

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

**NÍVEL DE DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA E COLETA DE COMPOSTOS  
ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE A EXTRUSÃO DE POLÍMEROS**

**Carlos Alberto Cáceres Coaquira**

**São Carlos  
2008**



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

**NÍVEL DE DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA E COLETA DE COMPOSTOS  
ORGÂNICOS VOLÁTEIS DURANTE A EXTRUSÃO DE POLÍMEROS**

**Carlos Alberto Cáceres Coaquira**

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

**Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior**

**Agência Financiadora: CAPES/CNPq**

**São Carlos  
2008**

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

C652nd

Coaquira, Carlos Alberto Cáceres.

Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros / Carlos Alberto Cáceres Coaquira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

153 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Polímeros. 2. Degradação. 3. Processo de extrusão. 4. Cisão de cadeia. 5. Compostos orgânicos voláteis. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

A Nahara minha filha.

A Cristiane minha esposa.

Aos meus pais Eladio e Flora e a todos meus irmãos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004), formado em Engenharia de Materiais na Universidad Nacional de San Agustín (1999),



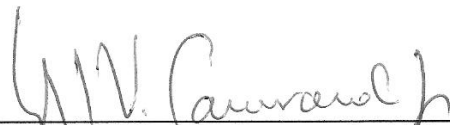
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

**CARLOS ALBERTO CÁCERES COAQUIRA**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 01/ 12/ 2008

BANCA EXAMINADORA:



---

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



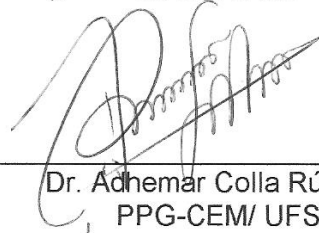
---

Dr. Ademar Benévolo Lugão  
IPEN



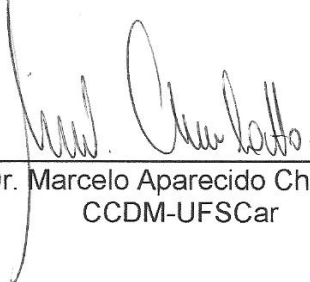
---

Dr. Marco Aurélio de Paoli  
IQ-UNICAMP



---

Dr. Ademar Colla Rúvolo Filho  
PPG-CEM/ UFSCar



---

Dr. Marcelo Aparecido Chinelato  
CCDM-UFSCar





## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo pela orientação e amizade.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Luis Pinheiro, Kinglston, Marcelo e Leonardo.

Às empresas BASF S.A., INNOVA S. A. e a BRASKEM S. A. pelo fornecimento dos materiais.

A CAPES / CNPq pela bolsa de estudos.



## RESUMO

Neste trabalho estudamos a degradação termomecânica e os compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão do HDPE, PP e PS. Os processos de degradação provocados durante a extrusão foram analisados através de uma nova metodologia proposta neste trabalho e é chamada por nós de Função de Distribuição do Nível de Degradação (DLDF). Os resultados obtidos também foram correlacionados com a metodologia da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) anteriormente apresentada por nós. Através da metodologia da DLDF também podemos encontrar a massa molar crítica ( $\bar{M}_c$ ) acima do qual o mecanismo de cisão de cadeia se torna predominante. Os resultados mostraram que o processo de cisão de cadeia acima da massa molar crítica é do tipo preferencial no caso do HDPE e PP, no caso do PS o processo de cisão de cadeia foi do tipo aleatório. A  $\bar{M}_c$  apresenta uma correlação linear com a massa molar ponderal média e descreve com o aumento da temperatura de extrusão. Os VOC gerados durante a extrusão foram analisados através da espectroscopia no infravermelho e cromatografia por exclusão de tamanho. Os resultados mostraram que os VOC são gerados pela degradação do polímero e dos aditivos. A massa molar dos VOC varia desde 100 até 1.000 g/mol. A perda em massa pela volatilização do material durante a extrusão depende do tipo do polímero e temperatura de extrusão. No caso do PS os valores oscilam entre 25 a 850ppm e no caso do HDPE e PP a perda de material é abaixo de 100ppm.



## DEGRADATION LEVEL OF POLYMERS AND COLLECTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS DURING EXTRUSION

### ABSTRACT

In this work we studied the thermomechanical degradation and volatile organic compound (VOC) generated during extrusion of the HDPE, PP, and PS. The degradation processes occurred during extrusion were analyzed by a new methodology proposed in this work and called Degradation Level Distribution Function (DLDF). The results obtained were also correlated with the Chain Scission Distribution Function (CSDF) methodology previously proposed. Through DLDF methodology we can also find the critical molar mass ( $\bar{M}_c$ ) above which the chain scission mechanism becomes predominant. The results showed that the chain scission process for HDPE and PP above  $\bar{M}_c$  is of a preferential type and random for the PS. The  $\bar{M}_c$  present a linear correlation with the weight average molecular weight and decreases with the increase of the extrusion temperature. The VOC generated during extrusion was analyzed via infrared spectroscopy and size exclusion chromatography. The results showed that these VOC are product of the degradation of polymer and additives. The molar mass of the VOC's varies between 100 to 1000 g/mol. The loss in weight for the volatilization of the material during extrusion is dependent of the polymer type and extrusion temperature. In the case of the PS the values vary between 25 and 850ppm and in the case of the HDPE and PP the loss is below 100ppm.



## PUBLICAÇÕES

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Calculating the Chains Scission Distribution Function (CSDF) using the Concentration Method. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 437-444, 2004.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a degradação termomecânica do polipropileno. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 294 - 298, 2006.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Cisão de cadeia na degradação termomecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 348 - 352, 2008.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos voláteis. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 79 - 84, 2009..

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a CSDF durante a degradação termomecânica do PP. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros, 8**, 2005, Águas de Lindóia. Anais Eletrônicos, São Carlos: ABPol, 2005. 1CDRom.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Cisão de cadeia e a CSDF para o polipropileno extrudado a diferentes temperaturas. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros, 9**, 2007, Campina Grande. Anais Eletrônicos, São Carlos: ABPol, 2007. 1CDRom.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradation of unstabilized polypropylene during extrusion and the evolution of volatile organic compounds. In: **The polymer processing society-24 and Annual meeting**, 2008, Italy. Anais Eletrônicos, Salerno: Polymer Processing Society, 2008. 1CDRom.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação do poliestireno e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão. In: **XI Simpósio Latinoamericano de Polímeros IX Congresso Iberoamericano de Polímeros**, 2008, Peru.

CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Volatile low molecular weight oligomers during polystyrene extrusion. In: **The polymer processing society-25 and Annual meeting**, 2009, India. Anais Eletrônicos, Goa: Polymer Processing Society, 2009. 1CDRom.



## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Distribuição de massa molar (MMD).....	5
2.1.1 Funções matemáticas utilizadas para simular uma MMD.....	10
2.1.2 Distribuição Gaussiana.....	11
2.1.3 Função de distribuição exponencial generalizada.....	11
2.1.4 Função de distribuição Logarítmica Normal.....	14
2.1.5 Modalidade da distribuição de massa molar.....	16
2.2 Degradação.....	16
2.2.1 Degradação dos polímeros durante a extrusão.....	17
2.2.1.1 Degradação mecânica nos polímeros.....	18
2.2.1.2 Degradação oxidativa nos polímeros.....	20
2.2.1.3 Degradação térmica nos polímeros.....	21
2.2.2 Degradação do polipropileno.....	22
2.2.3 Degradação do polietileno de alta densidade.....	31
2.2.4 Degradação do poliestireno.....	38
2.3 Extrusão.....	44
2.3.1 Extrusora mono rosca (EMR).....	45
2.3.2 Extrusora dupla rosca (EDR).....	45
2.3.2.1 Elementos de rosca.....	46
2.3.2.1.1 Elementos de condução.....	47

2.3.2.1.2 Elementos de passo reverso.....	48
2.3.2.1.3 Elementos de malaxagem.....	48
2.3.3 Distribuição de tempo de residência (DTR).....	49
2.4 Interação luz matéria.....	51
2.4.1 Turbidez.....	54
2.4.2 Birrefringência.....	54
2.5 Técnicas de caracterização.....	55
2.5.1 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	55
2.5.1.1 SEC para compostos orgânicos de baixa massa molar.....	56
2.5.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	60
2.5.2.1 Refletância total atenuada (ATR).....	60
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>65</b>
3.1 Materiais.....	65
3.1.1 Polímeros.....	65
3.1.2 Clorofórmio.....	66
3.1.3 Peróxido DHBP.....	66
3.2 Métodos .....	67
3.2.1 Degradação do polipropileno com reologia controlada.....	67
3.2.1.1 Detector óptico.....	67
3.2.1.2 Normalização do sinal obtido.....	69
3.2.2 Degradação termomecânica de polímeros durante a extrusão.....	70
3.2.2.1 Coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão.....	71
3.2.3 Técnicas de caracterização.....	73
3.2.3.1 Cromatografia de exclusão por tamanho.....	73
3.2.3.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	74
3.2.4 Metodologias para quantificar o nível de degradação.....	74
3.2.4.1 Número médio de cisões de cadeia.....	74
3.2.4.2 Função de Distribuição de Cisão de Cadeia.....	77
3.2.4.3 Função de Distribuição do Nível de Degradação.....	79
3.2.4.4 Simulação dos processos de degradação termomecânica.....	81
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>87</b>
4.1 Degradação do polipropileno com reologia controlada.....	87

4.2	Degradação e geração de VOC durante a extrusão de polímeros.....	97
4.2.1	Polietileno de alta densidade.....	97
4.2.1.1	Degradação termomecânica do HDPE.....	97
4.2.1.2	VOC gerados durante a extrusão do HDPE.....	105
4.2.2	Polipropileno homopolímero.....	107
4.2.2.1	Degradação termomecânica do polipropileno homopolímero.....	107
4.2.2.2	VOC gerados durante a extrusão do polipropileno homopolímero	112
4.2.3	Polipropileno copolímero aleatório.....	115
4.2.3.1	Degradação termomecânica do polipropileno copolímero.....	115
4.2.3.2	VOC gerados durante a extrusão do polipropileno copolímero.....	120
4.2.4	Poliestireno.....	122
4.2.4.1	Degradação termomecânica do poliestireno.....	122
4.2.4.2	VOC gerados durante a extrusão do poliestireno.....	129
4.2.5	Número médio de cisões de cadeia e massa molar crítica durante a extrusão de polímeros.....	134
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>137</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>141</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>143</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Funções de distribuição definidas através dos parâmetros $m$ , $k$ e $a$ na distribuição de exponencial generalizada.....	12
Tabela 2.2 - Emissão de compostos orgânicos voláteis durante o processo de extrusão do polipropileno. Os valores são expressos em ppm.....	30
Tabela 2.3 - Emissão de compostos orgânicos voláteis, expresso em partes por milhão (ppm), durante o processo de extrusão de vários tipos de polietilenos.....	38
Tabela 2.4 - Produtos voláteis gerados durante a degradação térmica do PS. Os valores são expressos em porcentagem em peso.....	44
Tabela 3.1 - Algumas propriedades do polietileno de alta densidade HDPE – BT003.....	65
Tabela 3.2 - Algumas das propriedades do polipropileno homopolímero (PPhCE) e copolímero (PPcCE) comerciais.....	66
Tabela 3.3 - Algumas propriedades dos três poliestirenos utilizados.....	66
Tabela 4.1 - Massas molares médias; polidispersão de primeira e segunda ordem; fração e número de cisões de cadeia do PPcCE após degradação com peróxido DHBP.....	94
Tabela 4.2 - Massas molares médias, polidispersões, fração e número de cisões de cadeia no HDPE antes e após processamento .....	99
Tabela 4.3 - Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número médio de cisões de cadeia no polipropileno homopolímero antes e após processamento.....	109
Tabela 4.4 - Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número de cisões de cadeia no polipropileno copolímero antes e após processamento.....	116
Tabela 4.5 Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número de cisões de cadeias nos poliestirenos antes e após processamento.....	125



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Influência das massas molares médias ( $\overline{M}_n$ , $\overline{M}_w$ ) nas propriedades de polímeros termoplásticos .....	6
Figura 2.2 - Curva típica de distribuição de massa molar (MMD) de polímeros termoplásticos .....	9
Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do mecanismo na degradação oxidativa de polímeros .....	21
Figura 2.4 - Mecanismos de degradação do poliestireno em um processo foto-oxidativo .....	40
Figura 2.5 - Geometria de uma rosca de uma extrusora convencional .....	45
Figura 2.6 - Extrusora dupla rosca modelo ZSK 340 da Werner & Pfleiderer .....	46
Figura 2.7 - Princípios de operação de elemento de condução .....	47
Figura 2.8 - Esquema ilustrativo dos princípios de elementos de passo reverso .....	48
Figura 2.9 - Esquema ilustrativo de um elemento de mistura .....	49
Figura 2.10 - Curva típica de distribuição de tempo de residência (DTR) ..	50
Figura 2.11 - Índices de refração de solventes e polímeros comumente analisados por cromatografia líquida .....	58
Figura 2.12 - Variação do índice de refração em função da massa molar de n-alcenos .....	59
Figura 2.13 - SEC de n-alcenos. Colunas: PLgel, MiniMix-E + MIXED-E; Fase móvel: THF com 250ppm BHT; taxa de fluxo: 1,0mL/min; detector Waters 410 DRI; temperatura das colunas: 50°C .....	59
Figura 2.14 - Variação da banda de absorbância relativa, em função da massa molar e do solventes, relativo à deformação simétrica (CH <sub>3</sub> ) para uma série de n-alcenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ) .....	62
Figura 2.15 - Variação da banda de absorbância, em função da massa molar e do solvente, relativo à deformação assimétrica (CH <sub>3</sub> ) de uma série de n-alcenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ) .....	63

Figura 3.1 - Esquema ilustrativo do funcionamento e montagem do sistema de detecção óptico .....	68
Figura 3.2 - Vista frontal e lateral do detector óptico acoplado à matriz tipo fenda .....	69
Figura 3.3 - Perfis de rosca do tipo 2KB90 e 2KB45 .....	71
Figura 3.4 - Acoplamento do sistema de condensação de gases tipo “dedo frio” a extrusora dupla rosca W&P/ZSK-30 .....	72
Figura 3.5 - Esquema ilustrativo da correlação de duas massas molares segundo a metodologia da CSBDF .....	78
Figura 3.6 - Simulação dos deslocamentos das curvas de MMD por meio de curvas Gaussianas .....	82
Figura 3.7 - Curvas da CSDF calculadas para as distribuições apresentadas na Fig. 3.6 .....	83
Figura 3.8 - Distribuições numéricas de massa molar relativas às curvas apresentadas na Fig. 3.6 .....	83
Figura 3.9 - Distribuição do número de cisões de cadeia calculadas a partir das curvas mostradas na Fig. 3.8 .....	84
Figura 3.10 - Curvas da DLDF calculadas a partir das distribuições apresentadas na Fig. 3.8 .....	85
Figura 4.1 - Curva de DTR durante a extrusão do PPcCE utilizado o perfil de rosca do tipo 2KB45 .....	87
Figura 4.2 - Curvas de DTR de pulsos contendo dióxido de titânio e peróxido DHBP em diferentes concentrações .....	88
Figura 4.3 - Sinais obtidas pelo detector óptico durante a extrusão do PPcCE com diferentes concentrações de peróxido .....	89
Figura 4.4 - Variação do sinal obtido pelo detector óptico com a adição de tubinhos de PP com diferentes concentrações em peso .....	90
Figura 4.5 - Sinal obtida pelo detector óptico com a adição de um pulso de DHBP (0,02% em peso) .....	91
Figura 4.6 - Variação do sinal obtida pelo detector óptico com adição de um pulso de DHBP (0,05% em peso) .....	91



