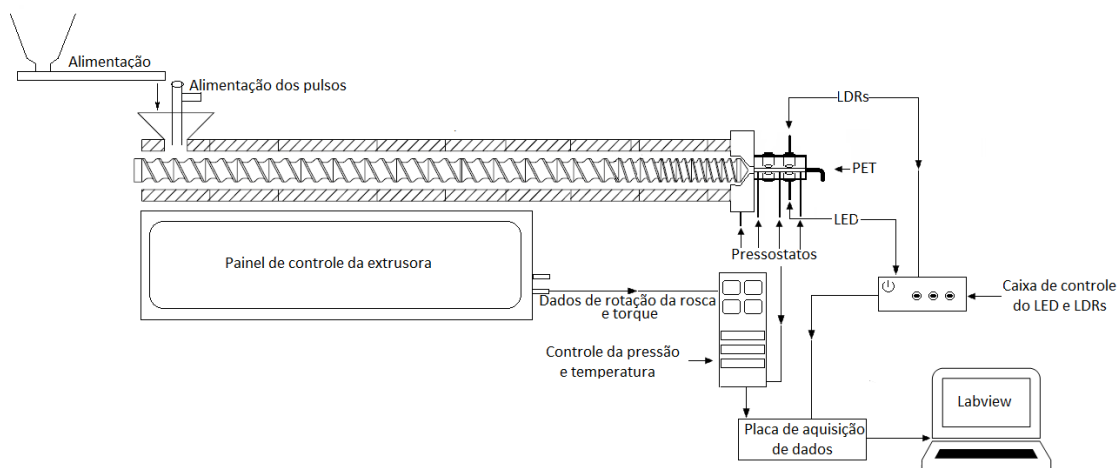


Figura 3.9 – Diagrama esquemática do posicionamento do dispositivo de detecção óptica na extrusora e seus controles.

3.2.1.3 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca $[\eta]$, mais comumente referida como VI, da solução de PET diluída pode ser obtida seguindo o procedimento descrito em ASTM D4603-03 (Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer) usando a relação de Billmeyer.[64]

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{c} \quad (3.4)$$

sendo η_r a viscosidade relativa (t/t_0), t o tempo médio de fluxo da solução, t_0 tempo médio de fluxo do solvente e C a concentração da solução de polímero em g/dL. Conhecendo a viscosidade intrínseca, a massa molar média viscosimétrica pode ser estimada usando a equação de Mark-Houwink [65]:

$$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a \quad (3.5)$$

sendo $[\eta]$ a viscosidade intrínseca, as constantes a e K dependem do polímero, solvente e temperatura. Para PET em solução de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano, 60/40% em peso, $a=0,68$ e $K=7,44 \times 10^{-4} \text{dL/g}$. [65]

3.2.1.4 Calorimetria diferencia de varredura

A caracterização por DSC foi realizada no DSCQ2000 da TA Instruments (Laboratório de análise térmica de polímeros do DEMa na UFSCar). O equipamento foi calibrado utilizando-se um padrão de índio (In) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram pesadas (6 a 7mg) e adicionadas em porta amostras de alumínio (TA Instruments). O protocolo de análise foi o aquecimento a 10°C/min da temperatura ambiente até 320°C para as amostras PETu e PETs. Já para a amostra de PMDA o aquecimento ocorreu até 370°C. O intuito dessa análise foi verificar a cristalinidade e o ponto de fusão das amostras.

3.2.2 Monitoramento on-line

3.2.2.1 Extrusora e dispositivo de monitoramento em tempo real

O monitoramento on-line teve como principal objetivo a quantificação do grau de fusão do PP em pó, a cada elemento de malaxagem presente na zona de fusão. Os experimentos foram realizados na Universidade do Minho – Portugal, em uma extrusora dupla rosca, modular e co-rotativa, a Collin ZK 25P (diâmetro de rosca de 25mm e L/D=42) e utilizando um alimentador gravimétrico K-Tron. O segundo módulo original da extrusora (adjacente ao módulo que contém a abertura da alimentação) foi substituído por outro, com um design modificado, apresentado na Figura 3.10. Esse barril foi projetado para permitir o fluxo do fundido, em dois conjuntos de válvulas. Assim, é possível retirar amostras ou acoplar dispositivos a esses conjuntos, para a análise on-line em diferentes posições.

A Figura 3.11 esquematiza toda a configuração experimental, que inclui o módulo de barril modificado (1) contendo dispositivos de coleta de amostras em duas fileiras axiais ao lado (2a) e no topo (2b) do barril. Os dois dispositivos foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do professor Covas, em Portugal. Nesse trabalho será utilizado somente o dispositivo que contém 4 válvulas (2b). A matriz de múltiplas fendas (3) e o sistema de detecção óptica deslizante (4) foram projetados na UFSCar especificamente para esse trabalho.

Cada posição do dispositivo de coleta de amostras superior (2b) contém uma válvula on-off rotativa, que quando girada 90° por meio de uma chave sextavada, permite que o material flua para um canal lateral circular que liga as paredes internas e externas do barril da extrusora, e depois siga através de uma das fendas da matriz com múltiplas fendas (3); Girando a válvula outros 90°, o fluxo é cortado.

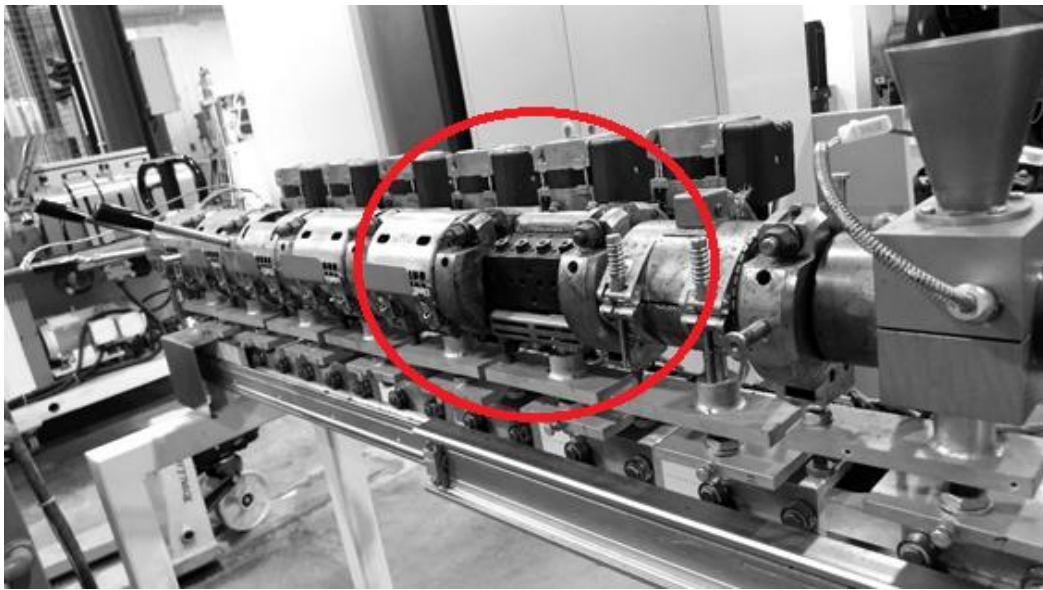


Figura 3.10 – Foto da extrusora Collin ZK25P dupla rosca com seu segundo barril modular substituído por outro modifica.

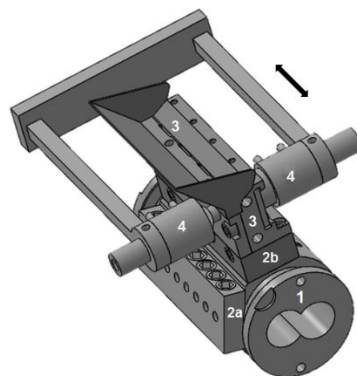


Figura 3.11 – Esquema geral do dispositivo de monitoramento em tempo real on-line. (1) Barril modificado da extrusora; (2a, 2b) dois conjuntos de

válvulas; (3) matriz de fendas múltiplas; (4) sistema de detecção óptica;

Como representado na Figura 3.12, a matriz de múltiplas fendas contém 4 canais, separados por 25mm. Cada fenda tem 30mm de comprimento, 15mm de largura e 1,5mm de espessura. A entrada de cada fenda é um canal circular com um diâmetro de 5mm (5), correspondendo a um dos canais que liga as paredes interna e externa do barril e contendo válvulas de acionamento. Um afunilamento converte gradualmente o canal circular de entrada na fenda. Cada fenda contém um par de janelas circulares transparentes diretamente opostas (1 e 6), com um diâmetro de 10mm. A temperatura da matriz com múltiplas fendas foi mantida igual à do barril da extrusora por dois cartuchos de aquecimento (4) controlados por PID e monitorados por um termopar (3). O fluxo que sai da fenda (2) é coletado por uma cobertura de prevenção do derramamento de fundido (8).

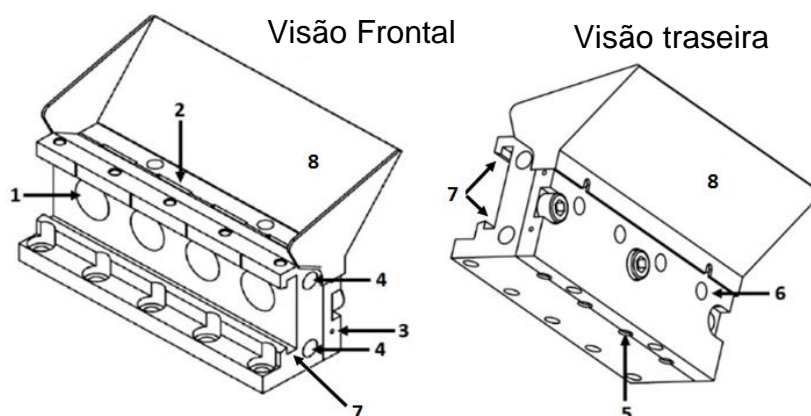


Figura 3.12 – Matrizes de múltiplas fendas com pares de janelas ópticas de vidro transparentes para cada uma das quatro fendas. 1) Janela óptica de vidro frontal; 2) fenda; 3) canal para fixação do termopar; 4) Canais para acoplar os cartuchos de aquecimento; 5) Entrada da fenda; 6) janela óptica de vidro traseira; 7) fixador do dispositivo óptico deslizante; 8) cobertura de prevenção do derramamento de fundido.

A Figura 3.13 apresenta o desenho esquemático do posicionamento do dispositivo de detecção óptica em relação a posição dos elementos de

malaxagem na rosca. No desenho somente é representada a parte inicial da extrusora, entre a alimentação (1º módulo do barril) e o final da primeira zona de malaxagem (3º módulo do barril). O perfil de rosca utilizado inicialmente foi de condução, desde a alimentação até a região $L/D=14$. A partir de $L/D=15$, dois elementos de malaxagem foram posicionados, cada um com 15mm de comprimento e cinco discos individuais de 3mm de espessura, escalonados positivamente a 45° . A partir de $L/D=16$ dois elementos de transporte reverso são adicionados, cada um com 15mm de comprimento. Essa configuração visa aumentar a pressão local, fazendo com que a rosca opere totalmente cheia, o que facilita a coleta de amostras.

A Figura 3.13 também descreve os locais utilizados para a coleta de amostras em termos da relação L/D (comprimento/diâmetro da rosca), ou seja, onde, ao abrir as válvulas on-off, o material fluía pelos dispositivos coletores e pelas matrizes de múltiplas fendas contendo as janelas ópticas para medir a intensidade da luz transmitida. Dada a geometria das roscas e do barril modificado, os locais foram os seguintes: Os $L/D=13$ e $L/D=14$ foram situados em elementos de condução, a 50mm e 25mm de distância dos elementos de malaxagem, respectivamente; O $L/D=15$ foi colocado entre o final do elemento de condução e o início do elemento de malaxagem; já o $L/D=16$ foi alocado entre o final da malaxagem e o início do elemento reverso. Possibilitando assim, o estudo do efeito de cada elemento no processo de fusão.

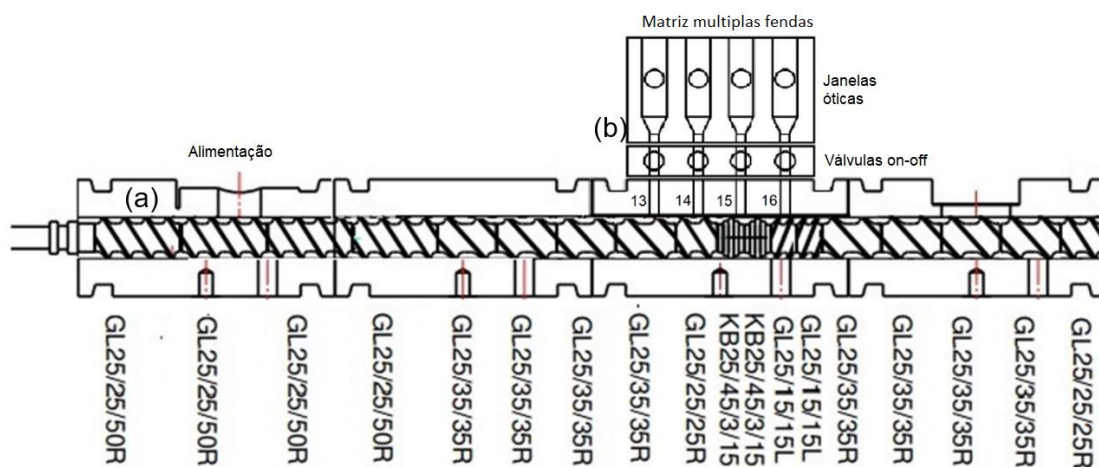


Figura 3.13 – Desenho esquemático do posicionamento do dispositivo de detecção óptico em relação a posição dos elementos de malaxagem

na rosca. (a) configuração do perfil de rosca entre a alimentação e a primeira zona de malaxagem. (b) local exato (entre o L/D 13 a 16) em que foi posicionada a matriz de múltiplas fendas para o monitoramento óptico.

Com o método proposto, não são consideradas relevantes eventuais perturbações no fluxo da extrusora durante as coletas das amostras. Como a DTR e a taxa de cisalhamento no interior do canal lateral e na matriz fenda são bastante baixos, pode ser desconsiderada a fusão dos polímeros dentro do dispositivo.

3.2.2.2 Sistema de detecção óptico on-line

O detector óptico construído para o monitoramento da intensidade da luz transmitida através do fundido polimérico on-line está apresentado na Figura 3.14. O conjunto contém dois cilindros resfriados a água, opostos e alinhados, presos juntos por uma estrutura rígida em forma de C, que possibilita um deslizamento do detector ao longo da largura da matriz de múltiplas fendas, sem a perda de seu alinhamento com cada par de janelas ópticas existentes. O feixe de luz emitida pelo cilindro inferior passa pelo fluxo de polímero parcialmente fundido e atinge o segundo cilindro superior, que contém os dois fotodetectores (LDRs). O cilindro inferior sustenta a fonte de luz, normalmente um LED branco, mas que pode ser substituído por outro com comprimento de onda diferente, se necessário. Um filtro polarizador é adicionado à frente da fonte de luz para as análises de birrefringência, mas isso não afeta a análise de turbidez. Referente aos dois fotodetectores do cilindro superior: o primeiro mede a intensidade da luz transmitida, que quantifica os dados de turbidez, enquanto o segundo possui um filtro polarizador, orientado a 90° do filtro polarizador do LED, e quantifica a intensidade da luz transmitida com polarização cruzada – dados de birrefringência de fluxo. Os LDRs e o LED são ajustáveis de forma independente para garantir diferentes níveis de detecção. De fato, diferentes condições de operação e posições nos canais permitem a detecção dos fluxos nas fendas, sendo esses sólidos, uma suspensão sólido-líquido ou fundido.

Os sinais dos dois LDRs que medem em sincronia a turbidez e a birrefringência são coletados a uma frequência de 0,1MHz, convertidos em sinais digitais por meio de uma interface analógica-digital (aquisição de dados USB NI-DAQ 6812). Na sequência, são transmitidos para um software desenvolvido na plataforma LabView 8.6 NI (da National Instruments), que faz os cálculos em tempo real, os apresenta na tela e faz seu armazenamento.

Todo o sistema óptico foi validado comparando a resposta dos dois LDRs com um conjunto de intensidades luminosas fixas emitidas pelo LED com o de um radiômetro/fotômetro padrão International Light Technologies ILT 140032. Como os dois conjuntos de dados (mostrados no processo in-line) estavam quase sobrepostos, o sistema de detecção foi considerado adequado para fazer medições quantitativas.

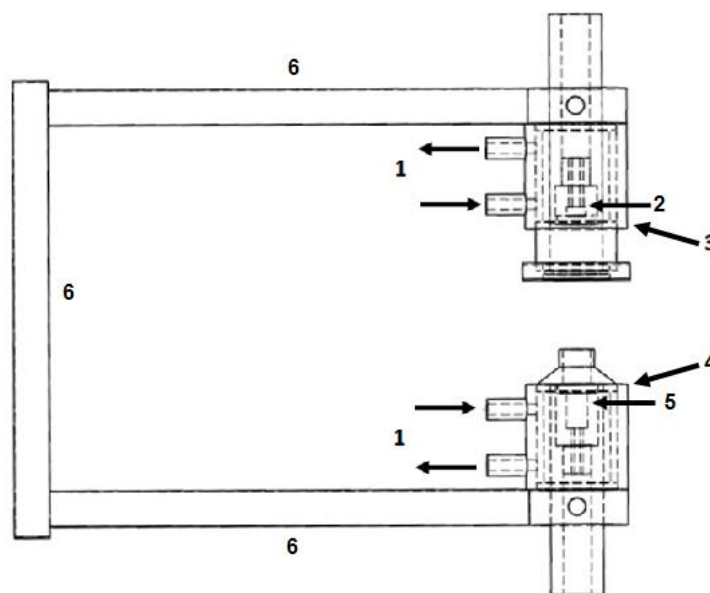


Figura 3.14 – Detector óptico do monitoramento on-line desenvolvido para medir a intensidade de luz transmitida do fundido polimérico através da matriz de múltiplas fendas. (1) Sistema de resfriamento com água; (2) fotocélulas de LDR; (3) filtro analisador; (4) filtro polarizador; (5) Fonte luminosa de luz branca LED; (6) Estrutura rígida em forma de C. Ela permite que a montagem deslize ao longo da largura da matriz de múltiplas fendas enquanto mantém o feixe de luz alinhado.

3.2.2.3 Turbidez

A turbidez foi utilizada para monitorar a fusão do polímero em tempo real, através do espalhamento da luz produzida pela interface sólido-fundido. Ao passar pelo sistema óptico as partículas de polímero sólido presentes no fluxo interagem com a luz, espalhando-a e diminuindo assim a intensidade de luz transmitida que atinge o detector. De fato, a pequena diferença no índice de refração entre PP fundido e sólido é suficiente para produzir dispersão de luz na interface sólido-líquido. À medida que a fusão progride, o conteúdo da interface fundido-sólido reduz e o nível de dispersão da luz também, aumentando a intensidade da luz transmitida, ou seja, reduzindo a turbidez. Quando a fusão está concluída, é atingida uma intensidade máxima de luz transmitida, a chamada linha de base.

A intensidade da luz transmitida medida pelo detector óptico pode ser normalizada (V_N) para um valor adimensional que varia entre zero (para fluxo de polímero totalmente fundido) e um (dispersão máxima de luz, nenhuma luz passa pelo fluxo de polímero):

$$V_N = \frac{V - V_0}{V_s - V_0} \quad (3.6)$$

onde V é a tensão de resposta analisada do fluxo de polímero, V_s é a resposta do detector quando a fonte de luz é desligada e V_0 é a resposta da amostra totalmente fundida ou a tensão da linha de base.

Muitos efeitos ópticos podem contribuir para a não linearidade entre turbidez e fração da fase dispersa. Para um par matriz/fase dispersa, os efeitos deletérios mais importantes são: i) matriz e fase dispersa com índices de refração próximos, ii) diâmetro das partículas fora da melhor faixa de interação com a fonte de luz; iii) número muito alto de partículas dispersas; iv) dispersão de luz múltipla. Para reduzir esses efeitos, deve-se operar com porcentagens volumétricas suficientemente baixas de fase dispersa, para manter os valores de turbidez menores que 0,1 (10% da escala de faixa completa). Alterações na morfologia da fase dispersa de misturas poliméricas diluídas podem ser analisadas off-line por medidas de turbidez. Por exemplo, com a utilização de um fotômetro, um microscópio óptico de luz polarizada e um sistema de

cisalhamento, pode-se deformar uma mistura polimérica sob condições controladas, e analisar por turbidez a deformação de gota nas partículas dispersas.

3.2.2.4 Birrefringência de Fluxo

A orientação da cadeia polimérica durante o fluxo produz birrefringência de fluxo. O material recém-fundido está relativamente frio (e, conseqüentemente, possui alta viscosidade), desenvolvendo altas tensões termomecânicas locais na zona de malaxagem, o que resulta em uma orientação significativa da cadeia e, portanto, uma birrefringência do fluxo. A orientação molecular ocorre apenas na fase fundida, contribuindo assim para estimar a quantidade de polímero fundido. A intensidade da luz transmitida por polarização cruzada foi normalizada seguindo a mesma etapa mostrada para o monitoramento in-line. O polipropileno é um polímero não polar que mostra baixos valores positivos de birrefringência de fluxo, na faixa de $0,5$ a 1×10^{-4} .

3.2.2.5 Distribuição do tempo de residência (DTR)

As curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) foram obtidas inserindo um pulso marcador na entrada do sistema e medindo sua concentração com o tempo no local selecionado. Pulsos de 0,055g de poliestireno, Polystyrol 148 HQ da BASF com densidade de 1,049g/cm e IMF=6g/min (5,0kg, 200°C), correspondendo a uma concentração menor que 0,1%p/p em relação à matriz PP, foi adicionado à extrusora. Sua concentração foi monitorada após o fluxo através de uma das fendas laterais, por meio do detector óptico. Experimentos separados foram realizados para cada fenda da matriz de múltiplas fendas, a fim de verificar o DTR em todos esses pontos. O traçador PS se dispersa na matriz e espalha a luz, sendo detectado pelo sensor óptico. As análises foram realizadas a partir de 185°C, temperaturas altas o suficiente para garantir que o PP estivesse completamente fundido, suprimindo assim o efeito de dispersão da interface sólido-fundido.

3.2.2.6 Condições de monitoramento

Os experimentos de extrusão foram realizados utilizando temperaturas variando de 167°C (logo acima da temperatura teórica de fusão de 165°C) a 180°C, alimentação entre 3 e 15 Kg/h e velocidade de rotação da rosca variando de 30 a 500rpm. Em cada caso, ao atingir o estado estacionário de extrusão, foram feitas medições de turbidez e birrefringência usando o detector óptico nas fendas relevantes da matriz de múltiplas fendas. A válvula on-off de cada canal foi aberta e mantida nessa posição durante todo o experimento no respectivo canal. Após experimento realizado a válvula foi fechada, e o detector óptico foi deslizado para a próxima janela de análise da fenda e o procedimento foi repetido para as fendas restantes. As curvas de distribuição de tempo de residência também foram obtidas nos mesmos locais. Informações sobre preenchimento local da rosca e o perfil de pressão axial que se desenvolve ao longo da rosca foram obtidas pela análise da vazão em cada uma das fendas da matriz de múltiplas fendas, nas seguintes condições: temperatura de 210°C, taxa de alimentação de 3kg/h e velocidade de rotação da rosca variando de 30 a 500rpm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Monitoramento in-line

4.1.1 Caracterização do PETv, PETs, PETu e PMDA

As amostras PET virgem (PETv) e PET seco (PETs) apresentaram a mesma viscosidade intrínseca VI de 0,7 dL/g, valor abaixo do esperado, mas ainda adequado para quantificar as reações de hidrólise e extensão de cadeia durante a extrusão do PET. Amostras de PET com valores VI mais baixos, resultariam em uma grande perda de processabilidade durante os experimentos de hidrólise. A cinética da reação de hidrólise do PET é considerada lenta até 180°C, mas aumenta de forma rápida conforme a temperatura se eleva. [66,67] Durante o processo de extrusão, que geralmente é realizado na faixa de temperatura de 250-290°C (245°C foi utilizada neste estudo), haverá uma reação rápida e intensa das moléculas de água com as ligações éster, causando cisão da cadeia, e isto resulta na redução da massa molar e, conseqüentemente, uma queda na viscosidade intrínseca do PET.

O teor inicial de umidade medido do PETv virgem foi de 0,35% em peso. A partir dessa medida, uma quantidade suficiente desse polímero foi dividida em dois lotes, sendo um lote que passou pelo processo de secagem, e outro lote pelo processo de saturação em água. Em ambos os processos, foi necessário definir o melhor período de tratamento.

A Figura 4.1 (a) mostra que o processo de secagem a 150°C precisou de 4 horas para atingir a remoção máxima de umidade de 0,4% em peso, valor de equilíbrio próximo ao observado para a amostra original de PETv virgem e dentro do erro experimental do procedimento gravimétrico adotado. Para o segundo lote, o processo de saturação de umidade precisou de um tempo mínimo de imersão de 72hs a 90°C, para atingir o valor de absorção de água em equilíbrio de 0,86% em peso, conforme mostrado na Figura 4.1 (b).

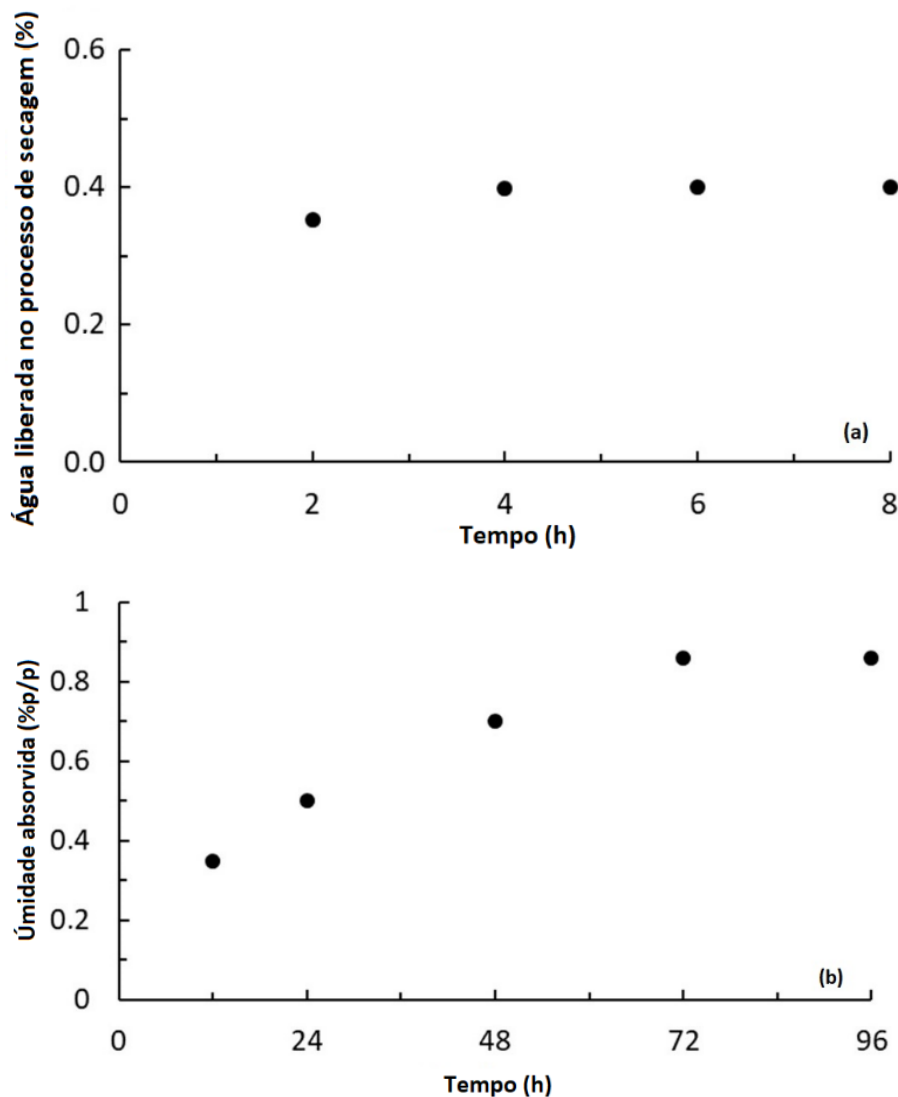


Figura 4.1 – (a) Concentração em peso de água removida em relação ao tempo de secagem; (b) Concentração em peso de água absorvida em relação ao tempo de saturação em água;

A caracterização térmica realizada no DSC, Figura 4.2 (a), mostra que a presença de água absorvida no PETu úmido altera as temperaturas de transição vítrea e de fusão para valores mais baixos quando comparado ao PETs seco. As moléculas de água se posicionam nas ligações intermoleculares secundárias de hidrogênio, formadas entre os grupos ésteres presentes na fase amorfa, separando-as e reduzindo a energia da ligação. Isso facilita o movimento relativo entre moléculas adjacentes, atuando como lubrificante da cadeia e, assim, reduzindo sua temperatura de transição vítrea. Em temperaturas mais altas, o

processo de degradação por hidrólise assume o controle, produzindo cisão das cadeias, reduzindo seu comprimento médio o que aumenta a mobilidade da cadeia. Quando a cisão ocorre nos segmentos de cadeia dentro da interface cristalina/amorfa, a espessura das micelas cristalinas é reduzida e, portanto, reduz a temperatura de fusão.

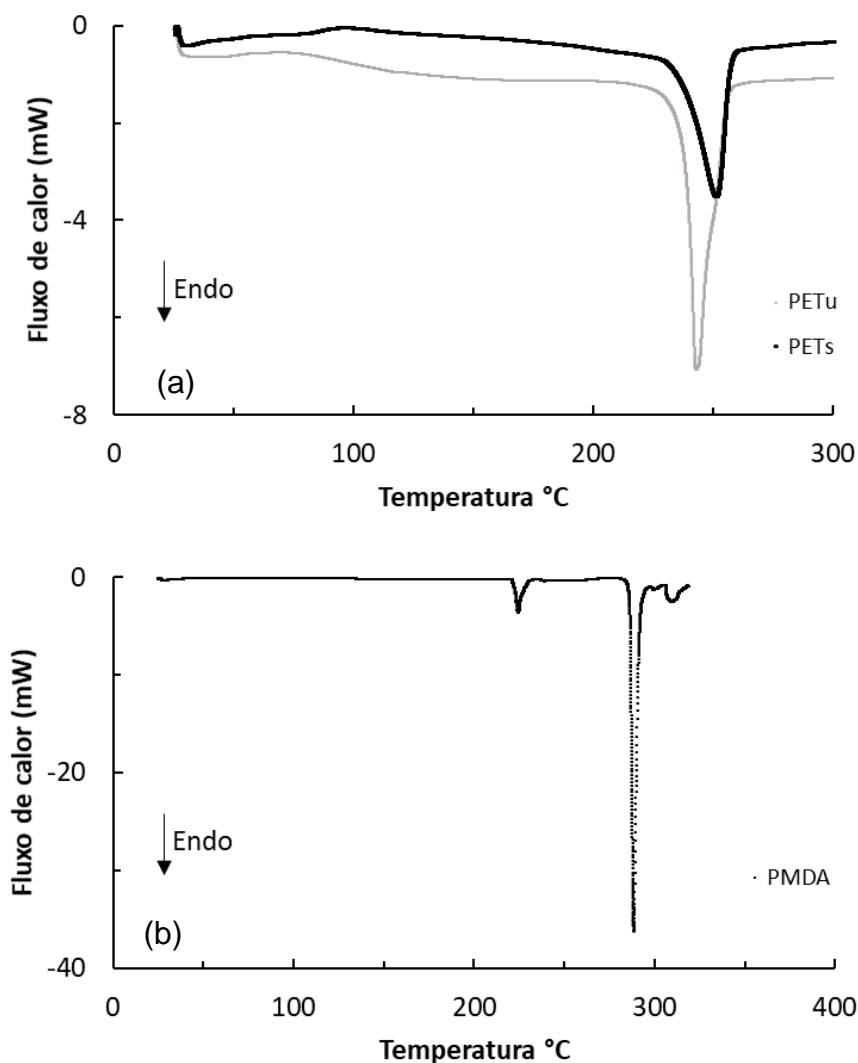


Figura 4.2 – Análise de DSC (a) amostras de PETs e PETu, aquecimento a 10°C/min da temperatura ambiente até 320°C; (b) amostra de PMDA, aquecimento a 10°C/min da temperatura ambiente até 370°C.

A Figura 4.2 (b) mostra o comportamento térmico do extensor de cadeia, PMDA, medido no DSC. A curva mostra seu intenso e estreito pico de fusão a 290°C e outro pequeno pico de fusão a 240°C, o que pode ser associado a

alguma impureza, uma vez que o PMDA possui 97% de pureza. Observa-se também a grande diferença, na escala de 5 vezes maior, na escala do fluxo de calor entre as duas curvas de DSC (a) e (b), indicando a grande diferença na quantidade de fração cristalina entre os dois casos

A processabilidade do PET foi testada operando a extrusora em quatro temperaturas diferentes – 245, 255, 265 e 275°C – mantendo constante o perfil de rosca (no caso, o perfil 1), a taxa de alimentação (definida a 3Kg/h) e a velocidade de rotação da rosca (definida a 100rpm). A birrefringência média do fluxo, analisada pelo detector reo-óptico com a extrusora funcionando em estado estacionário, é uma indicação do nível de orientação molecular do PET. Os resultados apresentados na Figura 4.3 mostram que a birrefringência de fluxo é mais alta a 245°C, diminuindo à medida que a temperatura de extrusão aumenta, indicando uma redução no nível de orientação das cadeias poliméricas fundidas. Esse efeito tem sua principal causa a redução do tempo de relaxação das cadeias poliméricas, mas também é resultado da redução na massa molar do PET, proveniente do processo de degradação termo-mecânica durante a extrusão.