Figura 4.7 - Variação do sinal da linha base em função de vários parâmetros operacionais durante a extrusão. (a) 0 a 2.400seg (b) 2.400 a 5.000 seg .....	93
Figura 4.8 - Curvas de MMD do PPcCE virgem e após degradado com o peróxido DHBP em concentrações de 0,2 e 0,5 (w/w) .....	12
Figura 4.9 - Curvas de CSDF calculadas para as curvas mostradas na Fig. 4.8 .....	95
Figura 4.10 - Distribuições numéricas de massa molar calculadas para as curvas mostradas na Fig. 4.8 .....	96
Figura 4.11 - Curvas de distribuição do número de cisões de cadeia calculadas para as curvas apresentadas na Fig. 4.10 .....	96
Figura 4.12 - Curvas de DLDF calculadas para as curvas apresentadas na Fig. 4.10 .....	97
Figura 4.13 - Curvas de volume de eluição do HDPE virgem e após extrudado a diferentes temperaturas .....	98
Figura 4.14 - Distribuição de massa molar do HDPE virgem e depois de extrudado às temperaturas de 200, 240 e 280°C .....	100
Figura 4.15 - Curvas de CSDF correspondentes às amostras do HDPE extrudado às temperaturas de 200, 240 e 280°C .....	100
Figura 4.16 Distribuições numéricas de grau de polimerização do HDPE virgem e após processado a diferentes temperaturas.....	101
Figura 4.17 Curvas da distribuição do número de cisões das amostras de HDPE extrudadas às temperatura de 200, 240 e 280°C.....	102
Figura 4.18 Curvas da CSDF calculadas para as amostras de HDPE extrudadas às temperaturas de 200, 240 e 280°C .....	103
Figura 4.19 Formação de carbonilas durante a extrusão do HDPE às temperaturas de 200, 240 e 280°C.....	104
Figura 4.20 Variação do índice de carbonilas e grupos vinílicos terminais nas amostras de HDPE extrudadas às diferentes temperaturas.....	104
Figura 4.21 Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE a 280°C.....	106

Figura 4.22 Distribuição de massa molar dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE a 280°C.....	106
Figura 4.23 Espectros de infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE. (a) deformação C-H e (b) deformação C=O.....	107
Figura 4.24 Curvas de volume de eluição relativas às amostras do PP homopolímero (a) PPhSE (b) PPhCE.....	108
Figura 4.25 Curvas de MMD do PP homopolímero virgem e após ter sofrido degradação durante a extrusão (a) PPhSE e (b) PPhCE.....	109
Figura 4.26 Curvas de CSDF calculadas para as curvas de MMD da Fig. 4.25. (a) PPhSE (b) PPhCE.....	110
Figura 4.27 Curvas de distribuição numéricas de massa molar do PP homopolímero (a) PPhSE (b) PPhCE.....	111
Figura 4.28 Curvas de distribuição do número de cisões a) PPhSE b) PPhCE.....	111
Figura 4.29 Curvas de DLDF calculadas para as amostras processadas a diferentes temperaturas, a) PPhSE b) PPhCE.....	112
Figura. 4.30 Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do PP homopolímero.....	113
Figura 4.31 Curvas de distribuição de massa molar dos VOC gerados durante a extrusão do polipropileno a 240°C. (a) PPhSE (b) PPhCE.....	113
Figura. 4.32 Espectros de infravermelho relativos aos VOC gerados durante a extrusão do PPhSE às temperaturas de 200, 220 e 240°.....	114
Figura. 4.33 Espectros de infravermelho relativos aos VOC gerados durante a extrusão do PPhCE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.....	114
Figura 4.34 Curvas de volume de eluição do polipropileno copolímero a) PPcSE (b) PPcCE.....	115
Figura 4.35 Curvas de distribuição de massa molar relativas às amostras de polipropileno copolímero a) PPcSE b) PPcCE.....	117
Figura 4.36 Curvas de CSDF calculadas para as curvas de MMD da Fig. 4.35. (a) PPcSE (b)PPcCE.....	118
Figura 4.37 Distribuições numéricas de massa molar do polipropileno copolímero a) PPcSE b) PPcCE.....	118

Figura 4.38 Curvas de distribuição do número de cisões de cadeia calculadas para as curvas da Fig. 4.37. a) PPcSE e b)PPcCE.....	119
Figura 4.39 Curvas da DLDF calculadas para polipropileno copolímero processado a diferentes temperaturas (a) PPcSE e (b) PPcCE.....	119
Figura. 4.40 Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do polipropileno copolímero a 240°C a) PPcSE e b) PPcCE.....	120
Figura 4.41 Curvas de MMD dos VOC coletadas durante a extrusão do polipropileno copolímero (a) PPc-SE. (b) PPc-CE.....	121
Figura 4.42 Espectros de infravermelho das amostras de VOC geradas durante a extrusão do PPcSE às temperaturas de 200, 220 e 240°.....	122
Figura 4.43 Espectros de infravermelho das amostras de VOC geradas durante a extrusão do PPcCE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.....	122
Figura 4.44 Curvas de volume de eluição das amostras de poliestireno antes e após extrusão a diferentes temperaturas.....	123
Figura 4.45 Curvas de MMD dos poliestirenos antes e após extrusão a diferentes temperaturas. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.....	123
Figura 4.46 Curvas da CSDF calculadas para as curvas de MMD mostradas na Fig. 4.45. a) PS-N1921, b) PS-2380 e c) PS-N168.....	126
Figura 4 47 Distribuições numéricas de grau de polimerização. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.....	127
Figura 4.48 Distribuição do número de cisões de cadeia dos poliestirenos após extrusão a diferentes temperaturas. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.....	128
Figura 4.49 Curvas da DLDF calculadas em função da massa molar inicial. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.....	129
Figura 4.50 Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão dos poliestirenos à temperatura de 260°C.....	130
Figura 4.51 Curvas de MMD dos VOC gerados durante a extrusão à temperatura de 260°C. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.....	131
Figura 4.52 Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-N1921 a diferentes temperaturas.....	132

Figura 4.53 Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-N2380 a diferentes temperaturas.....	133
Figura 4.54 Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-168N a diferentes temperaturas.....	133
Figura 4.55 Fração do número de cisões de cadeia do HDPE, PP e PS em função da temperatura de extrusão.....	134
Figura 4.56 Grau de polimerização crítico do HDPE, PP e PS em função da temperatura de extrusão.....	135
Figura 4.57 Correlação linear entre o grau de polimerização crítico e o grau de polimerização ponderal médio.....	136

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### **Símbolos**

- $x$  : Grau de polimerização  
 $\bar{x}_n$  : Grau de polimerização numérico médio  
 $\bar{x}_w$  : Grau de polimerização ponderal médio  
 $\bar{x}_z$  : Grau de polimerização - z médio  
 $x_c$  : Grau de polimerização crítico  
 $\bar{M}_n$  : Massa molar numérica média  
 $M$  : Massa molar  
 $\bar{M}_w$  : Massa molar ponderal média  
 $\bar{M}_z$  : Massa molar - z média  
 $M_c$  : Massa molar crítica  
 $\bar{M}_{n(0)}$  : Massa molar numérica média da amostra virgem (referência)  
 $\bar{M}_{n(D)}$  : Massa molar numérica média da amostra após ter sofrido degradação.  
 $n_s$  : número médio de cisões de cadeia  
 $f_s$  : fração de cadeias clivadas  
 $\eta$  : Viscosidade  
 $\dot{\gamma}$  : Taxa de cisalhamento

### **Abreviaturas**

- PP : Polipropileno.  
 PS : Poliestireno  
 HDPE : Polietileno de alta densidade.  
 PEAD : Polietileno de alta densidade.  
 PPh : Polipropileno homopolímero.  
 PPc : Polipropileno copolímero.  
 PPhSE: Polipropileno homopolímero sem estabilização.  
 PPhCE: Polipropileno homopolímero com estabilização.

PPcSE: Polipropileno copolímero sem estabilização.

PPcCE: Polipropileno copolímero com estabilização.

DTR : Distribuição de tempo de residência.

FDRT : Função de Distribuição de tempo de residência

SEC : Cromatografia de exclusão por tamanho.

MMD : Distribuição de massa molar.

MWD : Distribuição de peso molecular.

FTIR : Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

ATR : Refletância total atenuada.

IR : Infravermelho

TCB : 1, 2, 4 Triclorobenzeno

THF : Tetrahidrofurano.

DMF : Dimetil formamida.

EMR : Extrusora mono rosca.

EDR : Extrusora dupla rosca.

CSDF : Função de Distribuição de cisão de cadeia

DLDF : Função de Distribuição do Nível de Degradação.

GC/MS: Cromatografia Gasosa e Espectrometria de massa.

GC : Cromatografia Gasosa.

TG : Análise Termogravimétrica

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são formados por moléculas de alta massa molar. As propriedades destes materiais são relacionadas à sua estrutura química, distribuição de massa molar e as interações intra e intermoleculares. Existe uma grande variedade de materiais poliméricos, no entanto, cinco termoplásticos (PP, PE, PS, PVC, PET) são os mais utilizados a nível mundial. Na indústria de transformação destes termoplásticos o processo de extrusão é de muita importância e por isso a necessidade de entender os processos físicos e químicos que ocorrem durante o processamento para evitar a degradação e alteração das propriedades finais.

A degradação dos polímeros durante o processo de extrusão pode afetar a qualidade e a produtividade destes materiais. Os mecanismos de degradação que ocorrem durante a extrusão são complexos e, normalmente, envolvem mais de um agente atuante, por exemplo, a degradação pode ser termo-oxidativa, termomecânica, entre outras. Durante o processo de extrusão compostos orgânicos voláteis (VOC) podem ser gerados devido à degradação do polímero e/ou os aditivos adicionados ao material. A intensidade da degradação nos polímeros depende essencialmente das características físico-químicas do material e da influência dos agentes externos. As características físico-químicas envolvem o tipo de estrutura química (olefínica, estirenica, etc.) e estado físico (sólido ou fundido). Os agentes externos são variados como a temperatura (degradação térmica), cisalhamento (degradação mecânica), agentes químicos (oxigênio, estabilizantes, etc.), entre outros.

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) é uma técnica que permite obter a distribuição de massa molar (MMD) dos materiais poliméricos e conseqüentemente calcular as massas molares médias [1]. A degradação pode alterar significativamente a massa molar das cadeias poliméricas que forma o polímero, portanto se torna importante estudar os mecanismos de degradação termomecânica gerados durante a extrusão dos polímeros por meio das mudanças nas curvas de MMD. Na literatura dos anos 70 [2,3] algumas equações foram propostas, como a relação entre as massas molares

numéricas médias ( $\overline{M}_n$ ) antes e após degradação, para determinar um índice que expresse o número médio de cisões de cadeia. Na literatura dos anos 90 [4-8] outras equações foram propostas e utilizaram massas molares médias de ordem superior para calcular um número médio de cisões de cadeia e/ou ligações cruzadas. No entanto, a utilização das massas molares médias de ordem superior na quantificação do número médio de cisões de cadeia e/ou ligações cruzadas devem ser evitadas e ter em mente o significado físico e a derivação das massas molares médias de ordem superior. Nesse sentido, salientamos que o único valor médio que permite calcular o número médio de cisões de cadeia (ou ligações cruzadas) é a  $\overline{M}_n$ , devido a que esta média é relacionada de forma inversamente proporcional ao número total de moléculas. Esta relação não é possível ser obtida para outras massas molares médias de ordem superior.

Outro item de muita importância nos processos de degradação de polímeros é a massa molar crítica ( $M_c$ ) acima da qual o mecanismo de cisão de cadeia se torna predominante. A presença da  $M_c$  é comentada na teoria de Bueche [9], mas não foi amplamente elucidada. A equação de Baramboim referêcia na literatura [10] permite calcular  $M_c$  de forma simples, a partir de uma relação entre as energias de ligação principal e a intermolecular e suas respectivas distâncias interatômica e intermolecular. O cálculo da massa molar crítica em um processo de degradação termomecânica durante a extrusão pode ser complexo devido à influência de vários fatores. Nesse sentido, observamos a necessidade de quantificar o valor da massa molar crítica ( $M_c$ ) a partir dos deslocamentos das curvas de MMD e não simplesmente desde valores médios de massa molar.

Neste trabalho estudamos a degradação termomecânica e a geração de compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão do HDPE, PP e PS. Os processos de cisão de cadeia e/ou ramificação (ligações cruzadas) ocorridos, durante a extrusão dos polímeros, foram analisados por meio de uma nova metodologia desenvolvida neste trabalho é chamada por nos da Função de Distribuição do Nível de Degradação (DLDF). Esta metodologia



permite quantificar o número de cisões de cadeia para cada massa molar que compõe a curva MMD e o valor da  $M_c$  acima da qual a mecanismo de cisão de cadeia se torna predominante.

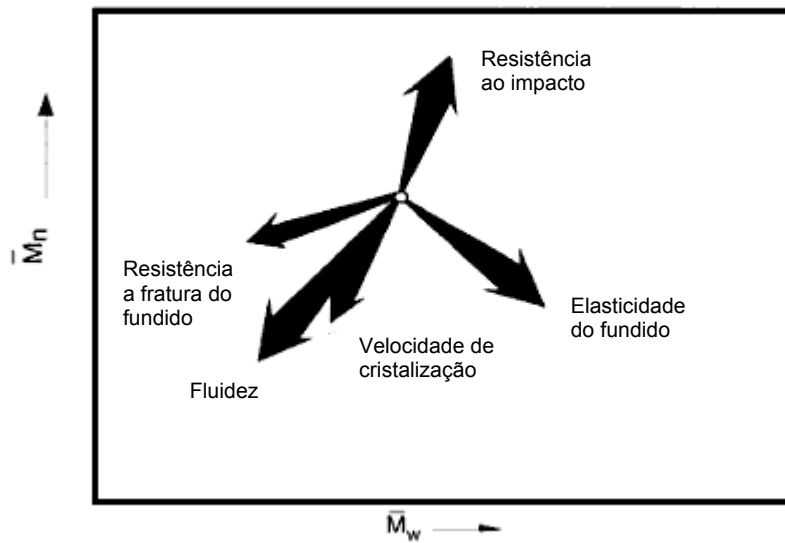


## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Distribuição de massa molar (MMD)

As macromoléculas poliméricas são formadas pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos (unidades constitucionais) ligados uns aos outros [12]. Estas pequenas unidades constitucionais, quando formam as macromoléculas poliméricas, são chamadas de monômeros e a reação química pela qual elas se combinam se denomina polimerização [13]. Durante a polimerização de polímeros vinílicos, as unidades monoméricas reagem com os centros reativos para formar longas cadeias poliméricas. Os centros reativos podem ser formados instantaneamente, no início da polimerização ou durante o transcurso deste processo. As reações de transferência e terminação alteram o número total de moléculas poliméricas. No final deste processo se formam moléculas com diferentes tamanhos moleculares constituindo uma distribuição [14], sendo esta chamada de distribuição de massa molar (MMD) ou mais comumente de distribuição de peso molecular (MWD), que é uma função discreta devido a que as moléculas poliméricas são formadas por quantidades inteiras de unidades monoméricas.

O peso molecular (ou massa molar) é de suprema importância na síntese e aplicação dos materiais poliméricos. As propriedades dos polímeros mostram uma dependência significativa com a massa molar, na Fig. 2.1 podemos observar a influencia das massas molares médias nas propriedades dos polímeros termoplásticos [11]. A massa molecular relativa (peso molecular) é definida como a razão entre a massa média por unidade de fórmula da substancia e  $1/12$  da massa de um átomo de nuclídeo  $^{12}\text{C}$  [12]. O peso molecular é expresso por um número e não se deve associar-lhe alguma unidade. O uso de *Dalton* como unidade de peso molecular, idêntico à unidade de massa atômica, não é recomendado [12]. Atualmente, o termo de massa molar é mais recomendado e é definida como a massa dividida pela quantidade de substancia e expressa em unidades de g/mol [13].



**Figura 2.1** Influência das massas molares médias ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ) nas propriedades de polímeros termoplásticos [11].

A distribuição de massa molar representa uma combinação particular de moléculas de diversos tamanhos que formam um polímero e é definida como a dependência da densidade da distribuição das macromoléculas [15]. Uma função matemática pode ser discreta ou contínua e podem ser utilizadas para simular as curvas de MMD. As distribuições de massa molar dos polímeros são funções discretas, mas é conveniente vê-las como contínuas ou usar funções de distribuição que são inerentemente contínuas. As funções de distribuição podem ser integrais (ou cumulativas) ou alternativamente elas podem ser funções de distribuição diferenciais (funções de densidade de probabilidade), ou seja, pode se determinar uma proporção da população para qualquer intervalo que conforma a distribuição [12].

Se definirmos a função  $f(x)$  como uma distribuição formada por macromoléculas com diferentes tamanhos. A normalização desta função requer que a soma de todos os valores seja igual à unidade se for discreta, se contínua a integral em todo o intervalo deve ser igual à unidade (Eq. 2.0). Para uma distribuição integral (ou cumulativa) o valor da função no limite superior da variável dever ser igual à unidade [12].

$$\sum f(x) = 1 \quad \text{ou} \quad \int f(x) dx = 1 \quad (2.0)$$

A fração em peso de moléculas com tamanho igual a  $x$  pode ser calculada pela Eq. 2.1.

$$w(x) = \frac{xf(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} xf(x)} \quad \text{ou} \quad w(x) dx = \frac{x f(x) dx}{\int x f(x) dx} \quad (2.1)$$

Os momentos de uma função de densidade de distribuição podem ser calculados através da Eq. 2.2. Nas distribuições normalizadas, área sob a curva igual à unidade, o momento zero ( $i=0$ ) é conseqüentemente também igual à unidade [14]. Em caso da distribuição não ser normalizada a média aritmética pode ser calculada pela razão entre o primeiro momento e o momento zero [16]. No caso de ser uma função normalizada o valor médio (Eq. 2.3) sempre é numericamente igual ao primeiro momento da distribuição ( $i=1$ ). Outro parâmetro importante é a variância da distribuição e ela pode ser calculada através da Eq. 2.4.

$$\mu_i = \sum_x x^i f(x) \quad \text{ou} \quad \mu_i = \int x^i f(x) dx \quad (2.2)$$

$$u_1 = \sum_x xf(x) \quad \text{ou} \quad u_1 = \int xf(x) dx \quad (2.3)$$

$$\sigma^2 = u_2 - u_1^2 = \sum_x (x - u_1)^2 f(x) \quad \text{ou} \quad \sigma^2 = u_2 - u_1^2 = \int (x - u_1)^2 f(x) dx \quad (2.4)$$

Sendo  $\mu_i$  é o enésimo momento de uma distribuição,  $\mu_1$  é o primeiro momento da distribuição,  $\sigma^2$  é a variância e  $x$  o grau de polimerização.

De forma geral os diferentes valores médios são calculados pela razão entre momentos sucessivos de uma distribuição [16], portanto os graus de polimerização médios (ou massas molares médias) de uma distribuição podem ser calculados através Eq. 2.5 O grau de polimerização numérico médio ( $\bar{x}_1$ ), denotado comumente por  $\bar{x}_n$ , pode ser calculado pela razão entre o primeiro momento e o momento zero (Eq. 2.6). O grau de polimerização ponderal médio ( $\bar{x}_2$ ) denotado comumente por  $\bar{x}_w$  pode ser calculado pela razão entre o segundo e o primeiro momento (Eq. 2.7). Desta mesma forma outros valores médios podem ser calculados, ou seja, por meio das relações entre momentos de ordem superior.

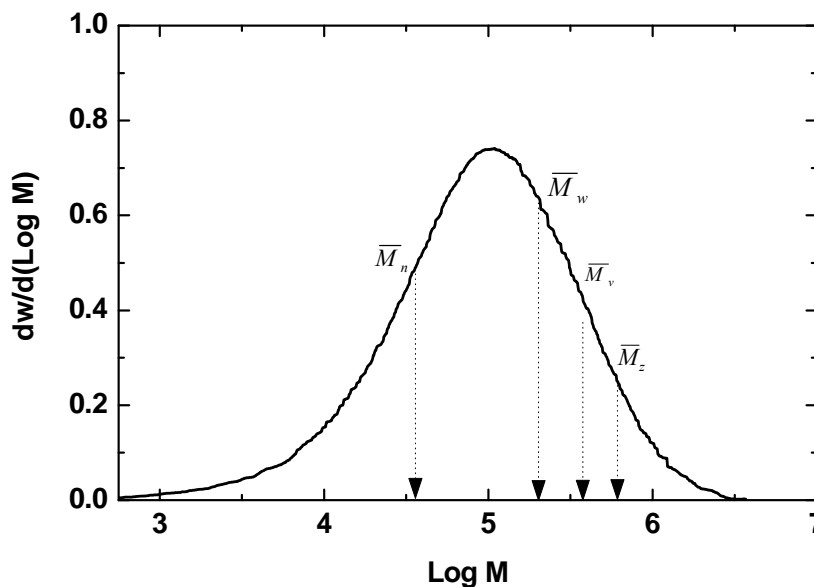
$$\bar{x}_i = \frac{u_i}{u_{i-1}} \quad \text{ou} \quad \bar{x}_i = \frac{\sum_x x^i f(x)}{\sum_x x^{i-1} f(x)} \quad \text{ou} \quad \bar{x}_i = \frac{\int x^i f(x) dx}{\int x^{i-1} f(x) dx} \quad (2.5)$$

$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x f(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} f(x)} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} [w(x)/x]} \quad (2.6)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x^2 f(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} x f(x)} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x w(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} w(x)} \quad (2.7)$$

Através da Eq. 2.6 podemos ver que a massa molar numérica média de um polímero é meramente a relação entre o peso total e o número total de moléculas poliméricas. O grau de polimerização ponderal médio é sempre maior que o grau de polimerização numérico médio devido a que as espécies de maior tamanho são tomadas mais em conta ( $x^2$  vs.  $x$ ). Os graus de polimerização médios Z e Z+1 podem ser calculados através da Eq. 2.5 quando  $i=3$  e  $i=4$ , respectivamente. Na Fig. 2.2 mostramos uma

distribuição de massa molar típica de polímeros termoplásticos onde pose ser observadas as principais massas molares médias e polidispersões.



**Figura 2.2** Curva típica de distribuição de massa molar (MMD) de polímeros termoplásticos.

Segundo Peebles a Eq. 2.8 permite determinar a variância de uma distribuição de massa molar e conclui que a largura de uma distribuição sempre se incrementa com o aumento da  $\bar{x}_n$ , menos para distribuições monodispersas ( $\bar{x}_w/\bar{x}_n=1$ ). Por este motivo, costuma-se medir a largura da distribuição de massa molar pela razão de dispersão (nonuniformity coefficient),  $\bar{x}_w/\bar{x}_n$  [14] sendo esta relação mais comumente conhecida como polidispersão.

$$\sigma^2 = \bar{x}_w \bar{x}_n - \bar{x}_n^2 \quad \text{ou} \quad \sigma^2 = \bar{x}_n^2 \left( \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} - 1 \right) \quad (2.8)$$

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  de um polímero pode ser relacionada com o grau de polimerização viscosimétrico médio ( $\bar{x}_v$ ) através da Eq. 2.9, sendo o valor de  $K$  uma constante.

$$[n] = K \cdot \bar{x}_v^a \quad (2.9)$$

O valor  $\bar{x}_v$  pode ser relacionado à função de distribuição através da Eq. 2.10, sendo o valor de  $a$  uma constante.

$$\bar{x}_v = \left[ \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x^{1+a} f(x)}{\sum_{x=1}^{\infty} x f(x)} \right]^{1/a} \quad (2.10)$$

### 2.1.1 Funções matemáticas utilizadas para simular uma MMD

Existem na literatura várias funções matemáticas que podem ser utilizadas para simular as curvas de distribuição de massa molar dos materiais poliméricos. As distribuições mais freqüentemente utilizadas na estatística: são a Binomial, Poisson e Gaussiana. Todas estas são relevantes para simular curvas de MMD de polímeros [17]. Outras distribuições também são utilizadas na área de polímeros como são a Exponencial, distribuição Delta e Retangular, sendo as duas ultimas casos especiais da distribuição Gamma. [18, 19].

Uma distribuição de massa molar nem sempre consegue ser simulada por uma função matemática de uma só variável como é o caso da distribuição mais provável de Schulz – Flory. Existem outras funções matemáticas com mais parâmetros que permitem simular de forma mais acurada as curvas de distribuição de massa molar. Várias das funções utilizadas para representar MMD são casos especiais de duas distribuições generalizadas: a Distribuição Exponencial Generalizada e a Distribuição Logarítmica–Normal [20]. As distribuições de Schulz–Zimm, Aleatória, Uniforme e a de Tung são casos especiais da Distribuição Exponencial Generalizada. As distribuições de Wesslau e de Lansing-Kraemer são também casos especiais da Distribuição Logarítmica-normal [20].



### 2.1.2 Distribuição Gaussiana [17]

A distribuição Gaussiana também chamada de distribuição Normal ou distribuição de Erro Normal é uma função contínua e esta função matemática é controlada por dois parâmetros como são o desvio padrão e o valor no pico.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.11)$$

Sendo  $x$  uma variável (massa molar ou grau de polimerização),  $\sigma$  o desvio padrão,  $m$  o valor central ou no pico e  $\sigma^2$  é a variância.

### 2.1.3 Função de distribuição exponencial generalizada [20].

A distribuição exponencial generalizada (Eq. 2.12) é uma função  $m(x,0)$  que representa uma distribuição contendo  $x$  unidades estruturais e o segundo índice é utilizado para designar a intensidade ou nível de degradação; um índice de zero  $[m(x,0)]$  refere-se à de um polímero não degradado.

$$m(x, 0) = \frac{m \cdot a^{(k+1)/m} \cdot x^{k-1} \cdot e^{-ax^m}}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \quad (2.12)$$

De acordo com os parâmetros de  $m$ ,  $k$  e  $a$ , distribuições mais específicas podem ser obtidas. Os valores destes parâmetros se encontram na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** Funções de distribuição definidas através dos parâmetros  $m$ ,  $k$  e  $a$  na distribuição de exponencial generalizada.

Schulz – Zimm	Aleatória	Uniforme	Tung
$m = 1$	$m = 1$	$m = 1$	$m = \sigma$
$k = \sigma$	$k = \sigma = 1$	$k = \sigma \rightarrow \infty$	$k = \sigma - 1$
$a = \sigma / \bar{x}_n$	$a = 1 / \bar{x}_n$	$a \rightarrow \infty$	$a = 1 / (x_{n_0})^\sigma$ $x_{n_0} = \bar{x}_n \Gamma(1 - 1/\sigma)$

#### Distribuição de Schultz – Zimm:

A distribuição de Schultz - Zimm é uma das distribuições mais importantes para simular curvas de MMD e é expressa por meio da Eq. (2.13).

$$m(x,0) = \frac{\sigma^\sigma}{\bar{x}_n \cdot x \cdot \Gamma(\sigma)} \left( \frac{x}{\bar{x}_n} \right)^\sigma \cdot \exp\left( \frac{-\sigma \cdot x}{\bar{x}_n} \right) \quad (2.13)$$

Sendo  $m(x,0)$  a fração de moléculas contendo  $x$  unidades estruturais e  $\sigma$  o parâmetro que caracteriza a largura da distribuição:

$$\sigma = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w - \bar{M}_n}$$

Sendo  $\bar{x}_n$  o grau de polimerização numérico médio,  $\bar{M}_n$  a massa molar numérica média,  $\bar{M}_w$  massa molar ponderal média e  $\Gamma(\sigma)$  a função Gamma.

### Distribuição Aleatória:

Esta distribuição é normalmente utilizada para representar polímeros obtidos por polimerizações por condensação. A distribuição aleatória  $m(x,0)$  é expressa por meio da Eq. 2.14 (ver Tabela 2.1).

$$m(x,0) = \frac{1}{\bar{x}_n^2} \cdot \exp\left(-\frac{x}{\bar{x}_n}\right) \quad (2.14)$$

O critério para verificar esta distribuição é através da polidispersão de primeira e segunda ordem.

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 \quad \text{e} \quad \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} = 1,5$$

### Distribuição Uniforme:

Esta distribuição é um caso ideal onde todas as macromoléculas têm o mesmo tamanho e as massas molares médias são iguais ( $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ ) e  $\sigma \rightarrow \infty$ . Distribuições deste tipo podem ser obtidas por polimerização aniônica.

$$m(x,0) = 1/x \delta(x - \bar{x}_n) \quad (2.15)$$

Sendo  $\delta$  a função de Dirac definida por:

$$\delta(y) = 0 \text{ para } y \neq 0$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(y) dy = 1$$

**Distribuição de Tung:**

A distribuição de Tung pode ser expressa por meio da Eq. 2.16:

$$m(x,0) = \frac{\sigma \cdot x^{\sigma-2}}{x_{n_0}^\sigma} \exp\left[\left(\frac{-x}{x_{n_0}}\right)^\sigma\right] \quad (2.16)$$

Sendo o parâmetro  $x_{n_0}$  é igual a:

$$x_{n_0} = \bar{x}_n \Gamma\left(\frac{\sigma-1}{\sigma}\right)$$

Esta distribuição é aplicada para distribuições de massa molar estreita.

$$\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 2\right)$$

Sendo  $\sigma$  definido por

$$\left(\sigma = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w - \bar{M}_n}\right)$$

**2.1.4 Função de distribuição Logarítmica Normal [20].**

Esta função é definida por três parâmetros (Eq. 2.17), do mesmo modo que a função de distribuição exponencial generalizada:

$$m(x,0) = \frac{N^{-1} \cdot x^{n-1}}{\beta \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{x}{\bar{x}_m}\right)^2\right] \quad (2.17)$$

Sendo os valores de  $\bar{x}_m$  e  $N$  expressas pelas seguintes equações:

$$\bar{x}_n = \bar{x}_m \exp\left[(2n+1)\frac{\beta^2}{4}\right]$$

$$N = \bar{x}_m^{n+1} \exp\left[(n+1)^2 \frac{\beta^2}{4}\right]$$

As distribuições Lansing – Kraemer e de Wesslau são obtidas se  $n = 0$  e  $n = 1$ , respectivamente. O parâmetro  $\beta$  define a largura da distribuição de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp\left(\frac{\beta^2}{2}\right)$$

Sendo  $\bar{x}_n$  e  $\bar{x}_w$  o grau de polimerização numérico médio e ponderal médio, respectivamente.  $\bar{x}_m$  é o valor médio da distribuição definido como:

$$\bar{x}_m = (\bar{x}_n \cdot \bar{x}_w)^{1/2}$$

Outras formas de escrever as funções de distribuição podem ser facilmente obtidas a partir da transformação de  $m(x,0)$ . A fração em número pode ser escrita como  $n(x,0)$ , a qual indica o número de moléculas contendo  $x$  unidades estruturais e, a fração em massa pode ser escrita como  $w(x,0)$ . Estas se relacionam entre si por:

$$n(x,0) = N \cdot m(x,0)$$

$$w(x,0) = x \cdot m(x,0)$$

Sendo  $N$  o número total de macromoléculas e a integral da área sob a curva igual à unidade.

$$\int_0^{\infty} x m(x,0) dp = 1$$

### 2.1.5 Modalidade da distribuição de massa molar [21]

A modalidade e forma de uma distribuição de massa molar podem ser diferentes quando descritas graficamente na escala linear ou logarítmica. Friedman [21] utilizando uma distribuição de Schulz-Flory observou que uma curva bimodal na escala logarítmica a sua equivalente na escala linear apresentava uma cauda bem longa e não era mais bimodal. As diferenças na modalidade aparecem devido à forma de como fazer os gráficos e também ao significado físico da intensidade correspondente a cada massa molar. Se  $y = \log(x)$  e consideremos um polímero com distribuição de massa molar igual a  $w(x)$  e assumirmos que a função de densidade de probabilidade dentro de um dado intervalo desta distribuição representa a fração do material dentro desse intervalo. Então, fisicamente isto significa que a fração do material com grau de polimerização entre  $a$  e  $b$  pode ser expresso através da Eq. 2.18.

$$\int_a^b w(x)dx = \int_{\log a}^{\log b} W(10^y, 0)10^y \ln(10)dy \quad (2.18)$$

A Eq. 2.18 também pode ser expressa na forma logarítmica de  $\log(x)$ , assim a integral do lado direito é a distribuição em  $\log(x)$  é igual à Eq. 2.19:

$$w(\log x) = x.w(x).\ln(10) \quad (2.19)$$

## 2.2 Degradação

Segundo Reich e Stivala [3] a degradação de polímeros pode ser algum tipo de modificação na cadeia polimérica que envolve cisão da cadeia principal e/ou grupos laterais. Estas modificações são freqüentemente de natureza química e conseqüentemente, isto pode levar a uma redução da massa molar, reticulação (e/ou ligações cruzadas) e ciclização.