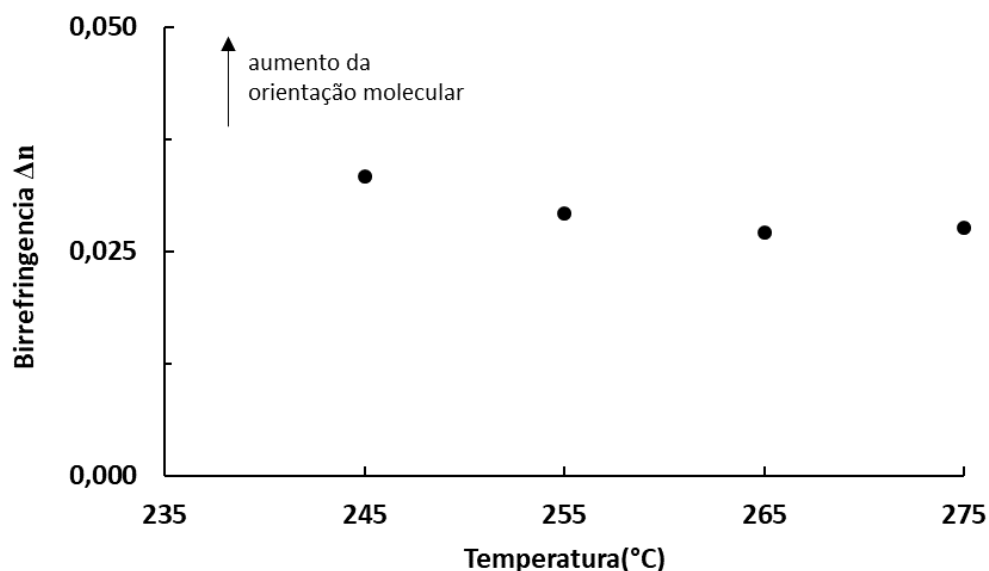


Figura 4.3 – Birrefringência de fluxo do PETs em diferentes temperaturas, a 100rpm e 3Kg/h no perfil 1.

Um segundo conjunto de experimentos foi realizado aplicando as mesmas condições de processamento usadas no experimento anterior (3Kg/h, 100rpm em 4 temperaturas de extrusão diferentes), para a análise da influência do pulso contendo 10g de PETs seco + 0,25g PMDA em um fluxo de estado estacionário de PETs seco. Conforme explicado na parte experimental, o PETs seco estava na forma de pellets e o PMDA como pó mantido dentro de pequenas cápsulas seladas. A Figura 4.4 (a) mostra as curvas de DTR obtidas nas 4 diferentes temperaturas de extrusão, começando de ~ 100s a ~ 400s. Uma curva DTR pode ser obtida se houver alguma alteração no fluxo que interfira no sinal do eixo Y. Em outras palavras, se o pulso introduzido produzir uma alteração no fluxo do fundido que pode ser detectado pelo detector in-line, a curva DTR pode ser estabelecida.

Nesse caso, o componente PETs seco do pulso não produz nenhum efeito detectável – do mesmo modo, o próprio PMDA não pode ser detectado pelo detector reo-óptico. Mas o processamento do PMDA com o fluxo de PET fundido causa uma reação de extensão de cadeia, aumentando a massa molar do PET e, portanto, seu nível de orientação da cadeia ao passar pela fenda. Essa mudança na orientação da cadeia altera a birrefringência do fluxo do PET fundido, que pode ser quantitativamente detectada pelo detector reo-óptico in-line que mede a intensidade da luz transmitida com polarização cruzada. Para comparar diretamente todas as curvas da Figura 4.4, cada uma delas foi normalizada tendo como linha de base os dados do PETs seco, a cada temperatura específica. Essa normalização pode ser feita porque a diferença de caminho óptico produzida pelas cadeias orientadas tem OPD menor que 275nm, ou seja, ainda dentro da primeira metade da primeira ordem no gráfico de birrefringência de Michel Levy.

Na Figura 4.4 (a) uma curva de DTR é facilmente visualizada em todas as temperaturas de extrusão, de 245°C a 275°C, mesmo elas estando abaixo da temperatura de fusão definida para o PMDA por DSC. Isso indica que a reação do PMDA com PET está ocorrendo mesmo em temperaturas mais baixas. Além disso pode-se concluir que a fusão do PMDA está ocorrendo mais cedo, na zona de malaxagem da extrusora parcialmente preenchida. Isso pode ser atribuído à

dissipação de energia plástica, responsável pelo aumento substancial da temperatura das partículas sólidas em tempos muito curtos. Portanto, o PMDA é rapidamente levado à temperatura de fusão do PETs matriz e o aquecimento subsequente continua acontecendo por condução de calor pelo barril aquecido.

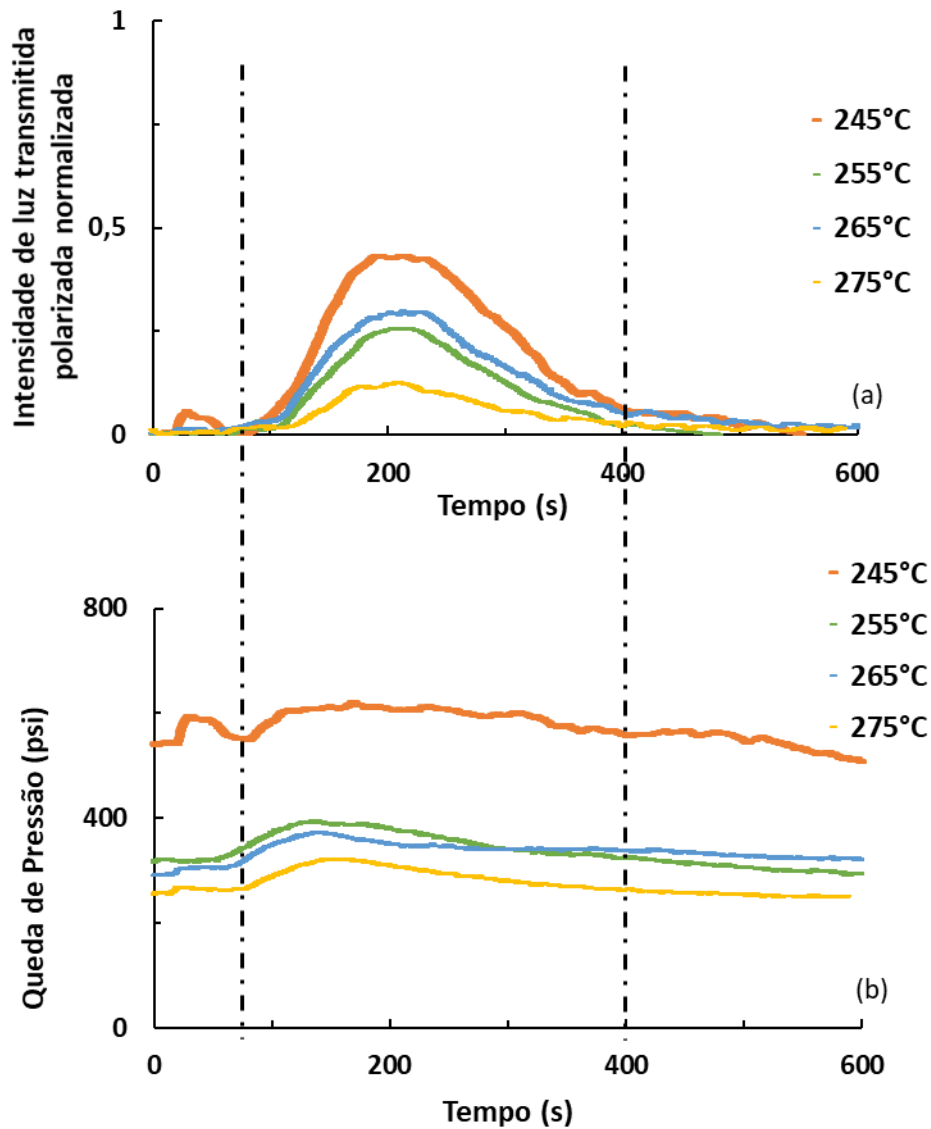


Figura 4.4 – Monitoramento in-line do pulso 10g PETs com 0,25g PMDA em diferentes temperaturas a 100rpm, 3Kg/h no perfil 1: (a) curva da intensidade de luz normalizada com polarização cruzada; (b) curva de queda de pressão ao longo da matriz de fenda.

Outra contribuição para esse feito pode surgir do aquecimento viscoso, decorrente das altas taxas de cisalhamento encontradas na extrusão. A geração de calor devido ao aquecimento viscoso é proporcional à viscosidade, neste caso do polímero matriz PETs que, embora diminua com a taxa de cisalhamento, é afetada por sua dependência do perfil de deformação. Assim, o material da matriz (PET) que transporta o (PMDA) pode atingir uma temperatura maior do que a definida pelo barril da extrusora, dando origem a fusão do extensor. A partir das evidências experimentais, podemos concluir que ambos os efeitos podem estar contribuindo para a diminuição da temperatura de fusão aparente do PMDA.

A Figura 4.4 (b) mostra a queda de pressão ao longo da matriz de fenda. O comportamento segue a curva DTR obtida pelo detector reo-óptico, começando em 100s e terminando em ~400s. A queda de pressão aumenta ligeiramente, indicando um pequeno aumento na viscosidade do fluxo de fusão devido à extensão da cadeia. O aumento das quedas de pressão, visto no pico das curvas de DTR em relação à linha de base, é mantido quase constante independentemente da temperatura de extrusão. Esses resultados sugerem fortemente que a degradação termomecânica ocorre durante a extrusão do PET, conforme o esperado, e quase na mesma extensão em todas as temperaturas testadas.

Considerando que a reação com o PMDA é quase independente da temperatura de extrusão e que as medições de birrefringência do fluxo são mais bem registradas a 245°C, foi definida essa temperatura, juntamente com a taxa de alimentação de 3kg/h e velocidade de rotação da rosca de 100rpm, como condições de processamento constantes para os estudos desse trabalho.

4.1.2 Hidrólise do PET durante a extrusão

As medidas in-line de birrefringência e queda de pressão foram usadas para monitorar a hidrólise do PET durante sua extrusão, realizada com os três perfis de rosca. Para definir o comportamento da linha de base, o monitoramento in-line começou com a introdução de pulsos de PETs secos no fluxo de PET seco. O processamento foi iniciado com o perfil de rosca 1, o mais cisalhante. A

Figura 4.5 (a) mostra a birrefringência de fluxo in-line (intensidade de luz transmitida polarizada normalizada) e a Figura 4.5 (b) mostra a queda de pressão na matriz de fenda, ambas analisadas nas condições de processamento padrão: 3kg/h, 100rpm e 245°C.

Os dados de birrefringência de fluxo permanecem próximos de zero, e a queda de pressão permanece constante, próxima a 600 psi. Nenhum sinal de uma curva DTR é apresentado, indicando que a introdução do pulso de PET seco no fluxo de fusão de PET seco não altera a massa molar média do PET durante a extrusão.

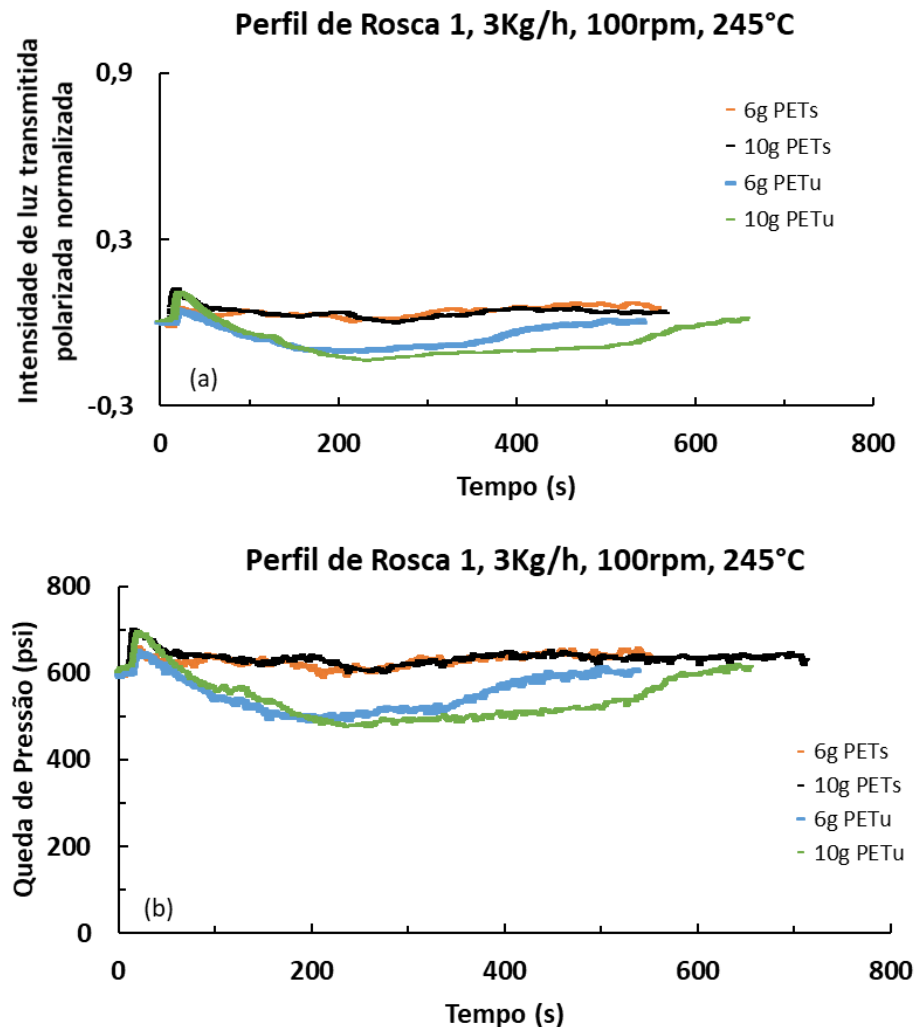


Figura 4.5 – Monitoramento in-line de pulsos de PETs e de PETu a 245°C, 3Kg/h,100rpm e perfil de rosca 1: (a) curva in-line de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados; (b) curva de queda de pressão ao longo da matriz de fenda.

Por outro lado, quando são introduzidos pulsos de PETu úmido, as propriedades de curva de birrefringência de fluxo e queda de pressão mostram uma curva DTR distinta, "de cabeça para baixo", produzindo dados abaixo de seus valores originais da linha de base. Isso indica, respectivamente, uma redução no nível de orientação da cadeia polimérica e uma diminuição na viscosidade, que é uma indicação direta da redução da massa molar do PET por reação hidrolítica durante a extrusão. A hidrólise causa cisão da ligação éster das cadeias poliméricas de PET, diminuindo a massa molar e, conseqüentemente, sua viscosidade, que está fortemente associada à birrefringência de fluxo.

Como esperado, o conteúdo em peso de PETu úmido no pulso afeta o nível de hidrólise: quanto mais pesado o pulso, mais forte o efeito de degradação. O pulso com 10g de PETu contém 0,086g de água adicional em comparação com os pulsos com 6g de PETu, que carrega apenas 0,052g de água. Em ambas as curvas, a birrefringência de fluxo e a queda de pressão, são afetadas pela hidrólise.

Outro aspecto comum nesses gráficos é a presença de um pico no início das curvas, aproximadamente 15 segundos após a liberação do pulso na extrusora. Para entender suas origens, o torque da extrusora foi monitorado in-line e pulsos de PETs seco com pesos variados (6, 8, 10 e 12g) foram alimentados na extrusora. A Figura 4.6 mostra que o torque atinge um pico acentuado após ~15s da entrada do pulso, sendo maior quanto mais pesado o pulso. Esse efeito se propaga, através do eixo da rosca, pela extrusora até a saída da matriz de fenda, mudando brevemente as características de fluxo. Como esse efeito é curto e reversível, a presença constante e reproduzível desses picos no início de todas as curvas de DTR, foi considerada como um efeito exclusivamente associado ao aumento repentino do preenchimento da rosca pela introdução do material pulsado. Portanto, nenhuma consequência às análises realizadas nas curvas de DTR deve ser esperada, pois o tempo de análise mínimo dos perfis de rosca utilizados é de 100s, mais de 6 vezes maior, não afetando os dados medidos pelos detectores in-line.

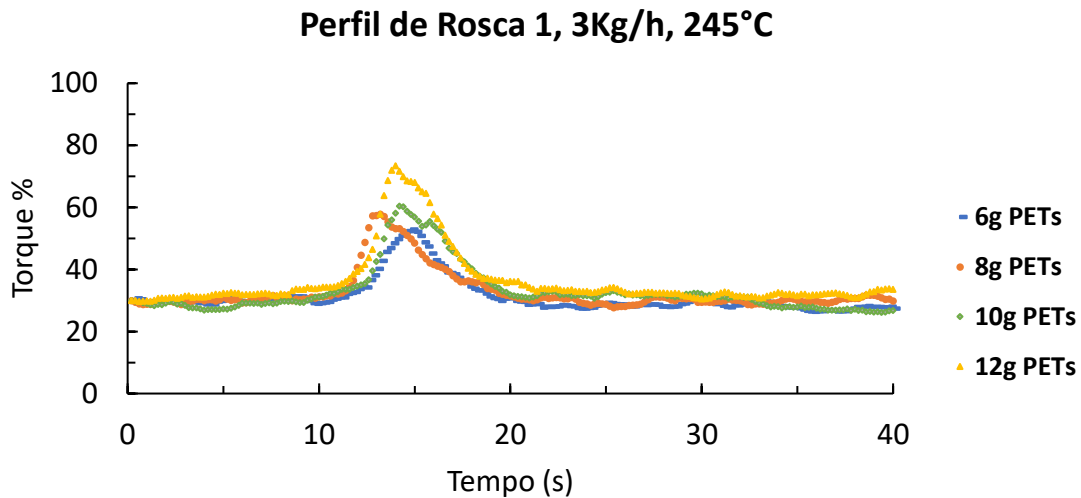


Figura 4.6 – Monitoramento In-line do torque através de pulsos de PETs com diferentes pesos.