A degradação nos polímeros pode acontecer em qualquer fase de seu tempo de vida, por exemplo, na síntese, no processamento ou durante e após seu uso. Durante a síntese podem surgir defeitos estruturais ou simplesmente a presença de contaminantes pode iniciar o processo de degradação. Durante o processamento o polímero é submetido a condições termo-oxidativas e cisalhantes que podem degradar o polímero e modificar suas propriedades [10]. Portanto, a degradação tem uma grande importância no tempo de vida útil de cada polímero [18]. O envelhecimento nos polímeros é a degradação associada às mudanças ocasionadas por longos tempos de exposição ao médio ambiente [22].

Os fatores que influenciam a intensidade da degradação são relacionados à ligação primária, ligações lábeis, presença de comonômeros, aditivos, taticidade (no caso do polipropileno), tensões internas geradas durante o processamento, entre outras [10].

A degradação nos polímeros, segundo o agente externo atuante são classificadas como térmica, química, termomecânica, termo-oxidativa, por radiação, entre outras. A complexidade dos processos químicos na degradação e estabilização de polímeros esta relacionada à grande variedade de espécies ativas, como radicais, íons, moléculas instáveis e aos mecanismos responsáveis destes processos [15]. Os mecanismos radicalares têm uma grande importância na degradação térmica, oxidativa, fotoquímica, mecano-química, processo induzidos por descarga elétrica e por radiação. Os mecanismos iônicos têm um papel importante em meios ácidos e alcalinos [15].

### **2.2.1 Degradação dos polímeros durante a extrusão**

A degradação durante a extrusão de polímeros ocorre por combinação da degradação térmica, mecânica e oxidativa [23]. As reações que causam a modificação do polímero durante a extrusão são relevantes às condições em que ocorrem, ou seja, altas temperaturas e cisalhamento atuam como

iniciadores das reações de degradação. Os fatores determinantes da degradação durante a extrusão são:

- Distribuição de tempo de residência (DTR)
- Perfil de temperatura.
- Cisalhamento e distribuição de taxa de cisalhamento.
- Presença de agentes químicos (oxigênio, água)
- Presença de antioxidantes e outros estabilizantes.

Os três primeiros fatores são fortemente influenciados pela geometria do equipamento e os parâmetros de processamento [23]. A temperatura do material ao longo da extrusora pode ser afetada pela taxa de deformação e isso pode acontecer na região do canal da rosca e no espaço entre filete e o barril. A variação da temperatura do polímero fundido no canal da rosca é relativamente pequena e próxima à temperatura do barril, devido ao fato de ter baixas taxas de cisalhamento e aquecimento viscoso. No espaço entre o barril e o filete a situação é diferente, nesta região o polímero é exposto a altas taxas de deformação, tanto cisalhante como alongacional. O incremento da temperatura nesta região aumenta a probabilidade da cisão de cadeia.

### **2.2.1.1 Degradação mecânica nos polímeros**

Segundo Kelen [10] a degradação mecânica de polímeros no estado sólido, de forma geral, inclui todo tipo de indução mecânica e colapso do material. Portanto, deformações irreversíveis, fibrilamento, fissuramento, fratura, e fadiga de polímeros sob cargas dinâmicas ou estáticas são processos que levam a redução das propriedades mecânicas.

Segundo Rauwendaal [23] a degradação mecânica dos polímeros pode ocorrer no estado sólido, fundido ou em solução e refere-se à cisão de cadeia ocasionada por qualquer tipo de tensão mecânica. Essa tensão pode ser por cisalhamento, alongacional ou por combinação destas. Rauwendaal [23] faz



referência aos estudos de Kauzmann e Eyring (1940) e Frenkel (1944) indicando que foram as primeiras teorias desenvolvidas para descrever a degradação mecânica de polímeros. As teorias assumem que quando cadeias poliméricas lineares são esticadas sob cisalhamento, na mesma direção da tensão, estas tendem a concentrar a tensão principalmente na parte média e sofrer cisão de cadeia.

Bueche [24] desenvolveu um modelo para explicar a degradação de polímeros sob cisalhamento. O modelo é aplicado somente no estado líquido ou viscoso e não têm em consideração os efeitos das reações químicas após a cisão da cadeia. O modelo aponta que os emaranhamentos têm uma grande importância no processo de cisão de cadeia indicando que as tensões se concentrem principalmente na parte média das moléculas. O aumento da temperatura diminui a intensidade da degradação mecânica devido à diminuição da viscosidade e conseqüentemente à redução das tensões de deformação. A cisão de cadeia varia em função da viscosidade do fundido, taxa de cisalhamento e massa molar. As cadeias poliméricas acima de um valor de massa molar crítico quando submetidos a um processo de cisão de cadeia geram moléculas com menor massa molar que se somam as já existentes.

Na degradação mecânica de polímeros, no estado não sólido, existe um valor de massa molar crítico ( $M_c$ ) acima do qual o polímero tende a sofrer um maior número de cisão de cadeia sob certas condições, por exemplo, taxa de cisalhamento e viscosidade [15]. Kelen [10] aponta que moléculas poliméricas abaixo da  $M_c$  são assumidas como estáveis e que cadeias mais longas com um maior número de ligações apresentam maior probabilidade à cisão de cadeia. Portanto, se aponta que este pode ser o verdadeiro processo de cisão aleatória das cadeias poliméricas.

A equação de Baramboin, descrita na referência [10], permite calcular a massa molar crítica segundo Eq. 2.20.

$$M_c = \frac{ES_2}{qS_1} m \quad (2.20)$$

Sendo  $m$  a massa molar da unidade monomérica,  $E$  é a energia da ligação principal,  $q$  é a energia de atração intermolecular.  $S_1$  e  $S_2$  são as distâncias interatômica e intermolecular, respectivamente.

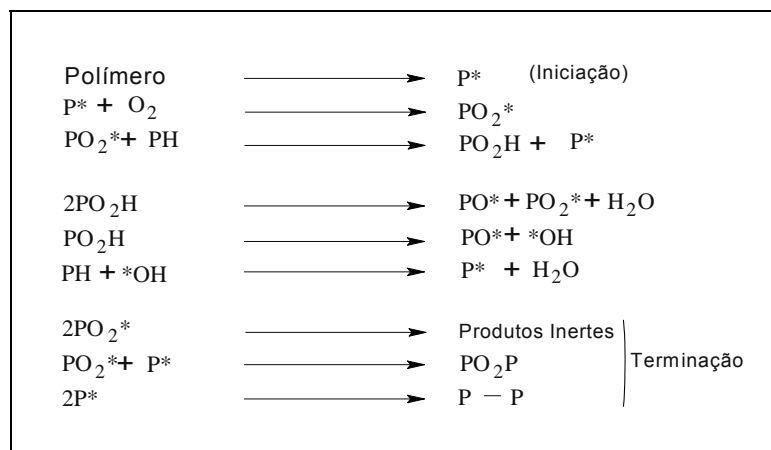
### 2.2.1.2 Degradação oxidativa nos polímeros

Na presença de oxigênio os polímeros podem reagir quimicamente abaixo de sua temperatura de fusão e ocasionar um processo de cisão de cadeia [25]. A degradação oxidativa nos polímeros é um mecanismo de reação via radical livres [18]. As reações podem ser iniciadas termicamente, e pequenas quantidades de peróxidos, compostos oxigenados e impurezas incorporadas no polímero podem causar efeitos significativos na taxa de iniciação da oxidação [26]. No processo de oxidação a massa molar decresce e a descoloração pode ser apreciada [10].

A degradação oxidativa nos polímeros, via radicais livres, envolve basicamente três etapas que são iniciação, propagação e terminação. Estas reações podem ser apreciadas no esquema apresentado na Fig. 2.5.

A degradação começa com a formação de radicais livres que têm uma alta afinidade para reagir com o oxigênio e formar radicais peroxi instáveis. Os radicais peroxi formados abstraem hidrogênio de outras cadeias, produzindo hidroperóxidos instáveis e assim se formam mais radicais que iniciarão o processo novamente [10, 26].

A degradação oxidativa geralmente é combatida com a incorporação de aditivos antioxidantes [28]. O propósito destes é reagir com os radicais ou prevenir a iniciação radicalar em todas as etapas do ciclo de vida do polímero.



**Figura 2.3** Esquema ilustrativo do mecanismo na degradação oxidativa de polímeros [27].

### 2.2.1.3 Degradação térmica nos polímeros

O efeito da temperatura, mesmo na ausência de oxigênio, pode ocasionar ruptura das ligações químicas devido à adição de energia térmica superior às energias de ligação intramoleculares [29, 30]. A estabilidade térmica é uma característica que depende da natureza dos grupos químicos presentes que definem a energia de dissociação de cada tipo de polímero. A degradação térmica de polímeros pode seguir três mecanismos como a eliminação de grupos laterais, cisão aleatória e despolimerização [31].

A degradação térmica envolve um *processo de iniciação* que pode ser por cisão de cadeia do tipo aleatório ou nos terminais de cadeia [3]. A iniciação pode ser seguida pela propagação na qual fragmentos monoméricos se separam gradativamente ao longo da cadeia, ou seja, pode ocorrer um processo inverso à polimerização chamado de despolimerização “unzipping”. Podemos indicar também que quando o número de cisões de cadeia é baixo após o processo de iniciação esta é seguida por uma rápida propagação e a massa molar não varia com a taxa de conversão. Porém, quando o número de cisões de cadeia é elevado então a massa molar decresce com a taxa de conversão. Após estas reações segue a etapa de desproporcionamento, a qual

é considerada como um processo de transferência na qual envolve reações intra e intermoleculares [3].

Se a reação de transferência intramolecular é restrita a posições terminais da cadeia esta tende à despolimerização. No entanto, se a reação de transferência ocorre aleatoriamente ao longo da cadeia, então a cinética da degradação tende a ser aleatória. A degradação aleatória poderia também ser favorecida pela transferência intermolecular. Quando a reação de propagação é predominante durante a degradação, a massa molar tem uma tendência a se manter, resultando na formação de monômeros e a taxa de conversão decresce durante a reação. Por outro lado, quando os efeitos de transferência são dominantes, a massa molar decresce rapidamente, e se produz formação de produtos voláteis contendo fragmentos de cadeias. A etapa de terminação pode ocorrer por mecanismos unimoleculares ou bimoleculares [3].

A eliminação de grupos laterais segue geralmente duas etapas. Por exemplo, a primeira etapa na degradação térmica do PVC é a eliminação dos grupos laterais para formar cloreto de hidrogênio e conseqüentemente formação de macromoléculas poliênicas que podem reagir e formar moléculas aromáticas, tipicamente benzeno, tolueno e naptaleno [31].

### **2.2.2 Degradação do polipropileno**

O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino produzido por polimerização de monômeros de propileno [32]. Os catalisadores tipo Ziegler-Natta e Metallocenicos são altamente estéreoespecíficos, ou seja, controlam a posição do grupo metil durante o crescimento da cadeia polimérica na polimerização do polipropileno [33]. A mais significativa influencia do grupo metil é a taticidade, a configuração isotática é a forma mais regular, ou seja, os grupos metil são dispostos no mesmo lado da molécula polimérica. Polipropilenos comerciais usualmente apresentam valore entre 90-95% de isotaticidade [34] e apresentam uma massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w$ ) na faixa de 220 a 700 kg/mol. Os índices de fluidez (MFR) do PP podem variar na

faixa de 0,3 a 1.000 g/10min [33]. O PP apresenta uma densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão em torno de 165°C [35]. Devido a sua facilidade de processamento e propriedades é utilizado em varias aplicações de grande importância comercial, como por exemplo, na indústria automobilística, têxtil e de embalagens, entre outras [36]. No entanto, o polipropileno mostra algumas limitações como baixa tenacidade a baixas temperaturas. Para resolver este problema são amplamente utilizados copolímero de propileno/etileno tanto aleatórios como em bloco [35].

A versatilidade de processos de copolimerização tornou possível a produção de copolímeros e blendas, in situ, permitindo obterem-se materiais com diferentes conteúdos de comonômero. Os principais motivos para se fazer copolímeros aleatórios foram para melhorar as propriedades ópticas e diminuir a temperatura de fusão [36].

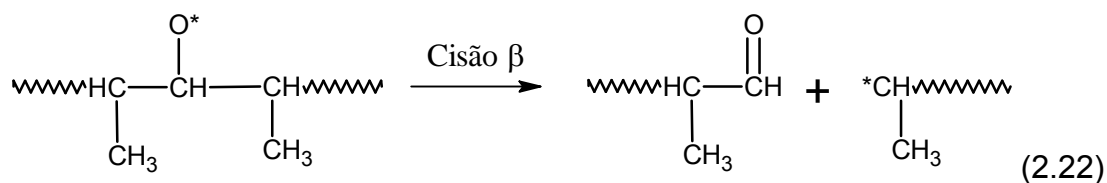
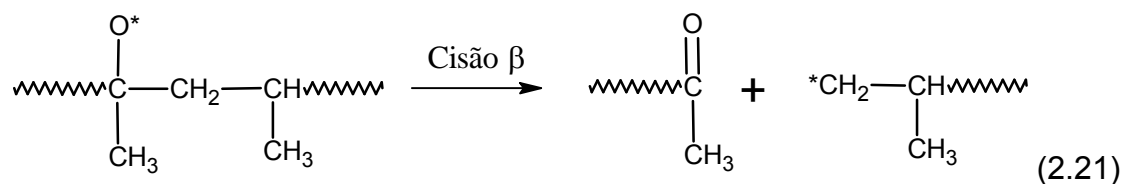
Durante o processamento do polipropileno os fatores como a temperatura e cisalhamento podem levar à formação de macrorradicais via homólisis de ligações carbono - hidrogênio e carbono- carbono. A interação de oxigênio molecular com o polímero ou resíduos catalíticos podem contribuir a formação de radicais livres. Portanto, em qualquer estagio e na presença de oxigênio estes radicais reagem formando hidroperóxidos. Estes grupos são sensíveis ao calor e também à ação combinada de metais de transição e calor [27].

As mudanças químicas ocasionadas pela oxidação térmica do PP consistem principalmente na formação de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres,  $\gamma$ -lactonas, produtos voláteis e principalmente água [27]. As mudanças físicas resultantes da oxidação térmica do PP são essencialmente consequência da cisão das cadeias que levam a uma redução da massa molar e mudanças graduais nas propriedades mecânicas.

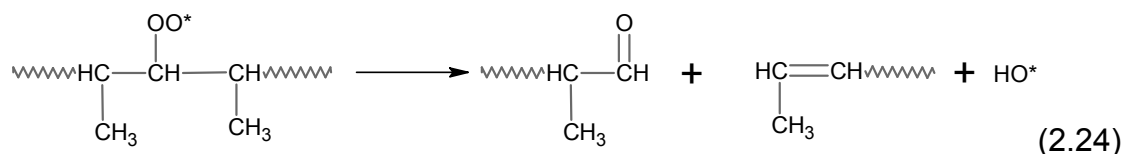
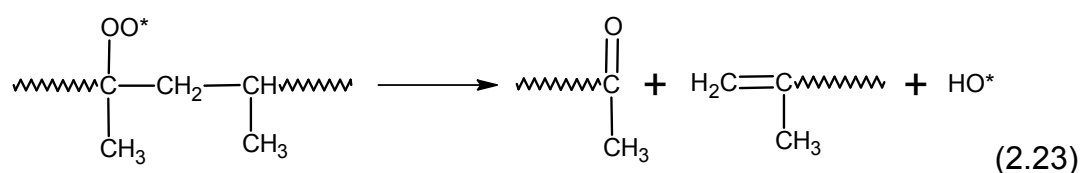
Hinsken e colaboradores [37] estudaram a degradação termomecânica do polipropileno (PP) sob múltiplas extrusões. Os autores observaram um aumento na concentração dos grupos carbonílicos e insaturações e redução da massa molar ponderal média com o aumento da intensidade da degradação que está em função do número de extrusões. Os mecanismos de cisão de

cadeia conduzem a uma redução da massa molar principalmente pela cisão- $\beta$  e ruptura dos radicais peróxi.