Durante a construção dos perfis de rosca, elementos de malaxagem foram adicionados para proporcionar uma mistura do fundido mais intensa. Para avaliar o efeito dos elementos de malaxagem sobre a hidrólise do PET durante o processo de extrusão, foram realizadas as mesmas experiências apresentadas anteriormente, porém com a utilização dos perfis de rosca 2 e 3, que também foram avaliados. As curvas DTR da birrefringência de fluxo e da queda de pressão, usando pulsos de PETu úmido, foram obtidas e são mostradas na Figura 4.7. As curvas obtidas utilizando o PETs não são mostradas porque, como visto antes, nenhuma curva DTR é detectada e a curva permanece próxima de zero.

O monitoramento de pulsos com PETu produz curvas de DTR invertidas em ambas as propriedades – birrefringência de fluxo e queda de pressão – as quais estão associadas à reação de hidrólise do PET. Comparando as três curvas de DTR produzidas pelos três perfis de rosca em relação ao eixo Y, percebe-se que a presença dos elementos de malaxagem afeta o nível de hidrólise. O perfil 1, é o mais cisalhante contendo elementos de malaxagem a 90° com discos mais finos apresenta uma curva mais negativa; na sequência o perfil 2 com elementos de malaxagem a 90° com discos mais grossos, que apresenta um efeito intermediário; por fim o perfil 3, com a curva mais suave, por conter somente elemento de transporte.

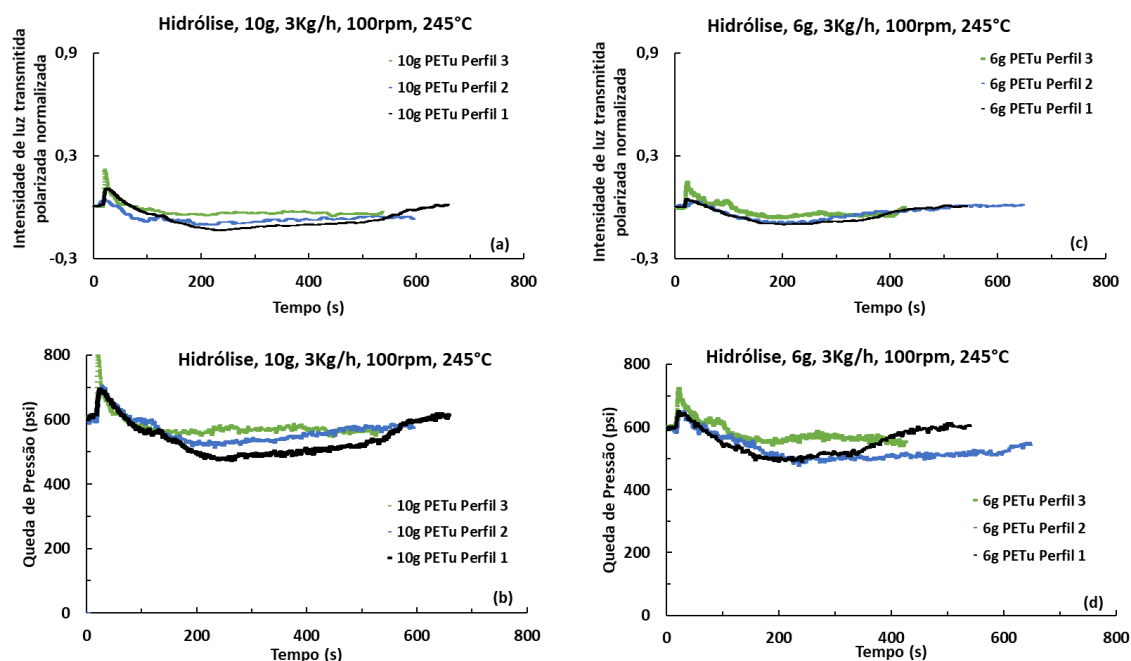


Figura 4.7 – Monitoramento in-line da hidrólise nos três perfis de rosca estudados: (a) e (c) intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados; (b) e (d) curvas de queda de pressão. Nos dois casos, a “curva de DTR invertida” é vista.

Os perfis de rosca 1 e 2 também têm distribuições de tempos de residência mais longos, o que aumenta o tempo de permanência dentro da extrusora, aumentando também o tempo de reação. Em ambos os perfis os conjuntos de elementos de malaxagem têm o mesmo ângulo (90°) e foram configurados com o mesmo comprimento de malaxagem, diferindo apenas na espessura dos discos. Discos mais finos propiciam uma mistura distributiva mais intensa, o que pelos resultados das curvas mostra ser um efeito maior para a reação de hidrólise. O perfil de rosca 3 possui menor distribuição de tempo de residência e menor ação de cisalhamento.

A Tabela 4.1 mostra a birrefringência mínima de fluxo calculada pelas equações mostradas na parte experimental, utilizando o valor mínimo de intensidade de luz transmitida polarizada normalizada, atingidos por cada curva em comparação à linha de base reta e plana. O pulso com 10g de PETu (0,086g de água) atingiu $11,1 \times 10^{-3}$ de birrefringência mínima de fluxo no perfil 1. Quando comparado ao valor inicial de birrefringência de fluxo do PETs seco $33,4 \times 10^{-3}$,

calculado pela linha de base, isso representa uma redução de $22,24 \times 10^{-3}$ na birrefringência de fluxo. Efeitos semelhantes em proporções menores foram observados para os perfis 2 e 3, significando que a distribuição de tempo de residência e o tipo de cisalhamento imposto ao fluxo foram suficientes para induzir a reação de hidrólise, provocando a cisão da ligação éster das cadeias poliméricas do PET, diminuindo a massa molar e conseqüentemente sua viscosidade intrínseca. A redução mais suave foi no perfil 3, o que já era esperado, pois é o perfil que proporciona o menor cisalhamento.

Tabela 4.1 – Valor mínimo de birrefringência alcançado para cada curva de intensidade de luz transmitida polarizada normalizada durante o monitoramento da hidrólise.

Perfil de Rosca / Birrefringência	Pulso de 10g PETu úmido	Pulso de 6g PETu úmido
Perfil 1	$11,1 \times 10^{-3}$	$14,3 \times 10^{-3}$
Perfil 2	$14,1 \times 10^{-3}$	$14,6 \times 10^{-3}$
Perfil 3	$19,6 \times 10^{-3}$	$18,5 \times 10^{-3}$

Birrefringência de fluxo do PETs seco= $33,4 \times 10^{-3}$

4.1.3 Extensão de cadeia do PET durante a extrusão

A extensão da cadeia PET usando PMDA também foi monitorada in-line por medidas de birrefringência de fluxo e queda de pressão. Pulsos realizados com PETs e PMDA foram introduzidos no fluxo de PET seco durante a extrusão, na condição padrão de processamento de 3kg/h, 100rpm e 245°C, usando os três perfis de rosca já apresentados. Neste caso, espera-se um aumento nos valores de birrefringência de fluxo nas curvas DTR da extrusora: a reação de extensão de cadeia, ao unir duas ou mais cadeias PET, produz moléculas mais longas, aumentando a massa molar média e por conseqüência a viscosidade do fundido, o que significa no aumento do tempo de relaxamento da cadeia polimérica, elevando o nível de orientação da cadeia, o que finalmente resulta no aumento da birrefringência de fluxo.

A Figura 4.8 mostra a curva DTR obtida in-line em relação a birrefringência de fluxo usando o perfil de rosca 1. Todas as três curvas, com diferentes

quantidades de PMDA, estão acima da linha de base, significando um aumento na orientação da cadeia, ou seja, reação de extensão de cadeia. A curva apresentada pelo pulso com apenas 0,25 g de PMDA atinge o valor mais alto do eixo Y, seguida pelo pulso de 10g de PETs + 0,25g de PMDA e a terceira com uma intensidade menor do pulso de 10g de PETs + 0,15g de PMDA. As duas primeiras curvas têm pulsos com a mesma quantidade de PMDA, mas a segunda condição diluiu o extensor de cadeia adicionando uma quantidade extra de PETs, que compete com o PETs da matriz fundida, reduzindo o nível de reação. A terceira curva teve a menor quantidade de PMDA e, portanto, mostra a menor reação de extensão de cadeia.

Os mesmos três pulsos usados no experimento anterior foram novamente utilizados para quantificar o efeito dos elementos de malaxagem na reação de extensão em cadeia. As curvas de DTR da birrefringência e queda de pressão são mostradas na Figura 4.9. Os componentes e quantidades dos pulsos são mostrados nas legendas de cada gráfico. Como visto anteriormente, a quantidade de PMDA nos pulsos afeta diretamente o valor atingido no eixo Y da curva DTR. Do mesmo modo, quanto mais cisalhante forem os perfis de rosca, maior o valor atingido pela curva DTR, indicando maior reação de extensão de cadeia. Os dados são sobrepostos, mas os perfis mais cisalhantes, 1 e 2, exibiram as curvas DTR mais altas. Uma mistura preferencialmente dispersiva favoreceu a reação de extensão em cadeia.

A medição da queda de pressão é de alguma forma menos sensível, mostrando os dados mais dispersos, mas, em geral, a curva DTR segue o mesmo comportamento que o medido pelo detector reo-óptico. A queda de pressão aumenta à medida que o fluxo de polímero que reagiu com o extensor de cadeia passa pela matriz de fenda, indicando um aumento na massa molar do PET, confirmando a reação de extensão da cadeia.

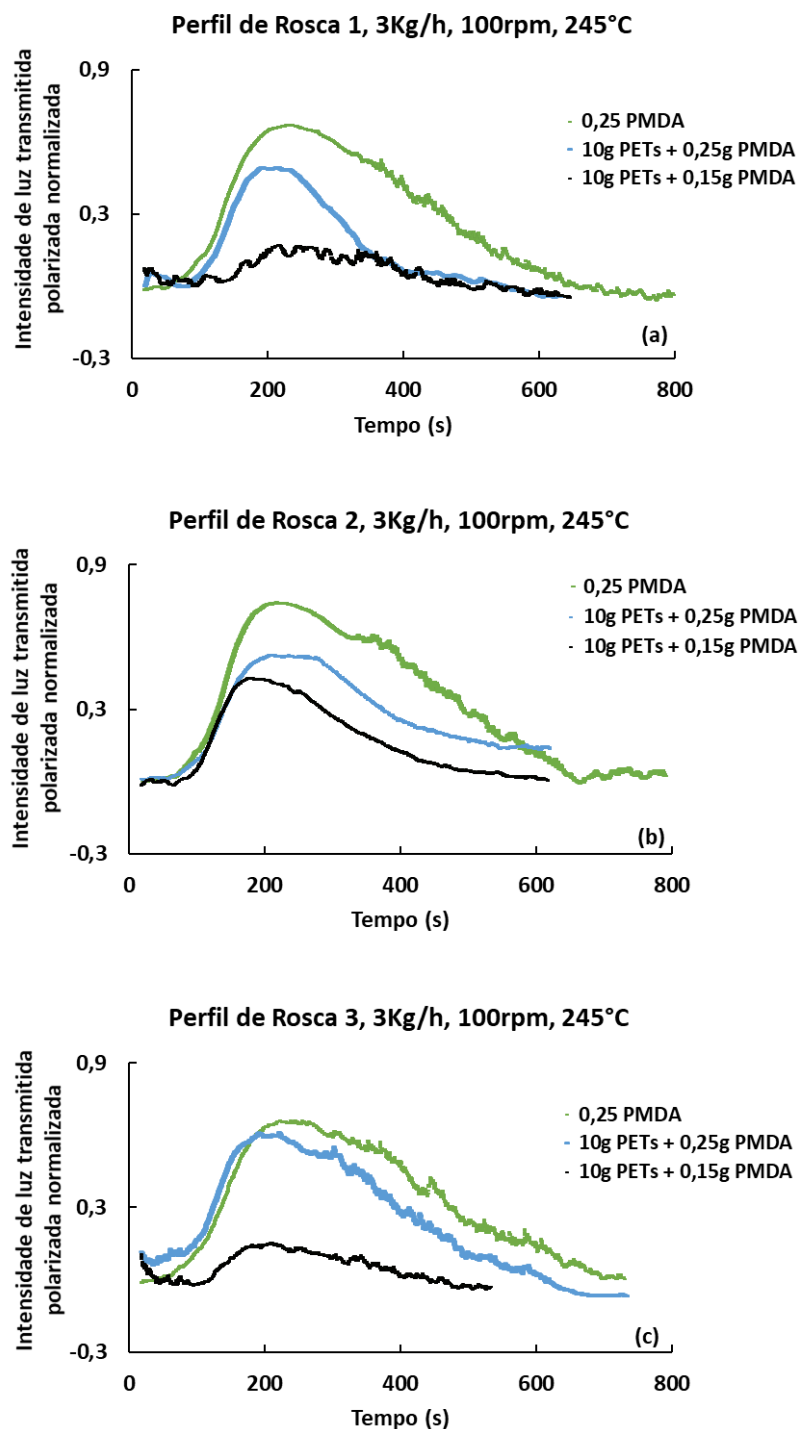


Figura 4.8 – Curvas de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados para os perfis de rosca 1 (a), 2 (b) e 3 (c), durante os experimentos de extensão de cadeia. Condições do processo de extrusão são: 245°C, 100rpm e 3Kg/h

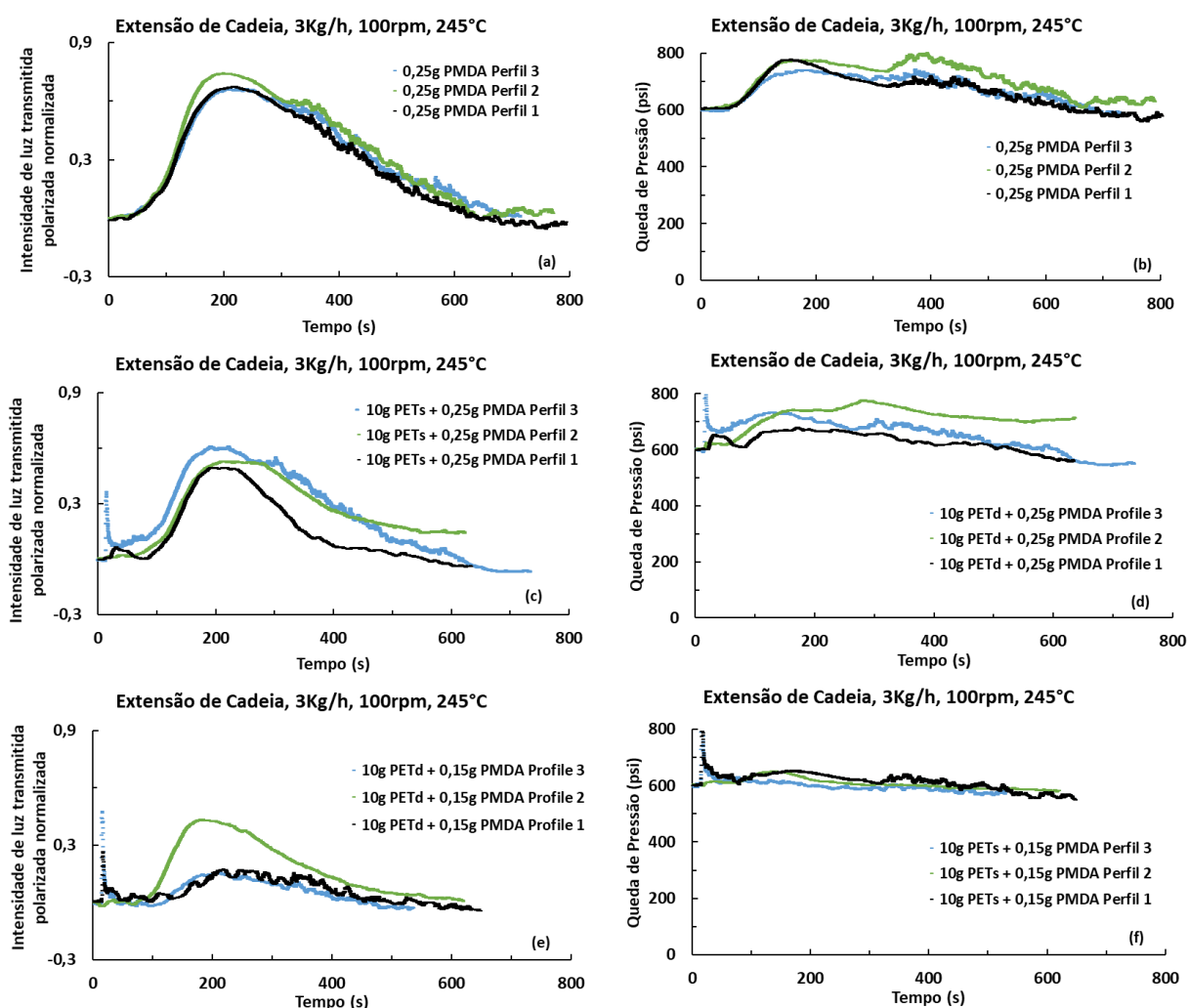


Figura 4.9 – Monitoramento in-line da reação de extensão em cadeia no processamento de extrusão a 245°C, 3Kg/h e 100rpm para os três perfis de rosca diferentes, para composição de pulsos como indicado nas legendas em (a), (c) e (e) são apresentadas curvas de intensidade de luz transmitida normalizada com polarizadores cruzados, e em (b), (d) e (f) são apresentadas as curvas de queda de pressão.

A Tabela 4.2 mostra a birrefringência máxima de fluxo no pico das curvas de DTR, em comparação com o fluxo de PET puro e seco da linha de base, $33,4 \times 10^{-3}$. Os perfis 1 e 2, os mais cisalhantes, apresentaram maior aumento na birrefringência do fluxo, atingindo 90×10^{-3} para o pulso de 0,25g PMDA, 80×10^{-3} para o pulso de 10g PETs + 0,25g PMDA e 59×10^{-3} para o pulso de 10g de PETs

+ 0,15g de PMDA. O perfil de rosca 3, o que possui menor cisalhamento com apenas elementos de transporte, mostra valores mais baixos.

Tabela 4.2 – Birrefringência de fluxo máxima obtida no pico da curva DTR, durante o monitoramento in-line da reação de extensão em cadeia do PMDA.

Birrefringência	Pulso de (0,25g PMDA)	Pulso de (10g PETs + 0,25g PMDA)	Pulso de (10g PETs + 0,15g PMDA)
Perfil 1	$89,5 \times 10^{-3}$	$78,9 \times 10^{-3}$	$58,3 \times 10^{-3}$
Perfil 2	$94,0 \times 10^{-3}$	$80,8 \times 10^{-3}$	$75,3 \times 10^{-3}$
Perfil 3	$88,9 \times 10^{-3}$	$85,8 \times 10^{-3}$	$57,0 \times 10^{-3}$

Birrefringência de fluxo do PETs seco= $33,4 \times 10^{-3}$

4.1.4 Ocorrência simultânea das reações de hidrólise e extensão de cadeia durante a extrusão

A adição simultânea do PETu e do PMDA durante o monitoramento in-line oferece a oportunidade de analisar simultaneamente as duas reações opostas, hidrólise e extensão de cadeia. A Figura 4.10 mostra as curvas DTR obtidas para os vários tipos de pulsos e perfis de rosca, conforme indicado na legenda da figura. As curvas de birrefringência e queda de pressão foram obtidas com pulsos de 10g de PETu + 0,25g de PMDA e 10g de PETu + 0,15g de PMDA. A quantidade de moléculas de reagentes (água e PMDA) no primeiro caso é aproximadamente igual considerando a estequiometria de cada reação: 1:1 para a hidrólise e 1:4 para as reações de extensão de cadeia. Um pulso com 0,25g de PMDA possui 0,9mmol de PMDA e 10g de PETu absorve 4,8mmol de água – 5 vezes maior – o que compensa a diferença na estequiometria.

O formato das curvas de DTR mostrado na Figura 4.10 parece ser a adição de duas curvas invertidas de DTR, uma de cabeça para baixo e outra normal, deslocadas no tempo. Embora a introdução dos dois pulsos na extrusora tenha sido simultaneamente, as reações ocorrem separadamente ao longo da extrusão. A curva de DTR invertida característica da hidrólise ocorre primeiro e,

posteriormente no tempo, a reação de extensão de cadeia. Como a água presente no pulso de PETu já está em contato com o polímero, a hidrólise pode começar imediatamente após a entrada na extrusora e continuar à medida que o polímero é aquecido e fundido. Algumas moléculas de água também podem vaporizar, difundir-se para a frente seguindo os canais da rosca parcialmente preenchidos e reagir com outras cadeias de PET fundidas. Essas cadeias degradadas (hidrolisadas) atingem a saída da extrusora primeiro, sendo detectadas e formando a parte inicial da curva DTR. O extensor de cadeia PMDA em pó, mantido dentro das pequenas cápsulas, precisa ser aquecido para fundir e só então começar a reagir com as cadeias de PET, o que retardaria a reação ao longo do comprimento da rosca. Além disso, o movimento de avanço imposto pela rosca, às capsulas de PMDA, que são maiores em tamanho que pellets de PET, é menos eficiente que o imposto ao PET fundido, os retardando. Assim o fundido polimérico que reagiu com o extensor de cadeia demora mais tempo para alcançar o detector e formar a segunda parte das curvas de DTR.

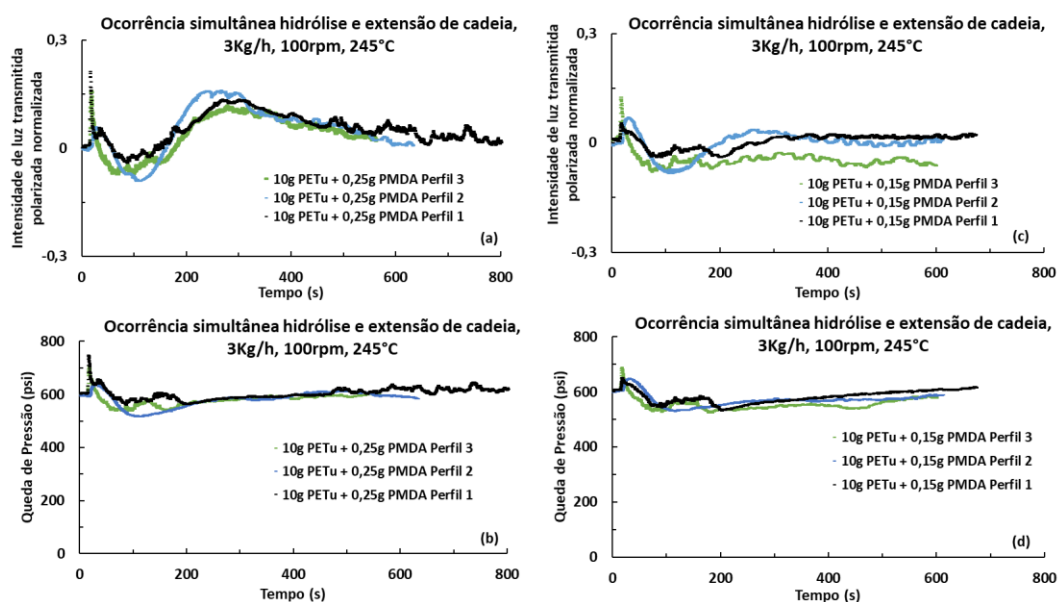


Figura 4.10 – Curvas do monitoramento in-line da concorrência da hidrólise e da extensão de cadeia em três perfis de rosca a 245°C, 3Kg/h e 100rpm com pulsos de 10g de PETu com 0,25g de PMDA e 10g de PETu com 0,15g de PMDA.

Os gráficos de queda de pressão, (c) e (d), embora menos proeminentes, apresentam um comportamento semelhante, mostrando as duas curvas de DTR deslocadas. A Tabela 4.3 –apresenta os valores máximos e mínimos de birrefringência de fluxo alcançados para cada pulso nos três perfis de rosca. Quanto maior o conteúdo de PMDA no pulso, maior a reação de extensão de cadeia.

Tabela 4.3 – valores máximos e mínimos para birrefringência atingida por cada curva de INp durante o monitoramento da concorrência da hidrólise e da extensão de cadeia.

Birrefringência inicial 33.4×10^{-3}	Pulso de 10g PETu com 0,25g PMDA		Pulso de 10g PETu com 0,15g PMDA	
	Min	Max	Min	Max
Perfil 1	21×10^{-3}	55×10^{-3}	21×10^{-3}	43×10^{-3}
Perfil 2	15×10^{-3}	57×10^{-3}	16×10^{-3}	45×10^{-3}
Perfil 3	17×10^{-3}	54×10^{-3}	16×10^{-3}	24×10^{-3}

4.1.5 Efeito do perfil de rosca na hidrólise e na extensão da cadeia do PET

A Figura 4.11 mostra o efeito do perfil de rosca na hidrólise e na extensão da cadeia do PET durante a extrusão. O conjunto de curvas de DTR foi obtido pela adição de água (pulso de PETu) e extensor de cadeia (pulso de PMDA) em comparação com o fluxo do fundido (pulso de PETs seco). Nos três perfis de rosca, o fluxo no qual o PETs é adicionado como pulso não ocorre reação e, portanto, não é esperada alteração na massa molar do PET matriz, produzindo dados de birrefringência constante. Eles serviram como um "guia para os olhos" nas condições de reação. Quando a água é introduzida, a hidrólise ocorre diminuindo a massa molar e, portanto, reduzindo a orientação da cadeia, o que produz uma curva característica DTR "invertida". Por outro lado, a adição do extensor de cadeia PMDA resulta na curva DTR padrão, indicando um aumento da orientação da cadeia, devido ao aumento da massa molar do PET. Os perfis 1 e 2, os mais cisalhantes, tendem a mostrar melhor o efeito das duas reações. Por outro lado, o perfil 3, o menos cisalhante, apenas com elementos de

transporte, apresenta curvas de DTR muito mitigadas indicando menor conversão das reações de degradação.

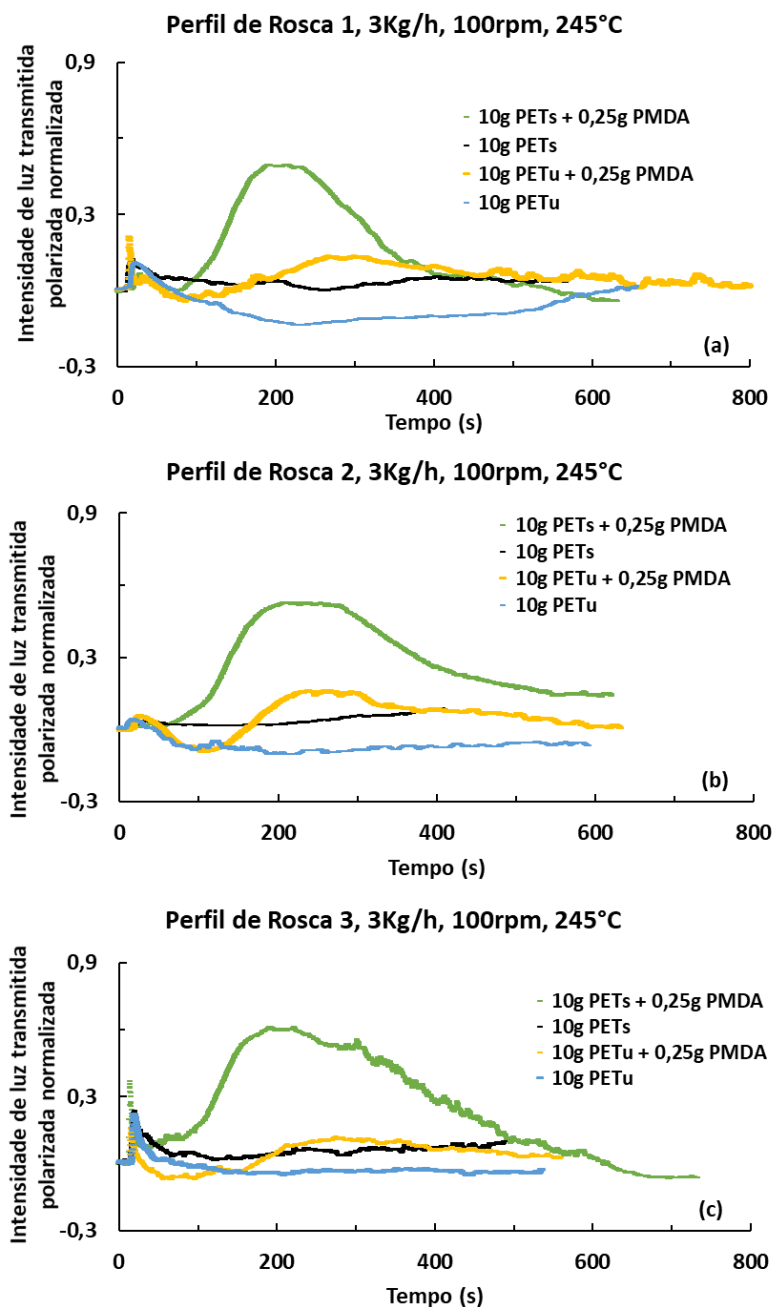


Figura 4.11 – Efeito da adição de água (pulso de PETu úmido) ou do extensor de cadeia (pulso de PMDA) comparado com o pulso de PETs seco durante a extrusão usando os três perfis de rosca 1 (a), 2 (b) e 3 (c). As condições de processamento são fixas em 3Kg/h, 100rpm e 245°C.

4.1.6 Caracterização off-line da degradação termo-mecânica do PET

Durante o monitoramento in-line, as amostras em cada condição de processamento foram coletadas no pico (para a reação de extensão de cadeia) ou no vale (no mínimo para a reação de hidrólise) das curvas de DTR, denominados conversão de reação máxima, isto é, no pico das curvas de DTR para a reação de extensão de cadeia, e inversamente no mínimo para a reação de hidrólise. Essas amostras foram caracterizadas off-line através de análises de viscosidade intrínseca (VI), que fornece a massa molar média viscosimétrica, aplicando a equação de Mark-Houwink-Sakurada.

Os resultados são mostrados na Tabela 4.4. O PETv virgem apresentou VI de 0,7dL/g que indica uma $\overline{M}_v = 38.000$. Após o processamento por extrusão do pulso PETs seco, sua VI caiu para aproximadamente 0,6dL/g, indicando uma $\overline{M}_v = 28.000$. A adição de água, com pulsos de PETu úmido, reduziu o VI ainda mais, para perto de 0,5dL/g, $\overline{M}_v = 23.000$ e, finalmente, pulsos com PMDA aumentam a VI para valores próximos a 0,64dL/g, ou seja, $\overline{M}_v = 33.000$.

Tabela 4.4 – Birrefringência in-line Δn , viscosidade intrínseca IV, e massa molar média viscosimétrica calculada \overline{M}_v , de amostras coletadas no ponto máximo das curvas de DTR.

PETv IV=0.7dl/g $\overline{M}_v = 38,000$		Componentes e quantidades do pulso					
		10g PETs	10g PETu	0,25g PMDA	10g PETs + 0,25g PMDA	10g PETs + 0,15g PMDA	
Propriedades do PET	Δn ($\times 10^{-3}$)	Perfil 1	33,4	11,1	89,5	78,9	58,3
		Perfil 2	33,4	14,1	94,0	80,8	75,3
		Perfil 3	33,4	19,6	88,9	85,8	57,0
	IV (dL/g)	Perfil 1	0,579	0,482	0,645	0,632	0,595
		Perfil 2	0,578	0,513	0,653	0,641	0,613
		Perfil 3	0,582	0,547	0,640	0,634	0,609
	\overline{M}_v	Perfil 1	28,400	21,300	33,500	32,400	29,600
		Perfil 2	28,300	23,500	34,100	33,100	31,000
		Perfil 3	28,500	26,000	33,100	32,600	31,000

PETv virgem, PETs seco, PETu úmido

Os valores de VI são ligeiramente dependentes dos perfis de rosca, indicando uma maior reação de extensão de cadeia no perfil 2 e maior reação de hidrólise no perfil 1. O perfil 3 induz menores reações de hidrólise e de extensão de cadeia. As medições off-line corroboram com a caracterização in-line da birrefringência de fluxo, destacando e confirmando a eficiência da detecção reo-óptica proposta.

Para avaliar quantitativamente a proximidade dos resultados das análises in-line (birrefringência de fluxo) com as análises off-line (viscosidade intrínseca e massa molar média viscosimétrica) realizadas nesse trabalho, os quais incluem todas as análises de pulsos em todos os três perfis de rosca, tais dados foram plotados e apresentados na Figura 4.12.