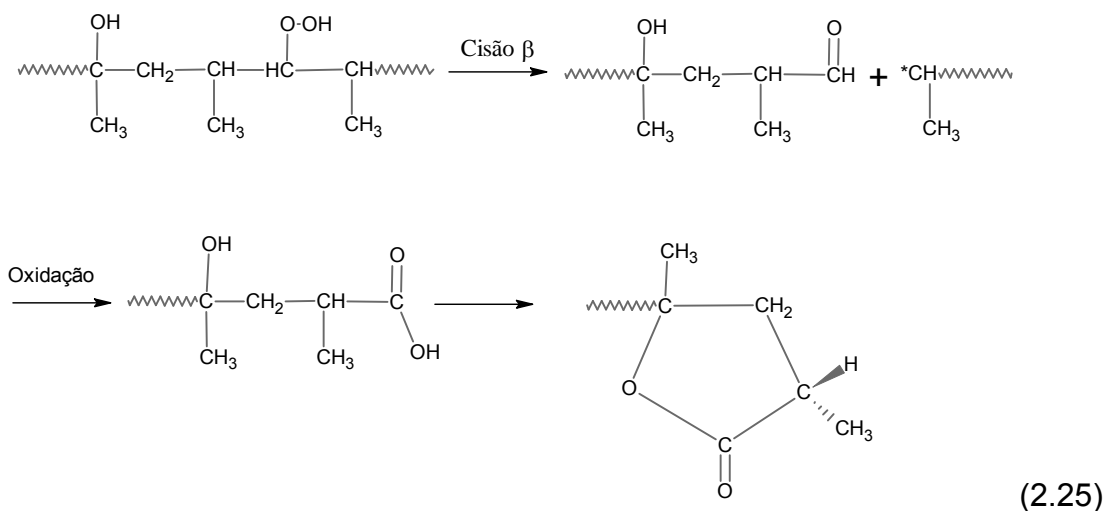
A formação de aldeídos e cetonas pode ser explicada pela cisão- $\beta$  dos radicais alcoxi secundários ou terciários como mostrado nas reações 2.21 e 2.22 [37].



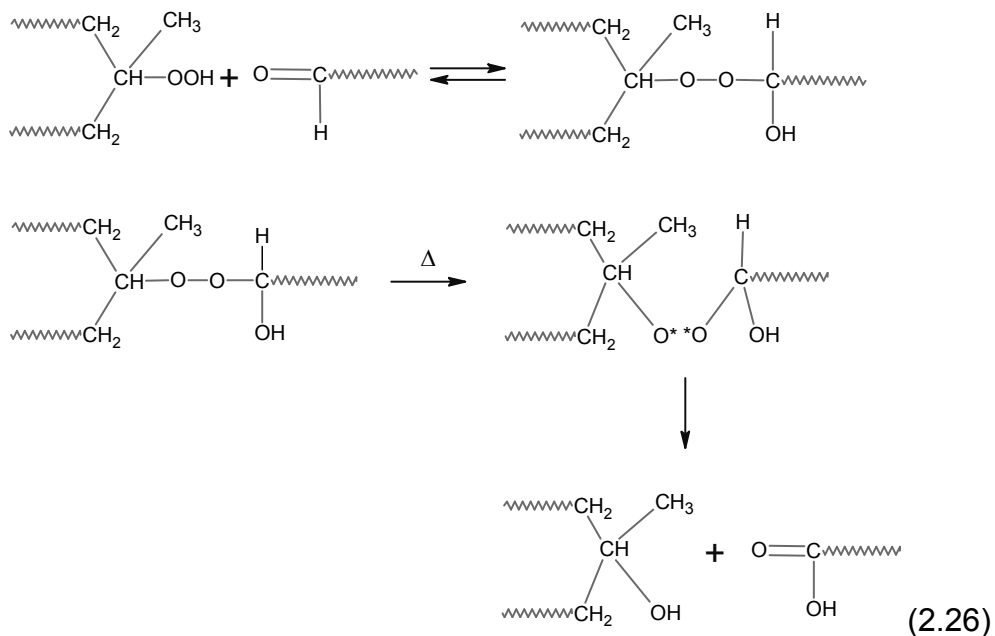
A quebra dos radicais peroxi também contribui à formação de aldeídos, cetonas e insaturações de acordo com as reações 2.23 e 2.24, respectivamente [37]. Estas reações podem ter lugar em estágios iniciais da oxidação em quanto os hidroperóxidos não se acumularem [37].



Uma possível via para a formação de  $\gamma$ -lactonas é mostrada através da reação 2.25 [37].



Gugumus [38] aponta de que as reações de aldeídos com hidroperóxidos primários podem formar ácidos carboxílicos ou ésteres. As reações de aldeídos com hidroperóxidos terciários podem ser importantes durante a oxidação do PP devido à formação da ligação peróxi e reações em jaula que podem levar a formação de ácidos carboxílicos e álcoois terciários como mostrado na reação 2.26.



González e colaboradores [39] estudaram as mudanças químicas e a redução da massa molar durante a degradação termomecânica do PP em função da temperatura e múltiplas extrusões. A caracterização foi realizada por

FTIR e SEC e os autores apontam de que houve pouca formação de carbonilas, sugerindo que não houve degradação termo-oxidativa. As curvas de distribuição de massa molar mostraram estreitamento e redução da polidispersão com o incremento da temperatura ou número de reprocessamentos. Três faixas de temperatura foram analisadas, na faixa desde o ponto de fusão até 230°C não houve cisão de cadeia. Na faixa de 230 a 250°C se observou um rápido incremento de número de cisões de cadeia com o aumento da temperatura e, finalmente, na faixa de 250 a 270°C, o número de cisões de cadeia não foi incrementado com a temperatura.

Babetto e Canevarolo [40] utilizaram várias configurações de rosca para determinar o nível de degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões. Foram utilizadas cinco configurações de rosca, que envolvem combinações de elementos de condução, malaxagem (KB45 e KB90) e de passo reverso. Análises por SEC mostraram que as curvas de MMD se deslocam no sentido de baixas massas molares com estreitamento das curvas, isso em função do número de extrusões e do aumento da agressividade da rosca. Análise via FTIR também os autores observaram aumento das concentrações de grupos carbonílicos e insaturações. A configuração de rosca que apresentou maior agressividade na degradação foi a que envolvia elementos de rosca do tipo KB90 e observaram que com a adição de elementos de passo reverso os níveis de degradação foram inferiores, esse fenômeno foi explicado pela redução da disponibilidade de oxigênio causado pelas características de contra-fluxo que estes elementos geram.

Canevarolo [41] estudou a degradação termomecânica do polipropileno sob múltiplas por meio da metodologia da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) aplicando o método das intensidades. Posteriormente, foi proposto outro método que foi chamado de método das concentrações [56]. Em uma análise comparativa de ambos os métodos os resultados se mostraram similares, mas o método das concentrações apresentou melhores resultados, por exemplo, menor espalhamento de dados o que auxilia para poder definir os processos de degradação termomecânica [56]. A metodologia da CSDF permite acompanhar as mudanças nas curvas de distribuição de

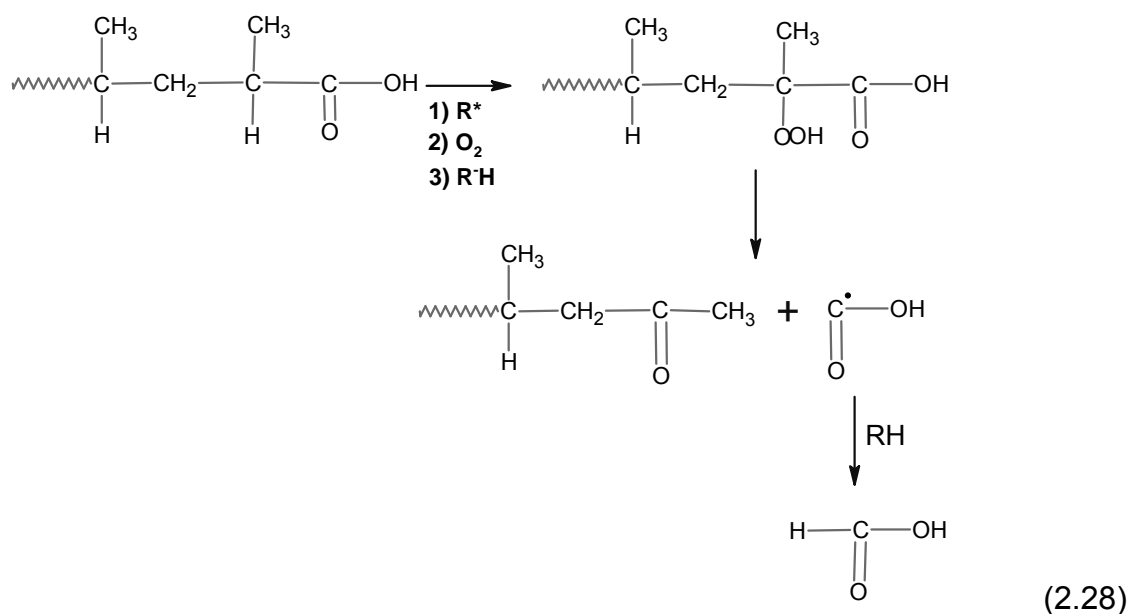


massa molar em função da massa molar inicial (polímero virgem). A degradação termomecânica do polipropileno homopolímero mostrou valores positivos de CSDF o qual indica que o processo de degradação é predominantemente por cisão de cadeia. Na região de baixas massas molares até um valor crítico de massa molar os valores de CSDF são constantes e acima desta os valores se incrementam rapidamente com o acréscimo da massa molar. As análises indicam que a probabilidade de cisão de cadeia é dependente da massa molar e agressividade da degradação. Segundo esta metodologia sugere-se que para baixas massas molares o processo de degradação é do tipo aleatório e para maiores massas molares a cisão de cadeia é do tipo preferencial [41, 56].

Machado e colaboradores [42] estudaram a degradação termomecânica do PP induzida com peróxidos em uma extrusora dupla-rosca do tipo co-rotativa. A evolução das reações químicas ao longo da extrusora foi caracterizada através de medidas reológicas on-line. A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para determinar as massas molares das amostras coletadas através de válvulas estrategicamente posicionadas ao longo da extrusora. Seguindo o comportamento da CSDF os autores concluíram que o mecanismo de degradação termo-mecânica do PP, ou seja, a cisão de cadeia depende: do nível de tensão imposta pelos elementos de rosca, temperatura e concentração do peróxido. Este último é um agente de abstração de hidrogênio e iniciador das reações de cisão de cadeia.

Tzoganakis e colaboradores [43] estudaram a degradação do polipropileno induzida por peróxido em uma extrusora de rosca simples. Os autores conseguiram obter polipropilenos com várias massas molares variando a concentração do peróxido. As massas molares foram obtidas através da cromatografia de exclusão por tamanho e foi analisada a influência da massa molar nas propriedades reológicas e mecânicas. As análises mostraram que houve decréscimo da viscosidade, aumento do índice de fluidez e diminuição da resistência ao impacto com a diminuição da massa molar. A variação da massa molar não alterou a temperatura de cristalização.





Diante de uma preocupação ambiental e em atendimento ao Clean Air Amendments de 1990 (CAAA90) decidiu-se reduzir a emissão de vários poluentes à atmosfera, e conseqüentemente as companhias foram forçadas a elaborar um inventário de suas emissões ao meio ambiente [47]. Em resposta a essa necessidade a Society of the Plastics Industry, Inc (SPI) nos USA organizou vários estudos para determinar os fatores de emissão durante o processo de extrusão de vários polímeros [47-49].

Adams e colaboradores [49] fizeram um estudo para calcular a emissão de particulados e compostos orgânicos voláteis (VOC) durante a extrusão do polipropileno. Para tal utilizaram várias grades comerciais de polipropilenos homopolímeros e copolímeros (3-6% em peso de etileno). As temperaturas utilizadas se encontraram na faixa de 200°C a 300°C. Os fatores de emissão foram calculados em µg/g e diretamente reportados em partes por milhão (ppm) de polímero processado. Os resultados mostraram a presença de particulados, hidrocarbonetos pesados e ligeiros, espécies oxigenadas como aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos. Para as resinas estudadas, os maiores componentes foram particulados, hidrocarbonetos pesados e em menores níveis os compostos oxigenados (ver Tab. 2.2). As taxas de emissões foram correlacionadas com a temperatura de processamento.

**Tabela 2.2** Emissão de compostos orgânicos voláteis durante o processo de extrusão do polipropileno. Os valores são expressos em ppm [49].

Compostos de baixa molar coletadas durante a extrusão	Temperatura Ebulição (°C)	Massa molar (g/mol)	POLÍMERO TEMPERATURA		
			PPh*		PPc**
			240°C	290°C	260°C
<b>Particulados</b>	-	-	17,3	218	27,9
<b>Hidrocarbonetos pesados</b>	-	-	24,6	127	29,8
<b>Hidrocarbonetos ligeiros</b>					
Etano	-88,6	30,07	0,07	0,37	0,08
Etileno	-103,7	28,05	0,03	0,05	0,05
Propileno	-47,6	42,08	0,12	2,24	0,26
<b>Aldeídos</b>					
Formaldeído	-19,3	30,03	0,17	7,05	0,09
Acroleína	53,0	56,06	<0,01	0,10	<0,01
Acetaldeído	20,2	44,05	0,09	5,63	0,08
Propionaldeído	50,0	58,08	0,02	0,97	0,02
Butiraldeído	74,8	72,11	0,04	0,36	0,01
Benzaldeído	178,0	106,12	0,08	0,88	0,06
<b>Cetonas</b>					
Acetona	56,5	58,08	0,15	2,82	0,18
Metil etil cetona	79,6	72,11	0,07	5,23	0,04
<b>Ácidos Orgânicos</b>					
Acido fórmico	100,8	46,03	<0,2	1,19	0,31
Acido acético	118,1	60,05	<0,2	2,64	0,52
Acido acrílico	141,0	72,06	<0,08	<0,08	<0,08

\*Polipropileno homopolímero

\*\*Polipropileno copolímero (3-6% wt)

Zitting [50] faz referência a alguns trabalhos que estudaram a degradação termo-oxidativa do polipropileno em temperaturas de processamento industrial (220 a 280°C). O autor faz referência de que através da técnica de cromatografia gasosa/espectrometria de massa foram identificados 46 produtos voláteis durante o processo de extrusão. A presença de antioxidantes reduziu a degradação do polipropileno e a evolução dos componentes da degradação. A quantidade relativa de produtos oxidados é independente da temperatura e do tipo de antioxidante. A maior quantidade de

produtos foram acetaldeído, formaldeído, acetona, ácido acético e também foram encontrados aerossóis com aparência de fumaças de cera de parafina.

### **2.2.3 Degradação do polietileno de alta densidade**

Os catalisadores tipo Ziegler-Natta e Philips são utilizados para a produção comercial do polietileno de alta densidade (HDPE), embora existam outras tecnologias como são os catalisadores metallocênicos [13]. O HDPE é um polímero altamente cristalino (acima de 90%) e apresenta um baixo teor de ramificações, contem pelo menos uma cadeia lateral para cada 200 átomos de carbono de cadeia principal [35]. O HDPE apresenta uma densidade na faixa de 0,94 a 0,97 g/cm<sup>3</sup> e sua temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) varia em torno de 125 a 132 °C [51]. O HDPE é facilmente processável e é utilizado em confecções de baldes, brinquedos, potes para alimentos, tampas para garrafas, caixas de água, entre outros [52]. A alta cristalinidade do HDPE faz com que apresente opacidade e em geral uma elevada resistência química.

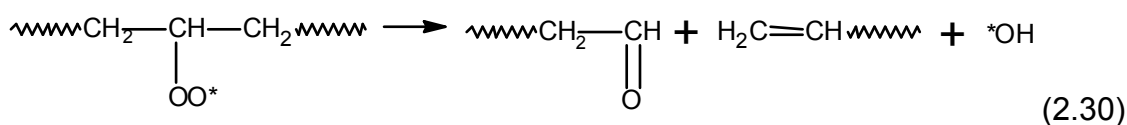
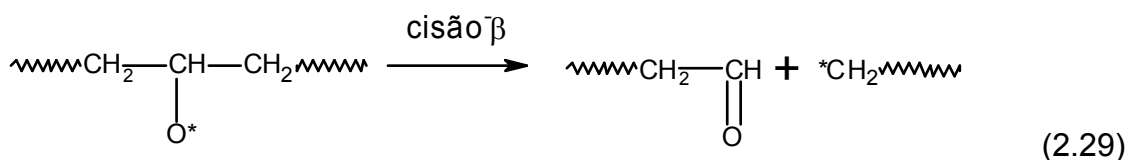
Os pequenos momentos dipolo associados às ligações covalentes saturadas carbono-carbono e carbono-hidrogenio limitam as reações químicas no HDPE. A introdução de duplas ligações ou incorporação de outros átomos incrementa a probabilidade de reações químicas [51]. A degradação em geral do polietileno pode seguir um mecanismo de cisão de cadeia e ligações cruzadas, afetando a massa molar e as propriedades reológicas do material [51].