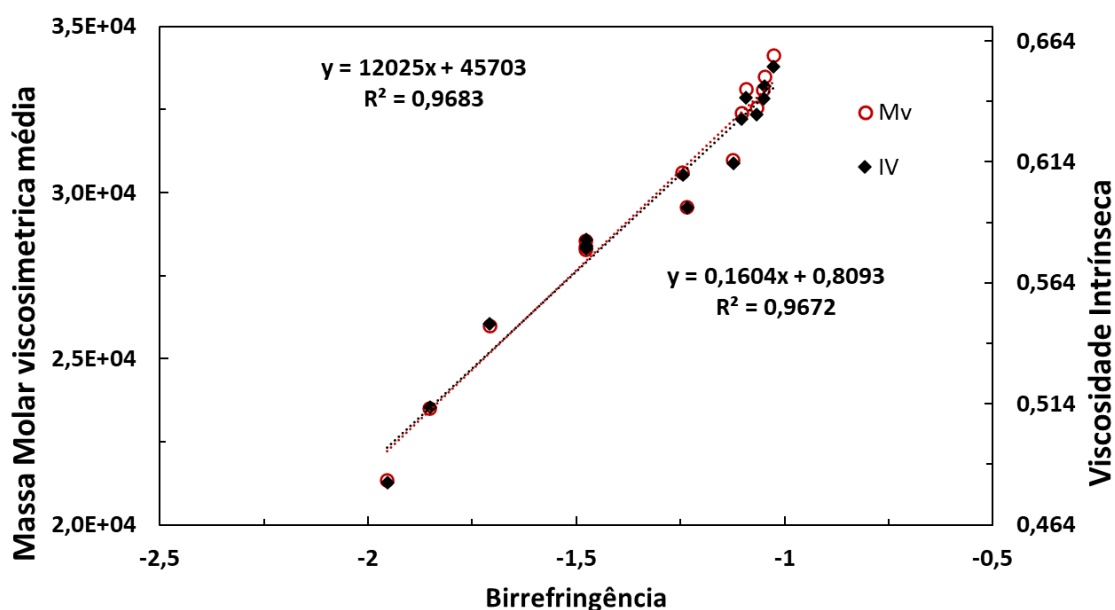


Figura 4.12 – Curva da massa molar média viscosimétrica e da viscosidade intrínseca em função da birrefringência de fluxo. As equações de ajuste linear e a precisão são indicados, mostrando uma boa concordância entre as medidas da birrefringência in-line e off-line (Mv e IV).

Ambos os conjuntos de dados apresentam um comportamento linear, com um bom ajuste. A equação que relaciona a viscosidade intrínseca em função da birrefringência de fluxo in-line é:

$$IV = 0,1604 \times \log \Delta n + 0,8093 \quad (4.1)$$

com uma precisão de $R^2=0,97$. E a equação para a massa molar média viscosimétrica e a birrefringência de fluxo in-line é:

$$Mv = 12025 \times \log \Delta n + 45703 \quad (4.2)$$

com uma precisão de $R^2=0,97$.

Essas relações são válidas para uma extrusora dupla rosca com $L/D=35$, processando o PET a 245°C a 3Kg/h e 100rpm . Esse conhecimento pode ser estendido e aplicado no desenvolvimento para controle de qualidade da degradação termomecânica em uma linha de processo industrial de extrusão de PET. Particularmente, sua aplicação seria adequada para uma quantificação em tempo real durante a reciclagem do PET.

4.2 Monitoramento on-line

4.2.1 Fluxo na zona de malaxagem

A Figura 4.13 apresenta a mudança na vazão através da matriz de múltiplas fendas ao longo da rosca nos vários pontos de análise (ou seja, entre $L/D=13$ a $L/D=16$), com taxa de alimentação (3kg/h) e temperatura do barril (210°C) constantes para velocidades de rotação da rosca que variam de 30 a 500rpm . Em cada canal da matriz, um fluxo de pressão se desenvolve devido à diferença entre a pressão no canal da rosca e a pressão na saída da matriz, que é aproximadamente nula. Portanto, as vazões através de cada fenda estão diretamente relacionadas às pressões locais no canal da rosca, o que significa que a Figura 4.13 pode ser interpretada como a representação dos perfis de pressão axial. Como visto na Figura 3.13, enquanto $L/D=13$ e $L/D=14$ estão situados ao longo da zona de condução anterior à primeira zona de malaxagem, $L/D=15$ e $L/D=16$ correspondem, respectivamente, ao início dos elementos de malaxagem e início do primeiro elemento de passo esquerdo. Como esperado, a Figura 4.13 mostra que o fluxo de saída (e, portanto, a pressão) aumenta progressivamente até o início do elemento de malaxagem, mantendo-se quase

constante ao longo dele a fim de superar a resistência ao fluxo de saída imposta pelo elemento de passo esquerdo.

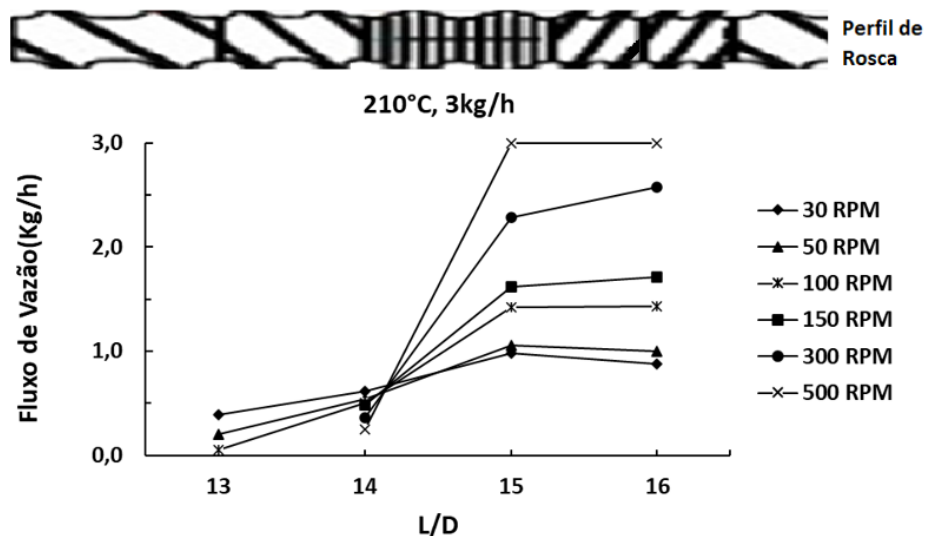


Figura 4.13 – Fluxo através das fendas ao longo do barril em função da velocidade de rotação da rosca (temperatura do barril ajustada em 210°C, taxa de alimentação da extrusora de 3kg/h). A vazão da fenda é uma indicação da pressão local no canal da rosca.

Ao atravessar o elemento de passo esquerdo, a pressão diminui gradualmente e torna-se nula no início do próximo elemento de condução, que funciona parcialmente cheio. Quanto maior a velocidade de rotação da rosca, maior a pressão máxima desenvolvida e, portanto, as tensões termomecânicas, uma vez que a resistência ao fluxo criada pelos elementos de passo esquerdo também aumenta. Além disso, quanto maior a velocidade de rotação da rosca, maior a taxa de aumento da pressão, o que influencia o número de canais totalmente cheios na seção de condução. De fato, enquanto nas faixas de velocidade de rotação da rosca mais baixas (entre 30 e 100rpm) o canal da rosca já parece estar totalmente cheio em $L/D=13$, medidas da vazão só puderam ser feitas para $L/D=14$ em diante para velocidades de rotação da rosca igual ou superior a 150rpm.

A Figura 4.14 mostra as curvas de distribuição de tempos de residência (DTR), medidas a partir da intensidade de luz transmitida normalizada, que é proporcional à concentração do traçador em relação ao tempo. Elas foram

medidas nos vários locais de amostragem, quando operando com uma taxa de alimentação de 3kg/h, para diferentes velocidades de rotação da rosca (50, 100 e 300rpm) e temperaturas do barril (185, 190 e 210°C). Devido à alta taxa de coleta e compactação de dados, as curvas são bastante suaves e exibem a forma esperada de uma função pulso. É evidente a partir da figura que as condições operacionais e o local de amostragem influenciam a intensidade da luz transmitida normalizada e os tempos de residência mínimos (t_i) e médios (t_m). t_i é o tempo inicial de residência, ou seja, o tempo no qual as primeiras partículas do traçador são detectadas; t_m é o tempo médio de residência, que pode ser calculado por:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t c dt}{\int_0^{\infty} c dt} = \frac{\sum_0^{\infty} t c \Delta t}{\sum_0^{\infty} c \Delta t} = \frac{\sum_{t_i}^{t_f} t V_N \Delta t}{\sum_{t_i}^{t_f} V_N \Delta t} \quad (5.3)$$

Para uma comparação mais fácil dos recursos das curvas DTR, a Figura 4.15 apresenta as curvas medidas em $L/D=16$ e temperatura constante do barril de 185°C para diferentes velocidades de rotação da rosca e taxas de alimentação. Conforme previsto, velocidades de rotação da rosca mais altas (a uma taxa de alimentação constante) e taxas de alimentação mais altas (a uma constante velocidade de rotação de rosca) deslocam as curvas horizontalmente na direção de tempos menores. Dentro das condições operacionais testadas, o tempo mínimo de residência para o material progredir da alimentação da extrusora até fluir na fenda lateral em $L/D=16$ varia entre 5s (3kg/h, 500rpm) e 56s (3kg/h, 30rpm). Por outro lado, a temperatura do barril tem pouco efeito nas curvas de DTR.

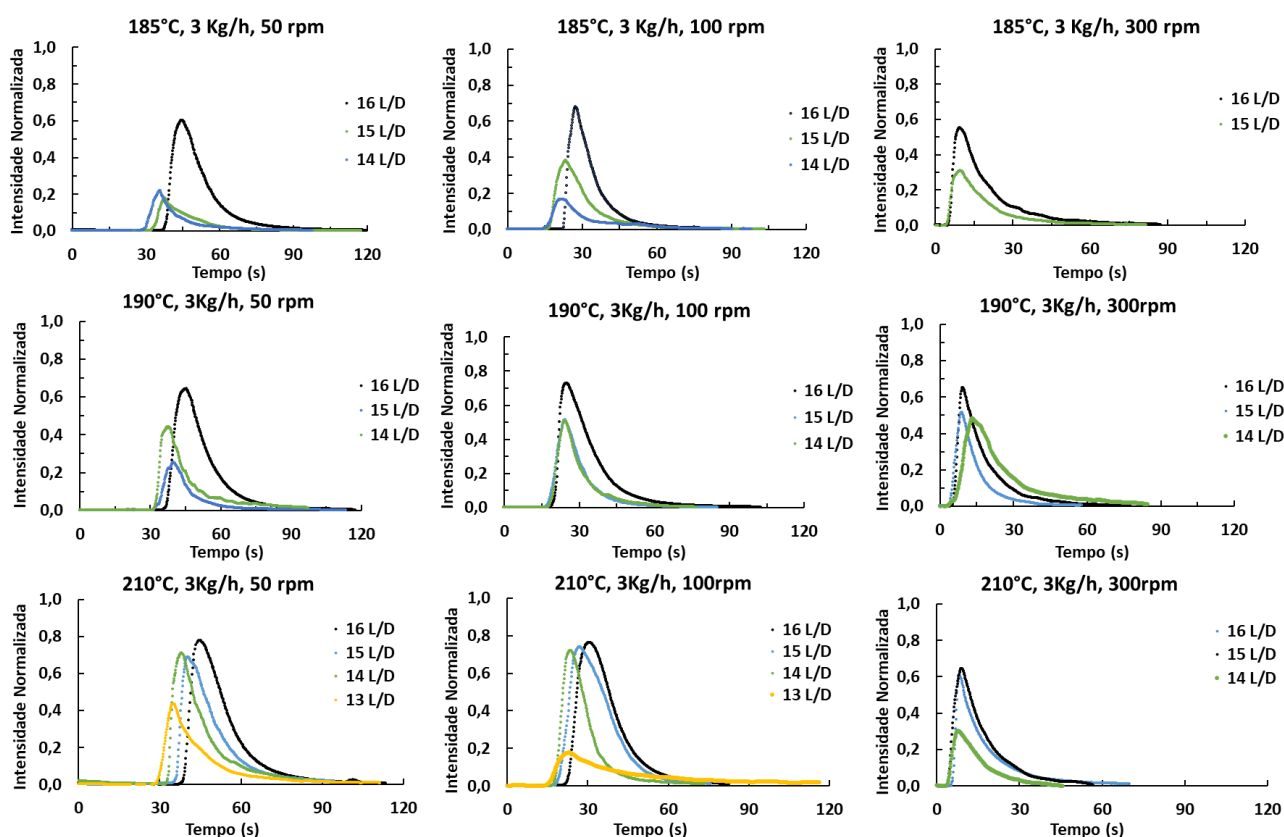


Figura 4.14 – Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) medidas nos vários locais de amostragem ($L/D=13$ a $L/D=16$), a uma taxa constante de alimentação (3kg/h) e variações de temperatura do barril (185°C, 190°C e 210°C) e velocidades de rotação da rosca (50, 100 e 300rpm). Pulso do traçador PS com peso constante.

A turbidez é diretamente dependente do número de partículas dispersas, e sua dispersão em uma seção transversal é inversamente proporcional ao tamanho médio das partículas. O número de partículas dispersas depende da concentração do traçador PS e do seu nível de dispersão na matriz PP, resultado da intensidade de cisalhamento imposto ao polímero fundido. Com isso, como esperado, a turbidez reduz à medida que a taxa de alimentação e o nível de dispersão aumentam (3kg/h a 7kg/h). Dada a quantidade constante de marcador usado nos experimentos, seu conteúdo no sistema diminui com o aumento da taxa de alimentação da extrusora, o que justifica a redução nas áreas abaixo das curvas correspondentes de DTR.

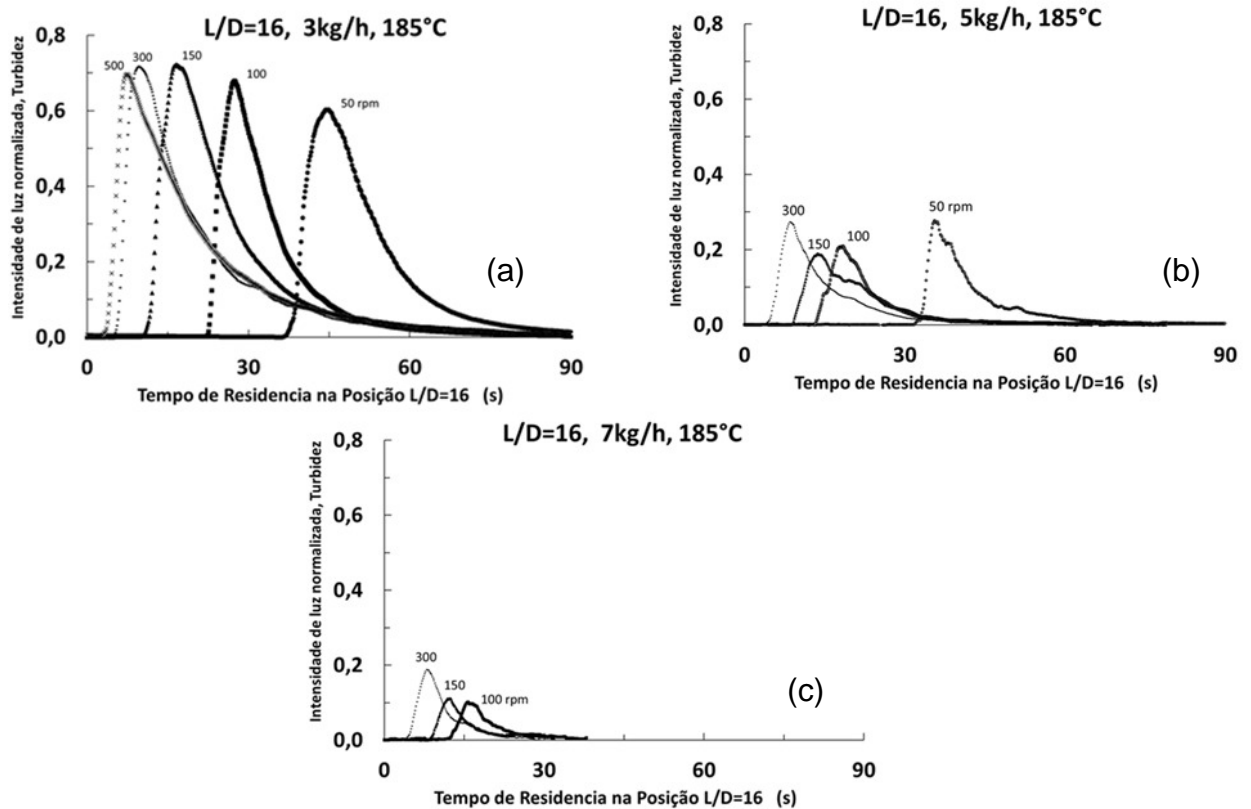


Figura 4.15 – Curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) medidas em $L/D=16$ e temperatura do barril ajustada em 185°C para várias velocidades de rotação da rosca (50rpm a 500rpm) para taxa de alimentação a) 3kg/h, b) 5kg/h e c) 7kg/s. Pulso do marcador PS com peso constante.

A Figura 4.16 mostra o efeito da velocidade de rotação da rosca na DTR, em termos de tempo mínimo (t_i) e médio (t_m), em temperatura constante do barril e taxa de alimentação (210°C , 3kg/h). Como esperado, os tempos mínimo e médio de residência diminuem com o aumento da velocidade de rotação da rosca e aumentam ao longo do eixo da rosca. A diminuição de t_i e t_m é mais significativa quando a velocidade de rotação da rosca aumenta de 30 para 100rpm, o que é consistente com os dados publicados e provavelmente se deve ao fato de menos canais da rosca operarem totalmente preenchidos, como visto na Figura 4.13. Além disso, na faixa de velocidade de rotação da rosca mais alta, os tempos de residência tendem a aumentar menos entre $L/D=14$ e $L/D=15$. Novamente, como visto na Figura 4.13, nessa faixa de velocidade de rotação da rosca, os canais na zona de condução anterior aos elementos de malaxagem

trabalham parcialmente preenchidos até $L/D=15$. A Figura 4.17 apresenta os efeitos da velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação nos tempos mínimo (t_i) e médio (t_m) de residência em $L/D=16$, com temperatura constante do barril de 185°C . Como previsto, um aumento na taxa de alimentação gera menores tempos de residência. Normalmente, com todos os outros parâmetros constantes, aumentando a taxa de alimentação de 3kg/h para 7kg/h causará uma diminuição de t_m de 30% a 100rpm , e 50% a 300rpm .

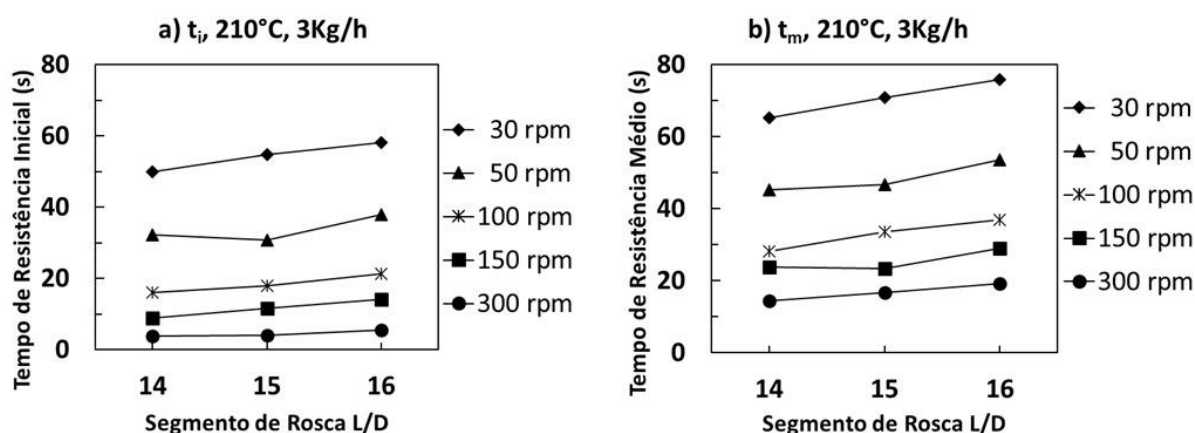


Figura 4.16 – Efeito da velocidade de rotação da rosca nos tempos de residência a) inicial (t_i) e b) médios (t_m) ao longo de cada segmento de rosca em estudo (210°C , 3kg/h)

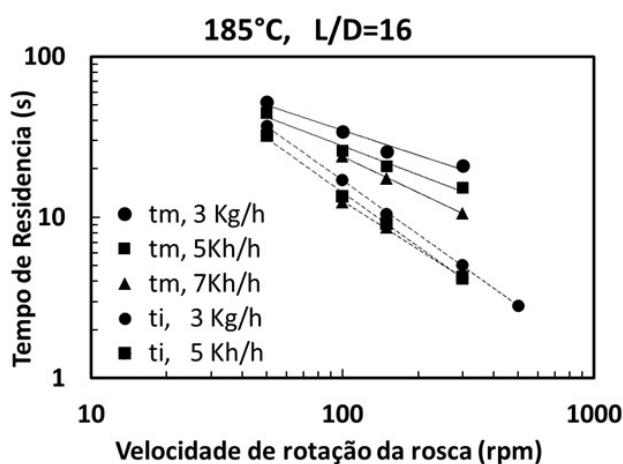


Figura 4.17 – Efeito da velocidade de rotação da rosca e taxa de alimentação nos tempos inicial (t_i) e médio (t_m) de residência em $L/D=16$ (185°C)

4.2.2 Monitoramento on-line da fusão de polímeros

Os dados sobre a taxa de fluxo através da matriz de múltiplas fendas (como discutido, a taxa de fluxo é proporcional à queda de pressão local) nas análises do barril modificado e das DTR indicaram que as condições operacionais selecionadas para os experimentos de extrusão geram históricos de fluxo distintos ao longo dos segmentos de rosca em estudo. Em princípio, eles devem influenciar a fusão do polímero em termos de seu início e sua velocidade, que devem ser detectados pelo monitoramento óptico on-line da turbidez e da birrefringência.

Medidas on-line de turbidez foram usadas para acompanhar a fusão do PP. À medida que o processo de fusão ocorre, a área de superfície das interfaces sólido-líquido diminui, reduzindo a intensidade de dispersão da luz e a turbidez, que é detectada pelo sensor óptico como um aumento na intensidade de luz transmitida. Portanto, quando apenas sólidos estiverem presentes no canal da rosca, a turbidez será a mais alta. Após a fusão, esse valor diminuirá progressivamente para zero. Alimentar a extrusora com PP em pó não causou bloqueio das fendas em nenhum dos experimentos, mesmo quando operado a uma temperatura de 167°C. Nenhuma aglomeração de partículas pôde ser detectada durante a passagem do fluxo de polímero através do detector.

A Figura 4.18 mostra o efeito da velocidade de rotação da rosca na turbidez nos diferentes locais de análise, para três temperaturas no barril (167°C, 170°C e 175°C, Figura 4.18a, b e c, respectivamente), para uma taxa de alimentação fixa de 3kg/h. Como esperado, os três gráficos mostram que a turbidez diminui com o aumento de L/D (de L/D=14 para L/D=16), conforme a fusão ocorre ao longo da rosca. Além disso, em todos os casos, o PP estava totalmente fundido no L/D=16, ou seja, no final do segundo elemento de malaxagem, antes de fluir pelos elementos de passo esquerdo. No L/D=15 imediatamente antes de fluir pelos elementos malaxagem, já havia ocorrido fusão significativa na condição de velocidade de rotação da rosca mais baixa (30rpm). O percentual fundido reduz à medida que a velocidade de rotação da rosca aumenta. Conseqüentemente, a maior parte da fusão se desenvolve nas últimas voltas da rosca na zona de condução anterior à zona malaxagem, o que

está alinhado com observações anteriores. Considerando o “perfil de pressão axial” que pode ser antecipado a partir da análise da Figura 4.13, é mais provável que, a partir de $L/D=13$ (dependendo da velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação) as fendas da rosca funcionem totalmente preenchidas, provocando maiores taxas de fusão. Operando a temperaturas superiores a 175°C o PP já está totalmente fundido em $L/D=14$ ainda dentro da zona de condução.

A Figura 4.18 também revela que a temperatura do barril tem uma importante contribuição para a fusão devido à condução radial do calor. Enquanto as partículas sólidas e fundidas de polímero coexistem, quanto maior a temperatura do barril, menores os valores médios de turbidez nos vários pontos de amostragem. Quando o barril é mantido a 167°C , os valores de turbidez estão saturados em $L/D=14$ – e, portanto, não são exibidos na Figura 4.18 a – dado o maior teor de sólidos. Geralmente, as velocidades crescentes de rotação da rosca tendem a impedir a fusão até certo ponto, conforme demonstrado pelos valores crescentes da turbidez. Como discutido acima, na faixa de baixa velocidade de rotação da rosca, os tempos de residência são maiores promovendo o aquecimento por condução, mas as taxas de cisalhamento são baixas e, portanto, a contribuição do calor do atrito e da dissipação viscosa é pequena. Em altas velocidades de rotação da rosca não apenas os tempos de residência são mais baixos, assim a condução de calor se torna menos importante, mas o papel da dissipação viscosa não aumentará significativamente devido ao comportamento pseudoplástico do PP fundido.

A Figura 4.19 mostra o efeito da velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação da extrusão na turbidez, a $L/D=16$, para uma temperatura do barril de 180°C . Enquanto na Figura 4.18, independentemente da temperatura do barril, a fusão de PP foi concluída, é evidente que o aumento da taxa de alimentação atrasará sistematicamente a fusão. Uma vez que um aumento na taxa de alimentação produzirá tanto menores tempos de residência como maior dissipação viscosa, os resultados parecem confirmar que o primeiro predomina sobre o último para um polímero com um valor moderado de MFI.

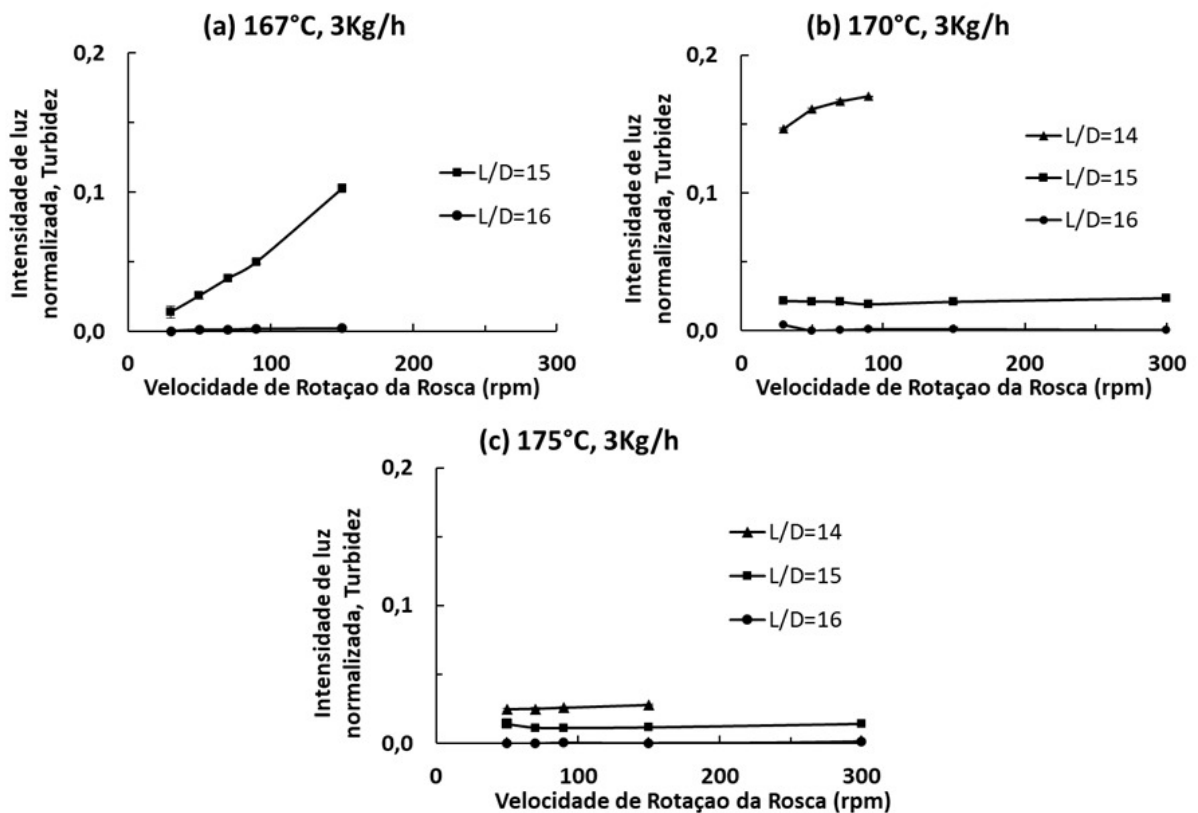


Figura 4.18 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na turbidez, como intensidade normal da luz, nos diferentes locais de amostragem ($L/D=14$, $L/D=15$ e $L/D=16$), para três temperaturas de barril (167°C , 170°C e 175°C), Figuras 10 a, b e c), para uma taxa de alimentação fixa de 3kg/h.

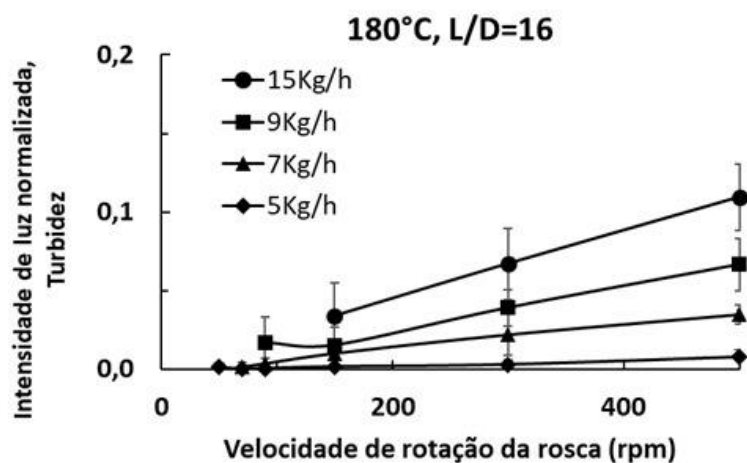


Figura 4.19 - Efeito da velocidade de rotação da rosca e da taxa de alimentação na turbidez em $L/D=16$ e temperatura do barril ajustada em 180°C .

Os dados de monitoramento on-line da birrefringência também podem quantificar o conteúdo de polímero fundido em um determinado local do canal da rosca. No estado sólido, as cadeias do PP são parcialmente cristalizadas e, como não há orientação preferencial das lamelas nas partículas sólidas de PP, elas não contribuem para a diferença do caminho óptico e, portanto, a intensidade da luz transmitida por polarização cruzada não é afetada pela presença de partículas sólidas. Por outro lado, as cadeias de polímeros fundidos tendem a se orientar na direção do fluxo, produzindo uma diferença de caminho óptico e, portanto, a birrefringência do fluxo. Logo após a fusão na extrusora, o polímero está a uma temperatura relativamente baixa e, deste modo, com alta viscosidade, o que induzirá uma forte orientação molecular na direção do fluxo. Essa orientação cria anisotropia óptica, que se revela como birrefringência de fluxo, e que pode ser quantificada pelo detector óptico.

A Figura 4.20 mostra a birrefringência total em função da velocidade de rotação da rosca (de 30 a 300rpm) em diferentes locais de amostragem ($L/D=14$, $L/D=15$ e $L/D=16$), para duas temperaturas do barril (170°C e 175°C) e taxa de alimentação fixa (3kg/h). Quando processado a temperatura de 170°C e para todas as velocidades de rotação da rosca estudadas, o PP está totalmente fundido no $L/D=15$, produzindo uma birrefringência de fluxo de aproximadamente $0,75 \times 10^{-4}$, o que aumenta ligeiramente em $L/D=16$ para cerca de 1×10^{-4} . Os valores são baixos em comparação com PS devido ao caráter não polar da cadeia PP. O efeito da velocidade de rotação da rosca só pode ser percebido para $L/D=14$, isto é, para o fluxo na zona de condução e para a faixas de baixa velocidade de rotação da rosca (abaixo de 90rpm), à medida que a birrefringência se torna nula para velocidades mais altas. Nessa região e em baixas velocidades de rotação da rosca, o fluxo de material compreende polímero fundido e partículas sólidas de PP. À medida que a velocidade de rotação da rosca aumenta até 90rpm, o grau de preenchimento do canal reduz, e a birrefringência diminui progressivamente. Como discutido, em velocidades de rotação da rosca mais altas a fusão é retardada, portanto o fluxo de partículas sólidas não contribui para a birrefringência de fluxo. Esses efeitos foram identificados ao medir a turbidez, como visto na Figura 4.18 b. Na temperatura

mais alta do barril (175°C), a birrefringência se estabiliza para um valor de aproximadamente 1×10^{-4} , independentemente da posição e velocidade de rotação da rosca. Como visto na Figura 4.14, o polímero leva aproximadamente 4s ($\Delta t = (t_m^{L/D=16} = 52s) - (t_m^{L/D=15} = 48s)$) para fluir de L/D=15 a 16 quando a rosca gira a 50rpm, sendo que o valor é reduzido para 3s (21s-19s) para uma velocidade de 300rpm. Como esses tempos são longos o suficiente para relaxar a orientação molecular induzida pela velocidade de rotação da rosca, a birrefringência medida resulta apenas da contribuição da orientação molecular da fração fundida, induzida pelo fluxo ao longo da matriz de fenda.

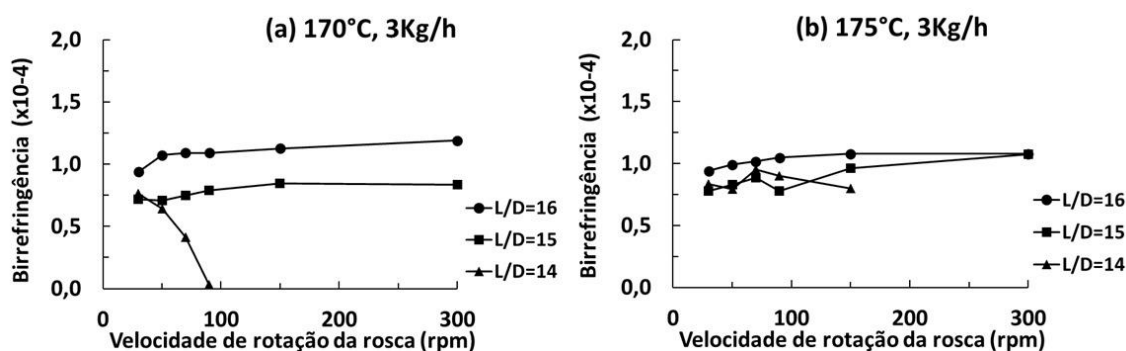


Figura 4.20 – Birrefringência total em função da velocidade de rotação da rosca (de 30 a 300rpm) em diferentes locais de amostragem (L/D=14, L/D=15 e L/D=16), para duas temperaturas do barril (170°C e 175°C, Figuras 12 a e b, respectivamente) e taxa de alimentação fixa (3kg/h).