Most e Sweifel [53] estudaram a degradação termo-oxidativa do polietileno de alta densidade sob múltiplas extrusões e mostraram que o HDPE tipo Philips (Catalizador-Cr) apresentou uma maior tendência a mecanismos de ramificação e o do tipo Ziegler-Natta (Catalizador Ti) maior tendência à cisão de cadeia.

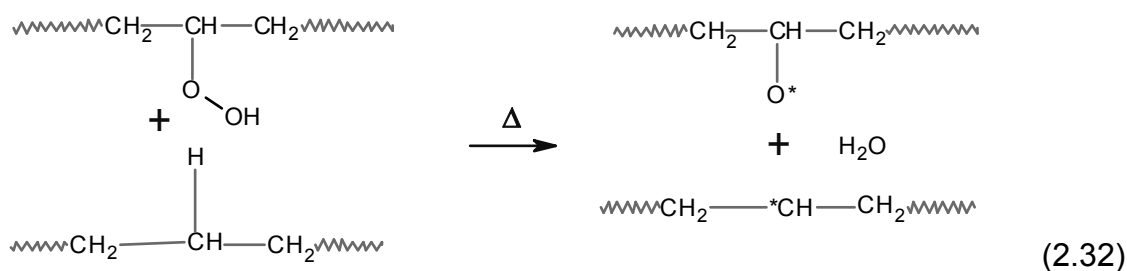
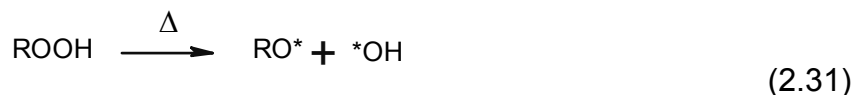
As mudanças químicas relacionadas à oxidação térmica do HDPE resultam principalmente na formação de cetonas, ácidos carboxílicos e compostos voláteis. Também podem ser formadas em uma menor extensão

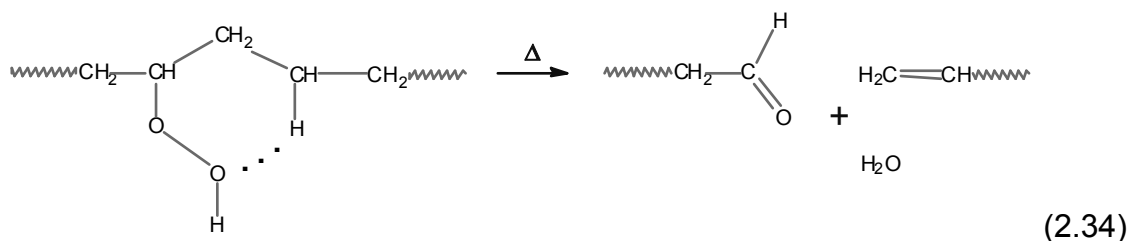
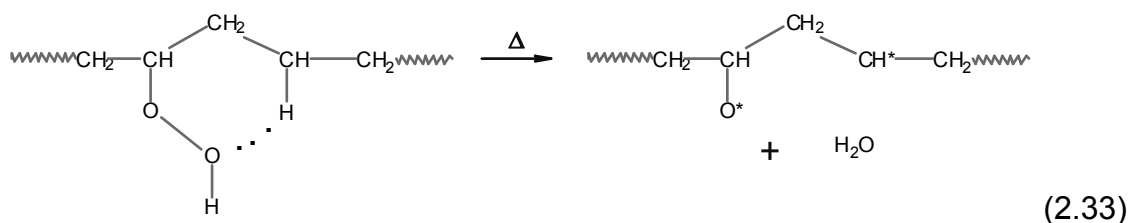
ésteres e  $\gamma$ -lactonas, mas nenhum aldeído de alta massa molar foi observado, o que é contrário ao observado no PP [27]. Posposil [27] faz alusão de que se forem formados aldeídos no mecanismo de cisão dos radicais alcoxi secundários estes podem ser rapidamente oxidados para ácidos carboxílicos.

A cisão- $\beta$  dos radicais alcoxi e quebra dos radicais peroxi permitem a formação de aldeídos como mostrado nas reações 2.29 e 2.30, respectivamente. Ambos os mecanismos levam a redução da massa molar do polímero devido à cisão de cadeia [37].

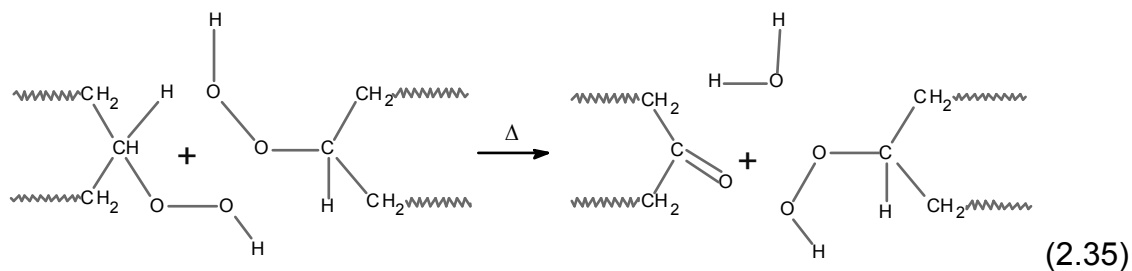


A primeira hipótese da decomposição dos hidroperoxidos foi à cisão homolítica da ligação peroxi como mostrado na reação 2.31. Porém, esta reação não é importante na termólise de hidroperoxidos de polietileno no estado fundido. A decomposição pseudo-molecular intermolecular e intramolecular dos hidroperoxidos no HDPE podem ser explicadas através das reações 2.32, 2.33 e 2.34 [54].

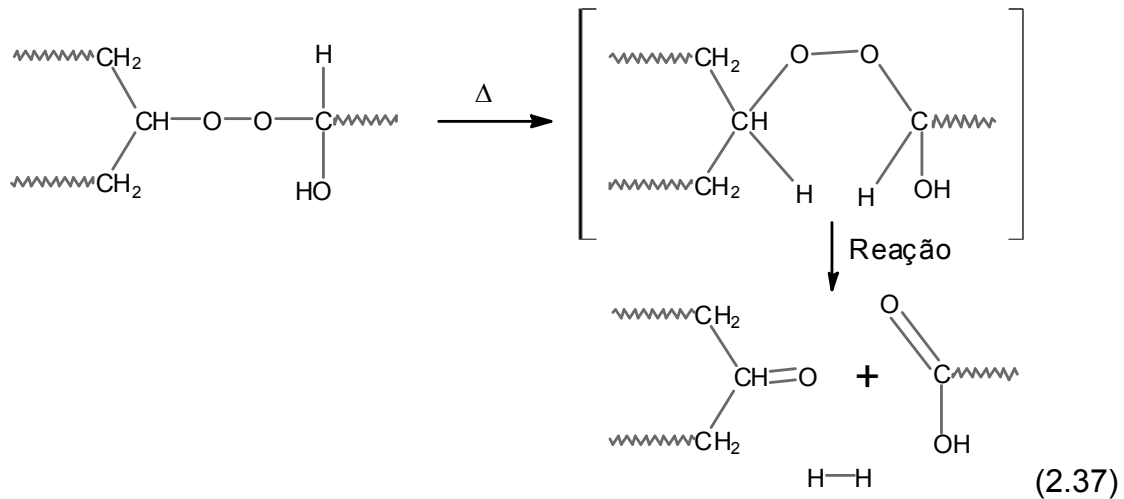
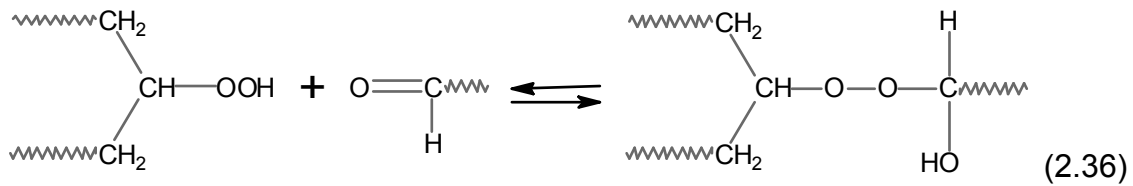




A decomposição bimolecular de hidroperóxidos é comumente utilizada para explicar o fenômeno de auto-oxidação em hidrocarbonetos e polímeros (reação 2.35). Gugumus [54] elucidou de que a reação de decomposição bimolecular no polietileno produz essencialmente cetonas e que nenhum álcool é formado neste mecanismo.

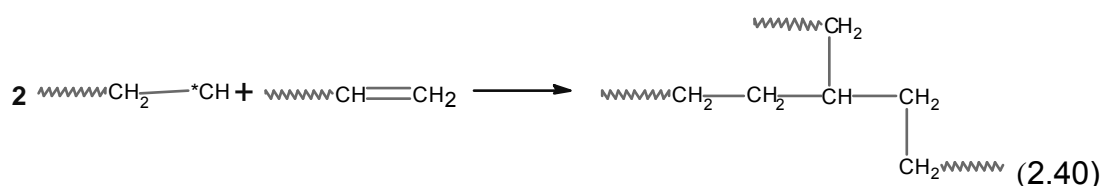
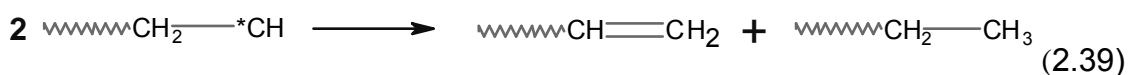
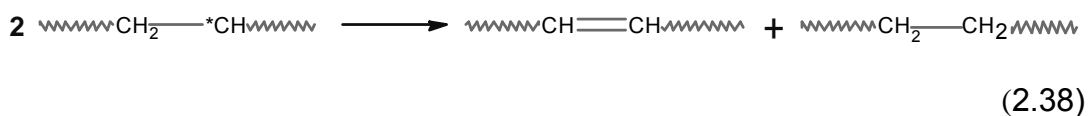


Gugumus [38] explicou que a decomposição pseudo-molecular e bimolecular dos hidroperóxidos constituem só uma parte das possibilidades, e indica que outras reações podem ocorrer e, basicamente elas dependem das condições experimentais e do tipo de polímero, por exemplo, no polietileno as reações de aldeídos com hidroperóxidos secundários formam ácidos carboxílicos e cetonas como mostrado nas reações 2.36 e 2.37.



Hinsken e colaboradores [37] estudaram a degradação termomecânica do HDPE sob múltiplas extrusões. Os autores observaram diminuição do índice de fluidez (MFR) e aumento da massa molar com o número de extrusões. As concentrações dos grupos funcionais formados durante a degradação foram medidas por espectroscopia no infravermelho e observaram bandas de absorção muito fracas na região das carbonilas ( $1710$  a  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ) indicando que o HDPE é menos propenso a oxidação que o PP. Análises na faixa entre  $1100$  e  $800 \text{ cm}^{-1}$  mostraram que quanto maior o número de extrusões, maior a absorção na banda do transvinilideno ( $964 \text{ cm}^{-1}$ ) e menor na banda do vinil ( $991$  e  $908 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao HDPE virgem. Os radicais alquil formados podem reagir por desproporcionamento para formar grupos transvinilideno (reação 2.38) e vinil (reação 2.39). Os grupos vinil terminais podem reagir com radicais alquil e esta reação pode levar à formação de ramificações e subseqüentemente a ligações cruzadas (reação 2.40).





Pinheiro e Canevarolo [55] estudaram a degradação termomecânica do HDPE sob múltiplas extrusões utilizando uma extrusora do tipo dupla rosca. Os resultados de FTIR mostraram que com aumento do número de extrusões grupos carbonílicos e trans-vinilideno se incrementaram e grupos vinil diminuíram. A análise realizada através da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) mostrou que nos primeiros 3/4 da escala das MMD os valores de CSDF são negativos, devido à ramificação das cadeias e seu conseqüente aumento na massa molar. Por outro lado, na região correspondente às cadeias com alta massa molar, os valores de CSDF são positivos. Tal forma da curva de CSDF indica que cadeias longas com maiores massas molares, tendem preferencialmente a degradar através da cisão de cadeia, com redução da massa molar inicial.

Pinheiro e Canevarolo [57] estudaram a degradação termomecânica em um misturador interno sob duas condições de processamento: câmara parcial e totalmente cheia. Os materiais foram processados a temperaturas de 160, 200 e 240°C. Os reogramas mostraram que o torque é mais instável quando se encontra com câmara parcialmente cheia, em comparação a câmara cheia que proporciona um ambiente com menos disponibilidade de oxigênio. As análises

de FTIR mostraram que carbonilas e grupos trans-vinilideno se incrementam e grupos vinil diminuem com a temperatura e disponibilidade de oxigênio. Os resultados analisados pela CSDF mostraram que cadeias mais longas sofrem maior cisão devido à alta probabilidade de emaranhamentos. Esses radicais reagem com grupos vinil terminais produzindo ramificação. As cadeias menores são mais moveis e não sofrem cisão, mas são utilizadas para grafitizar macro radicais.

Gugumus [58] estudou a cinética de formação de grupos funcionais em polietilenos processados em um plastômetro Brabender. A concentração de cada grupo funcional foi determinada por espectrometria no infravermelho. Os resultados mostraram que ocorre um aumento linear na concentração de hidroperóxidos com o tempo nos primeiros estágios de processamento. Para temperaturas de 150 e 160° C a absorvância total diminui após atingir um valor máximo. Para grupos carbonílicos, o aumento em sua concentração segue uma equação parabólica. A concentração de grupos transvinilenos aumenta rapidamente de forma linear, a princípio, e depois apresenta uma tendência a diminuir a taxa de crescimento.

El'darov e colaboradores [59] apresentaram um modelo cinético para correlacionar degradação mecânica e o fenômeno de termo-oxidação do polietileno durante a extrusão. O modelo foi criado examinando a cinética das reações que ocorrem durante a extrusão, sob taxa de cisalhamento na faixa de 10-100 s<sup>-1</sup> e temperaturas na faixa de 180-250°C, e com a iniciação da degradação causada pela ação mecânica e a propagação dada pela termo-oxidação. O modelo fornece resultados que relacionam as mudanças na massa molar e quantidade de oxigênio consumido, além de informar sobre a produção e consumo de hidroperóxidos e inibidores. Os resultados mostraram que no barril da extrusora há uma zona na qual não há oxigênio no polímero e conseqüentemente, não ocorre oxidação das cadeias poliméricas.

Zitting [50] faz referência de alguns trabalhos que estudaram a degradação térmica de polietilenos e a geração de compostos orgânicos voláteis (VOC). Entre eles podemos destacar o trabalho de Hoff que em ensaios de laboratório, usando temperaturas que simulam processos

industriais, encontrou 43 tipos de variedades de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Os maiores produtos da degradação térmica foram formaldeído, ácido fórmico, acetaldeído, ácido acético e uma quantidade de aerosols formados. Quando as medidas foram realizadas em condições de processamento de plásticos industriais, foram encontrados aldeídos (formaldeído, acetaldeído, acroleína), cetonas (acetona) e ácidos orgânicos (ácido fórmico e acético).

Anderson e colaboradores [60] estudaram a emissão de compostos orgânicos voláteis durante o processo de extrusão de vários tipos de polietileno. Foram identificados mais de 40 tipos de aldeídos alifáticos e cetonas e 14 tipos diferentes de ácidos carboxílicos. A maior concentração foi de acetaldeído independentemente do tipo de polietileno e das condições de processamento. Com o aumento da temperatura de extrusão (280 a 325°C) a quantidade de produtos voláteis se incrementou. Também foi processado um polietileno reciclado e observaram-se baixos teores de compostos voláteis comparado com ao polietileno virgem, isso pode ser devido ao fato de que lugares reativos tenham reagido na primeira extrusão e oligômeros presentes no polímero virgem tenham sido volatilizados.