4.2.3 Perfil de fusão axial na zona de malaxagem da rosca

A partir das medidas ópticas on-line relatadas e discutidas ao longo desta seção, é possível construir o perfil de fusão axial do PP a 90rpm e temperaturas do barril constante, começando logo acima da sua temperatura de fusão teórica (165°C), ou seja, de 167°C até 175°C. Os mesmos perfis são obtidos quando a temperatura do barril é fixada em 170°C, variando a velocidade de rotação da rosca de 50rpm a 150rpm, conforme ilustrado na Figura 4.21, para a geometria de rosca definida na Figura 4.13. A figura representa esquematicamente a evolução da quantidade relativa entre partículas sólidas e polímero fundido ao longo da parte inicial da rosca (não foi constatado a existência de aglomerados

de partículas sólidas e piscinas de fundidos com base nas medidas ópticas realizadas) e identifica se os canais funcionam total ou parcialmente preenchidos. Um aumento de 100rpm na velocidade de rotação da rosca ou apenas 8°C na temperatura do barril pode mudar significativamente o perfil de fusão na direção de fluxo no canal. Na janela de condições de processamento estudada (50rpm a 150rpm e 167°C a 175°C), as partículas sólidas avançam em canais parcialmente preenchidos, que vão sendo progressivamente cheios devido à resistência do fluxo criada pelos elementos de malaxagem de passo esquerdo, posicionados ao final da zona de malaxagem. O início da fusão parece ocorrer em canais parcialmente preenchidos e se desenvolve rapidamente à medida que estes vão sendo totalmente preenchidos.

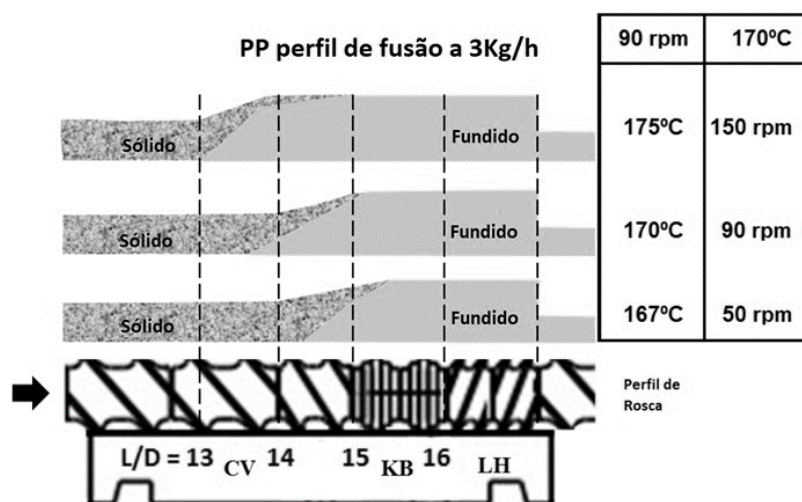


Figura 4.21 - Perfil de fusão axial proposto do PP ao longo da primeira zona de malaxagem do perfil de rosca, medido pelo monitoramento óptico on-line, operando a uma taxa de alimentação constante de 3kg/h. Os perfis de fusão são semelhantes para uma temperatura do barril constante de 170°C (e velocidades de rotação da rosca variáveis) e mantendo a velocidade de rotação da rosca constante a 90rpm (e temperatura variável do barril), conforme indicado.

5 CONCLUSÕES

Com esse trabalho foi possível o monitoramento em tempo real in/on-line do fundido polimérico durante extrusão dupla rosca, em diferentes situações de malaxagem.

A degradação termo-mecânica do PET durante a extrusão dupla rosca foi estudada com monitoramento in-line. A hidrólise e a extensão da cadeia, isolada e simultaneamente, foram cuidadosamente induzidas e quantificadas através de medições reo-ópticas in-line. Agentes reativos como a água, que causam hidrólise por cisão de cadeia, e o PDMA, que causa a extensão de cadeia, foram adicionados ao fluxo do fundido polimérico na forma de pulsos. As alterações na massa molar do PET afetam a orientação molecular do fundido e sua viscosidade, e foram quantificadas in-line por um detector reo-óptico através de medidas da birrefringência de fluxo, e transdutores de pressão que proporcionaram dados de queda de pressão. Tanto as curvas de birrefringência de fluxo quanto as de queda de pressão ocorrem como curvas de DTR: em sua forma normal de apresentação, ou seja, com o ponto de máximo da curva apontando para cima quando a orientação da cadeia ou a viscosidade do fundido aumentam, como é o caso da extensão, ou de cabeça para baixo (apontando para baixo) quando a reação é por cisão de cadeia.

A hidrólise do PET e a extensão da cadeia mostraram-se dependentes do tipo de agente reativo e diretamente proporcional ao seu conteúdo. Eles também são dependentes do tipo e nível de cisalhamento impostos pelos perfis de rosca: a extensão de cadeia foi mais afetada pelo perfil de rosca com mistura preferencialmente dispersiva, enquanto a hidrólise é mais sensível aos perfis de rosca com caráter distributivo. Perfis de rosca menos cisalhantes, feitos apenas com elementos de transporte, são menos eficazes para ambas as reações. As medições off-line da viscosidade intrínseca e sua massa molar média viscosimétrica correspondente corroboram as medições in-line da birrefringência e da queda de pressão. A birrefringência está diretamente relacionada à massa molar do PET fundido, tornando-se uma técnica experimental em tempo real conveniente para quantificar o nível de degradação termo-mecânica do PET induzida durante o processo de extrusão.

Para o monitoramento on-line, uma configuração experimental contendo um barril modular modificado e um dispositivo óptico on-line foi utilizada com sucesso para monitorar em tempo real o progresso da fusão de um polipropileno na primeira zona de malaxagem de uma extrusora dupla rosca interpenetrante co-rotativa. Enquanto operava em condições de estado estacionário, parte do fundido foi desviada do fluxo principal em locais específicos de L/D ao longo da extrusora. A fração fundida de PP no fluxo foi estimada medindo sua turbidez e birrefringência de fluxo. A turbidez diminui à medida que a fusão se desenvolve, uma vez que a quantidade de interfaces sólido-fundido diminui. Por outro lado, a birrefringência aumenta conforme a fusão progride, devido ao aumento da orientação das cadeias poliméricas da fase fundida.

Perfis de fusão axial foram construídos a partir dos dados ópticos on-line. A uma taxa de alimentação constante da extrusora de 3kg/h, perfis de fusão semelhantes foram obtidos a 90rpm e temperaturas do barril ajustadas entre 167°C e 175°C, quanto para uma temperatura do barril ajustada em 170°C e velocidades de rotação variando de 50rpm a 150rpm. Um aumento de 100rpm na velocidade de rotação da rosca ou de 8°C na temperatura do barril pode mudar significativamente o perfil de fusão. Geralmente, o início da fusão ocorre em elementos de transporte parcialmente preenchidos antes da primeira zona de malaxagem. À medida que os canais enchem, a fusão progride rapidamente, sendo totalmente concluída durante a passagem pelos elementos de malaxagem a 90°.

6 SUGESTOES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Dar continuidade ao monitoramento in-line das reações que ocorrem no PET em uma maior quantidade de elementos de malaxagem no intuito de avaliar outros tipos de mistura;
- Monitorar on-line a fusão de outros polímeros em mais elementos de malaxagem no intuito de propor um modelo de fusão levando em consideração a malaxagem escolhida;
- Monitorar on-line as reações de hidrólise e extensão de cadeia do PET em cada zona da extrusora, com o intuito de se traçar o perfil da reação ao longo de todo o barril;
- Monitorar in-line a extensão de cadeia com outros extensores e avaliar qual o perfil de rosca mais indicado para cada extensor;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 1, p. 170–181, 2002.
- [2] PINHEIRO, Luís A.; BITTENCOURT, Celina S.; CANEVAROLO, Sebastião V. Real time assessment of the compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends during extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 50, n. 4, p. 826-834, 2010.
- [3] ZBOROWSKI, L.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring of droplets deformation and recovering and polymer degradation during extrusion. **Polymer Testing**, v. 31, n. 2, p. 254-260, 2012.
- [4] SOARES, Kinglston; DA CUNHA SANTOS, Adillys Marcelo; CANEVAROLO, Sebastiao V. In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion. **Polymer testing**, v. 30, n. 8, p. 848-855, 2011.
- [5] DA CUNHA SANTOS, A. M. et al. In-line optical techniques to characterize the polymer extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 2, p. 386-395, 2014.
- [6] MACHADO, A. V.; COVAS, J. A.; VAN DUIN, M. Evolution of morphology and of chemical conversion along the screw in a corotating twin-screw extruder. **Journal of applied polymer science**, v. 71, n. 1, p. 135-141, 1999.
- [7] GILES JR, Harold F.; MOUNT III, Eldridge M.; WAGNER JR, John R. **Extrusion: the definitive processing guide and handbook**. William Andrew, 2004.
- [8] RAUWENDAAL, Chris. **Mixing in polymer processing**. CRC Press, 1991.
- [9] RAUWENDAAL, Chris. **Polymer extrusion**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014.
- [10] WHITE, James L.; KIM, Eung K. **Twin screw extrusion: technology and principles**. Hanser, 1991.

- [11] ANDERSEN, Paul. Fundamentals of twin-screw extrusion polymer melting: Common pitfalls and how to avoid them. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2015. p. 020007.
- [12] TADMOR, Zehev; GOGOS, Costas G. **Principles of polymer processing**. John Wiley & Sons, 2013.
- [13] RODRIGUES, P. et al. Development of dispersion during compounding and extrusion of Polypropylene/Graphite Nanoplates Composites. **International Polymer Processing**, v. 32, n. 5, p. 614-622, 2017.
- [14] SCOTT, C. E.; MACOSKO, C. W. Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending. **Polymer bulletin**, v. 26, n. 3, p. 341-348, 1991.
- [15] VERGNES, Bruno et al. Experimental and theoretical study of polymer melting in a co-rotating twin screw extruder. **International Polymer Processing**, v. 16, n. 4, p. 351-362, 2001.
- [16] CHEN, Hongbing et al. Investigation of the melting mechanism in a twin-screw extruder using a pulse method and online measurement. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 21, p. 6822-6831, 2004.
- [17] GOGOS, Costas C.; TADMOR, Zehev; KIM, Myung Ho. Melting phenomena and mechanisms in polymer processing equipment. **Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute**, v. 17, n. 4, p. 285-305, 1998.
- [18] MADDOCK, B. H. A visual analysis of flow and mixing in extruder screws. **SPE J.**, p. 383, 1959.
- [19] MACHADO, A. V.; COVAS, J. A.; VAN DUIN, M. Evolution of morphology and of chemical conversion along the screw in a corotating twin-screw extruder. **Journal of applied polymer science**, v. 71, n. 1, p. 135-141, 1999.
- [20] The Japan Steel Works L. **Visualization method for analysis of polymer behavior in TEX**. [Tech information]. 2017; <http://www.jsw.de/jsw/wp-content/uploads/2017/12/Visual.pdf>.

- [21] CHEN, H. et al. On-line visualization of PS/PP Melting Mechanisms in a co-rotating twin screw extruder. **International Polymer Processing**, v. 19, n. 4, p. 342-349, 2004.
- [22] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo. Vol. 3** . Grupo Gen-LTC, 2000.
- [23] HECHT, Eugene. **Óptica**. Fundação Calouste Gulbenkian. Serviço de Educação e Bolsas, 2012.
- [24] BORN, Max; WOLF, Emil. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Elsevier, 2013.
- [25] BRUKNER, Caslav; ZEILINGER, Anton. Malus' law and quantum information. **acta physica slovacica**, v. 49, p. 647-652, 1999.
- [26] SANTOS, Adillys Marcelo da Cunha. Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão. **Repositório Internacional UFSCar**, 2011.
- [27] OSAKI, Shigeyoshi; URANISHI, Kimiyoshi. Determination of the refractive index and birefringence for biaxially stretched poly (ethylene terephthalate) at microwave frequencies. **Polymer**, v. 31, n. 1, p. 33-35, 1990.
- [28] Introduction to Polarized Light Microscopy. access em 24 de junho de 2019. <https://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>
- [29] SOARES, Kinglston. Dispositivo óptico para medida em tempo real da birrefringência de polímeros durante a extrusão. **Repositório Internacional UFSCar**, 2010.
- [30] SØRENSEN, Bjørn E. A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations. **European Journal of Mineralogy**, v. 25, n. 1, p. 5-10, 2013.
- [31] FOLKES, M. J. **Processing, structure and properties of block copolymers**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [32] CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artiber, São Paulo, 2002.
- [33] KELEN, Tibor. **Polymer Degradation**. Van Nostrand Reinhold Company, 1983.

- [34] TAGER, Anna. **Physical chemistry of polymers**. Mir Publishers, Moscow, 1972.
- [35] HAWKINS, W. Lincoln. **Polymer degradation and stabilization**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [36] DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber, São Paulo, 2009.
- [37] MCINTYRE, J. Eric (Ed.). **Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. Taylor & Francis US, 2005.
- [38] PIRZADEH, E.; ZADHOUSH, A.; HAGHIGHAT, M. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 3, p. 1544-1549, 2007.
- [39] ALLEN, Norman S. et al. Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly (ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, n. 2, p. 229-237, 1994.
- [40] SAMMON, Chris; YARWOOD, Jack; EVERALL, Neil. An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 1, p. 149-158, 2000.
- [41] ZIMMERMAN, Heinz; KIM, Nguyen Thac. Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, v. 20, n. 10, p. 680-683, 1980.
- [42] GRASSIE, Norman (Ed.). **Developments in Polymer Degradation**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [43] RAVENS, D. A. S.; WARD, I. M. Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. Hydrolysis and esterification reactions in the solid phase. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 150-159, 1961.
- [44] MCMAHON, William et al. Degradation Studies of Polyethylene Terephthalate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 4, n. 1, p. 57-79, 1959.
- [45] ELLISON, M. S. et al. Physical properties of polyester fibers degraded by aminolysis and by alkalin hydrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 247-257, 1982.

- [46] MIYAGI, Arata; WUNDERLICH, Bernhard. Etching of crystalline poly (ethylene terephthalate) by hydrolysis. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 10, n. 10, p. 2073-2083, 1972.
- [47] ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia AS; PAOLI, Marco-A. De. Poli (tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, p. 121-132, 2009.
- [48] SCHEIRS, John. Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. **Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters**, p. 495-540, 2004.
- [49] SAMPERI, Filippo et al. Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) at the processing temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 1, p. 3-10, 2004.
- [50] KHEMANI, Kishan C.; **Polymeric foams**. USA: American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- [51] EDGE, M. et al. Aspects of poly (ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. **Polymer degradation and stability**, v. 32, n. 2, p. 131-153, 1991.
- [52] EDGE, M. et al. Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters I: Yellowing of poly (ethylene terephthalate). **Polymer degradation and stability**, v. 53, n. 2, p. 141-151, 1996.
- [53] EDGE, M. et al. Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly (ethyleneterephthalate) on degradation. **Polymer**, v. 36, n. 2, p. 227-234, 1995.
- [54] PIRZADEH, E.; ZADHOUSH, A.; HAGHIGHAT, M. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 3, p. 1544-1549, 2007.

- [55] HOSSEINI, Seyed Saeid et al. Hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 4, p. 2304-2309, 2007.
- [56] MANCINI, Sandro D.; ZANIN, Maria. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros**, v. 12, p. 34-40, 2002.
- [57] MANCINI, Sandro D.; BEZERRA, Maxwell N.; ZANIN, Maria. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros**, v. 8, p. 68-75, 1998.
- [58] ZANIN, Maria; MANCINI, Sandro Donnini. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. SciELO-EdUFSCar, 2015.
- [59] AWAJA, Firas; PAVEL, Dumitru. Recycling of PET. **European polymer journal**, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005.
- [60] AWAJA, Firas; DAVER, Fugen; KOSIOR, Edward. Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 8, p. 1579-1587, 2004.
- [61] INCARNATO, L. et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v. 41, n. 18, p. 6825-6831, 2000.
- [62] PACI, Massimo; LA MANTIA, F. P. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate). **Polymer degradation and Stability**, v. 61, n. 3, p. 417-420, 1998.
- [63] NAIT-ALI, Linda K.; COLIN, Xavier; BERGERET, Anne. Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 2, p. 236-246, 2011.
- [64] BILLMEYER JR, F. W.; STOCKMAYER, W. H. Method of measuring molecular weight distribution. **Journal of Polymer Science**, v. 5, n. 1, p. 121-137, 1950.
- [65] VAN KREVELEN, Dirk W.; TE NIJENHUIS, Klaas. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier, 2009.

- [66] ODIAN, George. **Principles of polymerization**. John Wiley & Sons, 2004.
- [67] CAMPANELLI, John R.; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48, n. 3, p. 443-451, 1993.