Barlow e colaboradores [47] estudaram a emissão de particulados e compostos orgânicos voláteis (VOC) durante a extrusão de vários polietilenos. As temperaturas utilizadas durante a extrusão foram na faixa de 260 a 315°C para o polietileno de baixa densidade (LDPE), 180 a 260°C para o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e de 190 a 220°C para o polietileno de alta densidade (HDPE). Durante o processamento destes polietilenos houve geração de particulados na faixa de 242 ppm (wt/wt) e de VOC na faixa de 8 a 157ppm. Os compostos como aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos tiveram baixos níveis de emissão. Os VOC gerados foram analisados e reportados em partes por milhão (ppm) de polímero processado. Na Tabela 3 são apresentados alguns destes resultados.

**Tabela 2.3** Emissão de compostos orgânicos voláteis, expresso em partes por milhão (ppm), durante o processo de extrusão de vários tipos de polietilenos [47].

Compostos de baixa molar coletados durante a extrusão	Polímero			
	Temperatura			
	LDPE	LLDPE	HDPE	
	260°C	180°C	190°C	220°C
<b>Particulados</b>	30,9	2,4	19,6	26,6
<b>Hidrocarbonetos pesados*</b>	17,0	13,9	25,0	38,5
<b>Hidrocarbonetos leves</b>				
Etano	0,09	0,02	0,02	0,02
Etileno	0,05	0,01	0,02	0,01
Propileno	0,02	< 0,01	0,01	< 0,01
<b>Aldeídos</b>				
Formaldeído	0,10	0,09	0,06	0,06
Acroleína	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acetaldeído	0,12	0,03	0,04	0,05
Propionaldeídos	0,07	< 0,02	< 0,02	0,02
<b>Cetonas</b>				
acetona	0,02	0,08	0,02	0,03
Metil etil cetona	0,10	< 0,02	0,05	0,02
<b>Ácidos Orgânicos</b>				
Acido fórmico	0,34	< 0,17	< 0,17	< 0,17
Acido acético	< 0,17	< 0,17	< 0,17	< 0,17
Acido acrílico	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

\* São predominantemente alcanos e alcenos (C<sub>4</sub> a C<sub>16</sub>).

## 2.2.4 Degradação do poliestireno

O poliestireno (PS) produzido industrialmente é um termoplástico atático, freqüentemente chamado de PS cristal, designação referida a sua transparência e não a sua configuração molecular [61]. O PS comercial é um material com massa molar mássica média ( $\bar{M}_w$ ) em torno de 100.000 a 400.000 g/mol [61]. Este polímero é utilizado especialmente pelo seu baixo custo, facilidade no processamento e transparência. O poliestireno atático apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de 100°C e uma densidade de 1,050 g/cm<sup>3</sup>. Entre os principais produtos podem se mencionar as embalagens (containeres, tampas, garrafas), artigos médicos descartáveis,

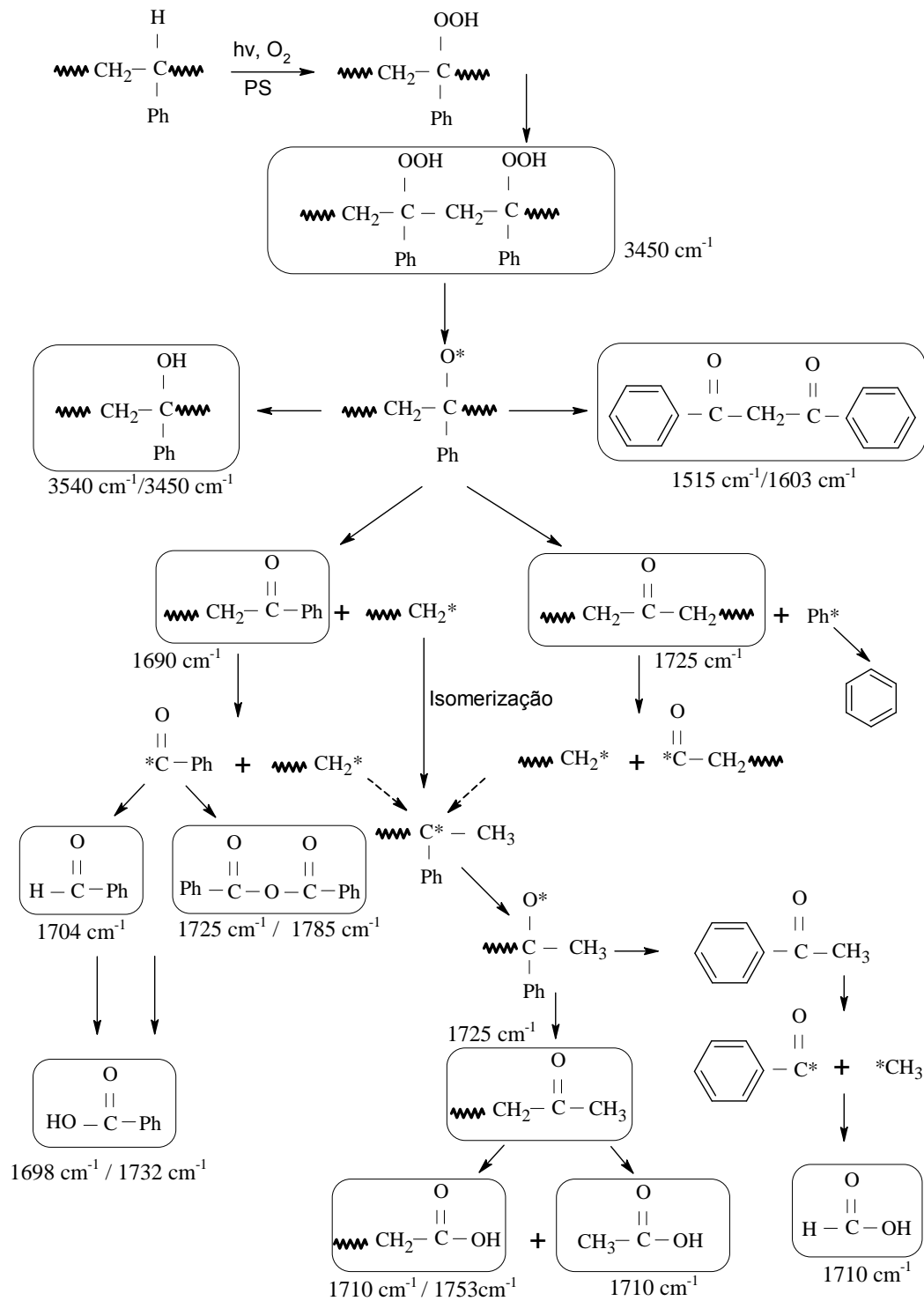
brinquedos, copos descartáveis, talheres, peças de eletrônica, entre outros [61]. Para uso de embalagens em alimentos o nível de monômeros no produto final deve ser bem baixo [62].

O poliestireno é um material frágil e esta propriedade pode melhorar com a adição de hidrocarbonetos não voláteis de alta massa molar como óleo mineral que tem uma temperatura de ebulição na faixa 250 a 800°C a uma pressão de 760mmHg (1Atm). O óleo mineral tem um alto grau de compatibilidade e dissolução com o PS, portanto, o grau de plasticidade pode ser controlado pela proporção relativa de óleo mineral adicionado. Esta metodologia é econômica e é considerada como vantajosa [63].

O mecanismo da degradação oxidativa do PS segue a rota das reações mostradas anteriormente na Fig. 2.5. A Fig. 2.6 mostra algumas reações químicas geradas durante um processo de degradação foto-oxidativa do PS [61]. A abstração do átomo de hidrogênio ocorre preferencialmente no carbono terciário formando um macro radical. Este macro radical reage com oxigênio para formar o radical peroxi e este ao reagir com outro átomo de hidrogênio forma um hidroperóxido. Os hidroperóxidos apresentam uma banda de absorção no infravermelho em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . A decomposição do hidroperóxido via fotólise ou termólise gera um radical hidroxil e um alcoxi que pode reagir de várias formas.

Quando o radical alcoxi reage com um átomo de hidrogênio é formado um álcool. Grupos hidroxil são identificados por uma banda de absorção no infravermelho em  $3540\text{ cm}^{-1}$  (OH livres) e  $3450\text{ cm}^{-1}$  (OH ligados). A formação de dibenzilmetano ( $1515$  e  $1603\text{ cm}^{-1}$ ) confirma que a oxidação de muitos polímeros envolve "zip oxidation" de átomos de carbono vizinhos como no PP. Por cisão  $\beta$ , o radical alcoxi pode dar a formação de cetonas (detectada em  $1725\text{ cm}^{-1}$ ) e terminais de cadeia cetônicas aromáticas ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ). As cisões  $\beta$  são acompanhadas pela formação de radicais alquila e benzila. Este é o precursor de benzeno e após isomerizado ao radical terciário. Este último radical é o precursor de, após várias reações, acetofenona ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ), cadeias terminais de cetonas alifáticas ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ), ácidos alifáticos ( $1710 - 1753\text{ cm}^{-1}$ ) e ácido acético e fórmico ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ). As cetonas aromáticas

terminais ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ) podem reagir fotoquimicamente via reação Norrish I levando a formação de benzaldeído ( $1704\text{ cm}^{-1}$ ) e ácido benzóico ( $1698\text{-}1732\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 2.4** Mecanismos de degradação do poliestireno em um processo foto-oxidativo [61].

A degradação do PS durante o processamento pode ocasionar uma redução da massa molar mesmo se a quantidade de oxigênio for limitada. A degradação final é resultado da degradação termomecânica causada pelo cisalhamento e a degradação oxidativa, limitada à quantidade de oxigênio presente. Para melhor entender a degradação térmica do PS considera-se a presença de ligações lábeis. A degradação térmica depende fortemente da natureza dos grupos terminais das cadeias e estes podem variar. Grupos terminais de cadeia benzênica geram cisão de ligações C–C que por desproporcionamento dos radicais formados produzem tolueno e terminais de cadeias insaturadas e neste caso considera-se que os radicais iniciam os processos de volatilização [27].

A degradação térmica do poliestireno tem um comportamento intermediário entre a despolimerização e a cisão de cadeia aleatória. Isto se deve ao fato que a reação de despolimerização cessa antes de desfazer completamente a cadeia polimérica. Degradação térmica do PS a altas temperaturas, entre 360 e 420°C, produz uma forte despolimerização com produção de 40% de estireno, 2,4% de tolueno e outros produtos com massa molar média em trono de 264g/mol [35].

Peterson e colaboradores [65] estudaram a degradação térmica do poliestireno através da termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosferas de nitrogênio e ar. Os autores observaram que a energia de ativação do PS sob atmosfera de nitrogênio fica em ~48 kcal/mol, não entanto, também observaram valores da energia de ~36 kcal/mol no estagio inicial da degradação e sugeriram que a degradação é iniciada por ligações lábeis. Em atmosfera de ar a degradação ocorre via reações que envolvem decomposição de peróxidos e exibem uma energia de ativação de ~30 kcal/mol. Curvas termogravimétricas indicam que a degradação do PS ocorre em uma só via de 250 – 400°C e os resultados mostrados pelas curvas de TG mostraram que a perda de massa abaixo de 250°C é menor que 1%.

Gupta e colaboradores [64] estudaram a degradação térmica do PS a baixas temperaturas. A degradação entre 205 e 255°C, pode ocorrer por cisão de cadeia aleatória e despolimerização na presença do oxigênio do ar. Os

autores indicaram que existe um tempo inicial para o começo da degradação seguido de uma rápida queda da massa molar, atribuída à presença de ligações lábeis, sendo que só após algum tempo inicia-se a despolimerização. A redução da taxa de cisão de cadeia com o tempo pode ser interpretada devido à afinidade do oxigênio pelos radicais, desta forma diminui a frequência de transferência das cadeias terminais termo-lábeis. O oxigênio tem um efeito duplo tanto como iniciador da cisão das cadeias terminais como também pela afinidade com radicais, fazendo diminuir a frequência da reação de transferência. Este estudo também mostrou, através da análise termogravimétrica, que a decomposição térmica do PS apresentou uma perda em massa em torno de ~10% após 30 minutos à temperatura de 240°C. Este tempo é muito maior que os tempos de residência normalmente observados em uma extrusora.

Nguyen [66] Utilizou as curvas de SEC para estudar os mecanismos de cisão de cadeia na degradação mecano-química do poliestireno, através do congelamento-descongelamento de uma solução diluída. A curva experimental foi comparada com modelos teóricos de mecanismos de cisão de cadeia, os quais incluem mecanismos do tipo aleatório, central (ou gaussiana), gaussiana bimodal (há dois pontos preferenciais onde ocorre cisão de cadeia) e um mecanismo de cisões múltiplas. Sendo este último modelo o único que concordou satisfatoriamente com as curvas experimentais obtidas. Durante a cristalização, algumas cadeias poliméricas se dobram e ficam presas entre dois esferulitos. Estes cristalitos tendem a se separar devido à contração de volume e com isso estira a molécula que se rompe em três partes.

MacNeill e colaboradores [67] utilizaram análises termogravimétricas e de CG/MS para estudar a degradação térmica do poliestireno. Foram determinadas as quantidades de líquidos voláteis e a fração de compostos não voláteis (CRF) à temperatura ambiente, mas voláteis à temperatura de degradação térmica. Isso indica que reações de transferência intramolecular, as quais geram produtos não voláteis à temperatura ambiente, são impedidos pela alta viscosidade do fundido e transferência intermolecular. Após 25% da volatilização as reações de transferência intermolecular são de pouca



importância e os de transferência intramolecular iniciam as reações formando produtos CRF. Os produtos líquidos voláteis, sob vácuo a temperatura ambiente, envolvem principalmente monômeros e quantidades pequenas de tolueno,  $\alpha$ -metilestireno. Produtos CRF envolvem fragmentos de cadeias curtas como: dímeros, trimeros, etc.

Carniti e colaboradores [68] estudaram a degradação térmica do PS e seus produtos voláteis. O processo de degradação foi realizado em tubos fechados sob vácuo e os produtos foram identificados e quantificados por CG/MS. As temperaturas de reação foram na faixa de 360 a 420°C. As amostras foram pirolisadas e coletadas a diferentes temperaturas e tempos, o conteúdo dos tubos foi dissolvido com acetona e logo analisado com GC. A quantidade de produtos gasosos em alguns casos é pequena (<2%). À temperatura de 420°C observaram-se quantidades de carvão insolúvel. Os produtos voláteis identificados formam uma lista de 22 compostos e se encontram listados na Tabela 4 e os resultados são expressos em percentagem (peso). Em todas as amostras o tolueno e etilbenzeno foram os principais produtos.

Zitting [50] faz referência aos resultados de Vainiotalo e Pfaffling que estudaram os produtos voláteis produzidos na indústria de processamento do poliestireno. Segundo esses resultados não se observou uma diferença significativa nos produtos voláteis produzidos pelo PS homopolímero e seus copolímeros (ABS e SB). Os produtos identificados foram: estireno, aerossóis, compostos carbonílicos (-CO), formaldeído, acetaldeído, acetona, benzaldeído, ácido fórmico e ácido acético.

**Tabela 2.4.** Produtos voláteis gerados durante a degradação térmica do PS. Os valores são expressos em porcentagem em peso [68].

Compostos voláteis	Temperatura Tempo de degradação			
	360°C 90 min.	380°C 60 min.	420°C 10 min.	400°C 10 min.
Benzeno	0,0	0,2	0,0	0,0
Tolueno	15,6	24,2	18,1	32,3
Etilbenzeno	13,7	24,8	13,3	29,1
Estireno	6,8	3,8	13,5	3,0
Cumeno	6,4	8,7	4,2	7,6
n-propilbenzeno	0,3	0,4	0,3	0,9
a-metilestireno	6,2	3,9	7,5	3,2
2-fenilbuteno	0,1	0,2	0,1	0,3
Indan	0,3	0,2	0,3	0,5
Metilindan	0,1	0,1	0,2	0,3
Naptaleno	0,0	0,1	0,0	0,3
Metilnaptaleno	0,2	0,1	0,0	0,2
Difenilmetano	1,0	1,1	0,8	1,1
1,1 Difeniletano	0,5	0,5	0,4	0,6
1,2 Difeniletano	0,9	1,4	1,0	1,8
1,2 Difenilmetano	0,8	1,0	0,9	1,1
1,2 Difenilpropano	23,5	13,9	17,8	5,2
1,3 Difenilbutano	7,7	5,1	4,7	2,0
1,3 Difenilbuteno	0,8	0,8	0,9	0,8
1-Fenilnaptaleno	0,3	0,5	0,4	0,5
2-Fenilnaptaleno	0,7	0,7	0,4	0,9
Terfenil	0,6	0,7	0,4	0,9
Não identificados*	13,7	7,4	15,1	7,5

\* Compostos com um número de 15 a 24 átomos de carbono.

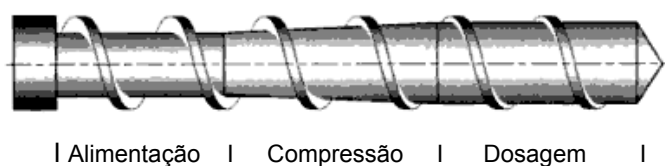
## 2.3 Extrusão

O processo de extrusão é muito utilizado na indústria de transformação dos polímeros termoplásticos. As funções básicas da extrusora são transportar, fundir, misturar e dar forma ao polímero [69]. As extrusoras podem ser divididas em rosca simples e roscas múltiplas. Certamente, as extrusoras de rosca simples são as mais utilizadas na indústria de polímeros [70]. Essa relativa vantagem é relacionada diretamente com uma favorável relação desempenho/custo [23]. No entanto, tem-se observado nestes últimos anos

um crescimento do rol das extrusoras de roscas múltiplas, especialmente as de dupla rosca [70].

### 2.3.1 Extrusora mono rosca (EMR)

Uma extrusora mono rosca (EMR) plastificante convencional tem três seções geometricamente diferentes (Fig. 2.5). A *primeira seção*, mais próxima da abertura do funil, é a zona de alimentação, onde o polímero é alimentado na forma de grânulos ou pó e cujos canais da rosca são mais profundos. Esta seção tem a função de conduzir e comprimir o polímero para formar o leito sólido. A *segunda seção* é chamada zona de transição ou compressão, nesta região o canal da rosca diminui gradativamente da zona de alimentação até a zona de dosagem, causando, assim, uma compressão do material no canal da rosca. O polímero é fundido sob a ação do calor externo (aquecedores) e pelo calor gerado por aquecimento viscoso devido ao cisalhamento. A *terceira seção* é chamada zona de dosagem, nesta região, a profundidade do canal da rosca é menor e o polímero no estado fundido é altamente comprimido e forçado a sair pela matriz da extrusora, onde é conformado [71].



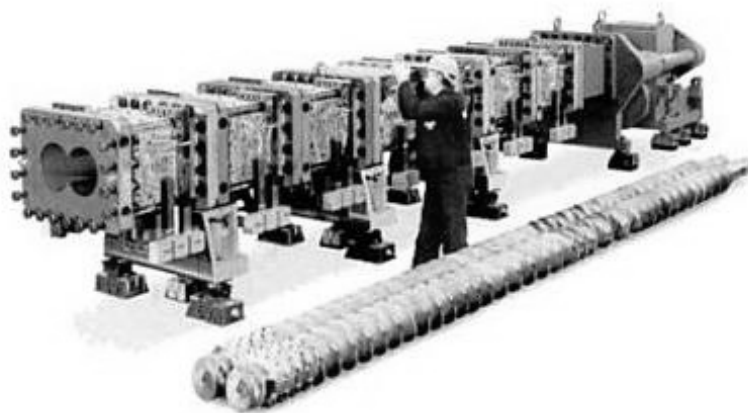
**Figura 2.5** Geometria de uma rosca de uma extrusora convencional [23].

### 2.3.2 Extrusora dupla rosca (EDR)

Uma extrusora dupla rosca (EDR) se caracteriza por ser uma máquina com duas roscas arquimedianas (Fig. 2.6). Existe uma grande variedade destas máquinas, com diferentes projetos, principalmente de operação e aplicação. Então é difícil fazer um comentário geral sobre extrusora de dupla

rosca, no entanto a classificação é baseada principalmente na configuração geométrica. Algumas operam da mesma forma que uma EMR, enquanto outras operam de modo diferente já que são utilizadas em diferentes tipos de aplicações [23].

As extrusoras de dupla rosca são classificadas como interpenetrantes, tangenciais e não interpenetrantes. As extrusoras interpenetrantes são aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é menor do que a soma de seus raios; as tangenciais, aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é igual à soma de seus raios; e as não interpenetrantes são aquelas cuja soma de seus raios é maior que a distância entre os centros de seus eixos [23, 70]. Com relação ao sentido de rotação das roscas, as EDR podem ser ainda classificadas como co-rotativas (EDRcor), quando ambas as roscas giram no mesmo sentido e, contra-rotativas (EDRctr) quando giram em sentidos opostos.







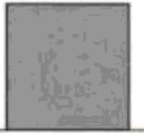
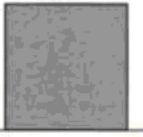

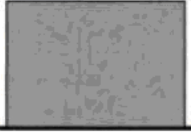

**Figura 2.6** Extrusora dupla rosca modelo ZSK 340 da Werner & Pfleiderer [72].

### 2.3.2.1 Elementos de rosca

As características de condução e mistura das EDR são atribuídas à geometria das roscas. No caso de extrusoras modulares, diferentes tipos de elementos de rosca podem ser combinados para obter um melhor controle na mistura e cisalhamento [77].

### 2.3.2.1.1 Elementos de condução

Os fatores que influenciam o fluxo do material pelo tipo de elemento são: o ângulo de condução, passo, largura e número de filetes. Filetes estreitos pouco alteram a direção do fluxo quando o material passa de uma rosca para outra, enquanto que filetes largos provocam grandes desvios e maior retenção de material (Fig. 2.7). O ângulo de condução ou transporte é usado para descrever o comportamento do fluxo de sólidos na rosca da extrusora e é definido como o ângulo entre o eixo da rosca e a direção de transporte do material. Determinações experimentais do ângulo de transporte em extrusoras co-rotativas indicam que o valor máximo para esse ângulo é encontrado quando o passo da rosca é igual ao diâmetro da rosca [77].


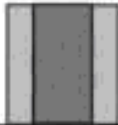
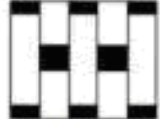





Elemento	Volume livre	Condução
(a) 		
(b) 		
(c) 		

**Figura 2.7.** Princípios de operação de elemento de condução [72].

### 2.3.2.1.2 Elementos de passo reverso

Estes elementos conduzem o material no sentido inverso gerando uma contrapressão (Fig. 2.8). A pressão local é aumentada e o grau de enchimento

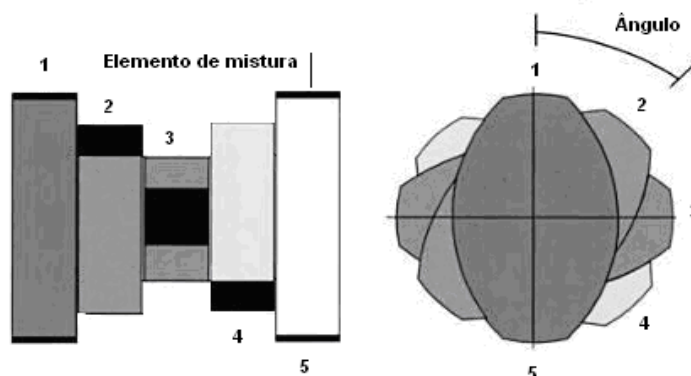
pode ser de até 100%, devido a que o fluxo do material tem que superar a resistência imposta pelo elemento esquerdo, isto cria um selo de fundido [77].

Elemento	Resistência ao fluxo
 <p data-bbox="515 562 746 622">Elemento de condução passo pequeno</p>	
 <p data-bbox="515 703 746 763">Elemento de mistura neutro</p>	
 <p data-bbox="515 846 746 907">Elemento de mistura passo reverso</p>	
 <p data-bbox="515 990 746 1050">Elemento de condução passo reverso</p>	

**Figura 2.8** Esquema ilustrativo dos princípios de elementos de passo reverso [72].

### 2.3.2.1.3 Elementos de malaxagem

Os elementos de malaxagem ou mistura são constituídos por discos adjacentes, defasados em diferentes ângulos (Fig. 2.9), proporcionando altas tensões de deformação e boa mistura. Os lóbulos podem ser dispostos de forma a produzir um fluxo para frente, neutro ou reverso. A largura dos lóbulos gera certo grau de interferência, por exemplo, discos estreitos têm boas características de mistura e condução, enquanto discos mais largos promovem intensa deformação de cisalhamento [77].



**Figura 2.9** Esquema ilustrativo de um elemento de mistura [72].

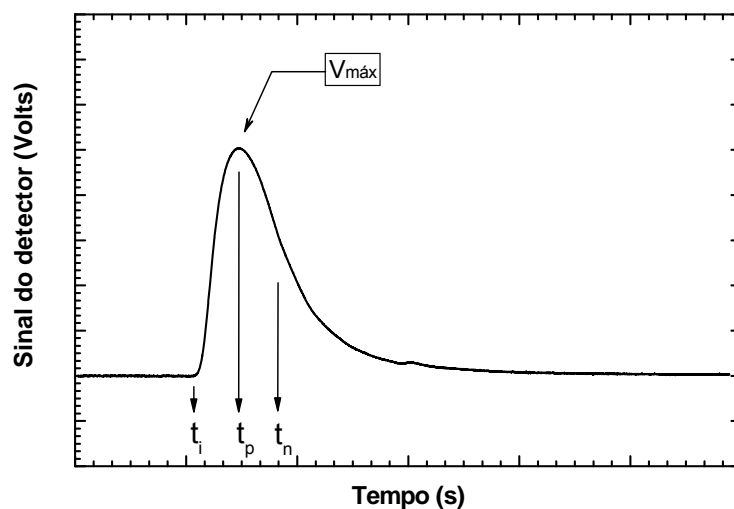
### 2.3.3 Distribuição de tempo de residência (DTR)

A taxa da modificação química de um material polimérico durante a extrusão está em função do tempo de residência dentro do equipamento, no entanto, fatores, como oxigênio, calor, cisalhamento, entre outros, interferem nesta modificação. O tempo de residência é um fator determinante no grau de mistura, eficiência das reações químicas (extrusão reativa) e nível de degradação do polímero [73]. A massa polimérica fundida é subdividida pela rosca ocorrendo um espalhamento onde os elementos do fundido percorrem diferentes caminhos com velocidades diferentes, portanto, as cadeias poliméricas passam mais ou menos tempo dentro da extrusora em relação à maioria que sai em um tempo médio. A distribuição desses tempos dentro de um equipamento é denominada de distribuição de tempo de residência (DTR) ou função de distribuição de tempo de residência (FDTR) [74].

A técnica experimental mais utilizada para determinar a DTR em extrusoras duplas rosca é a da resposta a um estímulo pulsado [74]. Durante o processamento, após a estabilização do sistema, se uma quantidade de marcador é instantaneamente introduzida no funil da extrusora os sinais das respostas são registrados na saída da extrusora por meio de técnicas experimentais off-line ou in-line. Técnicas off-line precisam de técnicas analíticas apropriadas para determinar a concentração do traçado para as amostras coletadas em

determinados tempos. Por outro lado, com a necessidade de obter medidas mais rápidas e precisas, técnica “*in-line*” foram desenvolvidas. Estes sistemas utilizam dispositivos sensíveis à concentração do traçador e podem ser instalados em posições do barril ou na matriz da extrusora.

Santos e Canevarolo [75] desenvolveram um dispositivo óptico constituído basicamente por uma fonte de radiação visível e uma célula fotoelétrica para a determinação da curva de DTR. Este mesmo dispositivo óptico foi melhorado depois por Melo e Canevarolo [76]. As medidas de DTR são realizadas através da passagem de um traçador entre a fonte e o detector que são posicionados na saída da extrusora, ou seja, resulta em uma redução da luz transmitida de acordo com a concentração do traçador. O sinal analógico obtido é coletado por uma interface externa e enviada a um computador portátil que através de um software desenvolvido, realiza os cálculos e apresenta em tempo real a curva de DTR (Fig.2.10).



**Figura 2.10** Curva típica de distribuição de tempo de residência (DTR).

O instante correspondente à introdução do marcador no sistema é chamado de tempo de início ( $t_0$ ), o tempo de atraso ( $t_i$ ) corresponde ao tempo do primeiro registro da passagem do marcador pelo detector, mudança da linha base. Tempo de residência médio ( $t_n$ ) é o período de tempo médio que o



polímero permanece na extrusora (Eq. 2.41).  $V_0$  é a voltagem de linha de base;  $V_{máx}$  é a voltagem máxima, correspondente à máxima concentração de traçador detectada.

$$t_n = \frac{\sum_{t=0}^{\infty} t \cdot C(t) \cdot \Delta t}{\sum_{t=0}^{\infty} C(t) \cdot \Delta t} \quad (2.41)$$

## 2.4 Interação luz matéria [78-83]

A radiação eletromagnética (luz) produzida pelas lâmpadas incandescentes, fluorescentes e LED (diodo emissor de luz) é composta por fótons. No processo de emissão de luz, um sistema quântico passa de um nível de energia para outro de menor energia devido a flutuações aleatórias. A fase do campo resultante varia aleatoriamente no espaço e no tempo fazendo com que a radiação seja incoerente.

Quando um raio de luz colide sobre um sólido a radiação pode ser transmitida, absorvida ou espalhada em vários ângulos. As ondas espalhadas podem ser elásticas (coerentes) ou inelásticas (incoerentes). Quando as ondas espalhadas interferem construtivamente uma com outra, o espalhamento é chamado de coerente. Espalhamento da luz na direção oposta à incidente leva à reflexão. Espalhamento na mesma direção da incidente e recombinada com outras leva à refração. As recombinações de feixes espalhados também podem dar origem à difração. No caso da interferência incoerente se produz outras formas de espalhamento como o espalhamento de Rayleigh e Raman.

Em sistemas que são óticamente heterogêneos a luz espalhada em um meio transparente contendo pequenas partículas ou poros (espalhadores) é provavelmente mais fácil de ser descrita como sendo reflexões de superfícies internas. Fazendo uma simplificação do espalhamento extrínseco e absorção

devido às impurezas a intensidade da luz transmitida pode ser descrita pela Eq. 2.42.

$$\frac{I_T}{I_0} = \exp(-\alpha_s \beta) \quad (2.42)$$

Sendo  $\beta$  o comprimento do caminho óptico e  $\alpha_s$  é definido com o coeficiente de espalhamento, algumas vezes referido como turbidez ou coeficiente de extinção.

Assumindo que há  $N_s$  espalhadores por unidade de volume cada um com rádio  $r_s$ , tem-se que a intensidade espalhada por unidade de volume em alguma direção é simplesmente proporcional a  $N_s$  vezes a intensidade espalhada por uma partícula. Isto pode ser expresso matematicamente pela Eq. 2.43

$$\alpha_s = Q_s N_s \pi r_s^2 \quad (2.43)$$

Sendo  $Q_s$  uma constante adimensional que depende do ângulo entre a luz incidente e a espalhada, do tamanho relativo da partícula com relação ao comprimento de onda da luz incidente e da relação de índice de refração entre a matriz e a fase dispersa. Seguidamente podemos considerar dois pontos:

a) Se consideramos às partículas com dimensão menores que o comprimento de onda da luz incidente, ou seja,  $r_s \ll \lambda$ . Neste caso, o valor de  $Q_s$  pode ser expresso pela Eq. 2.44.

$$Q_s = (const) \left( \frac{r_s}{\lambda} \right)^4 (m_2^2 - m_1^2)^2 \quad (2.44)$$

Sendo  $m_1$  e  $m_2$  os índices de refração da partícula espalhadora e matriz, respectivamente.

Esse tipo de espalhamento é conhecido como espalhamento de Rayleigh e pertence a um espalhamento singular por esferas independentes e do mesmo tamanho. Assumindo que nas condições experimentais as partículas estão longe uma das outras e que cada uma delas esta sujeita a raios paralelos de luz e têm suficiente ambiente para formar seu próprio espalhamento não perturbado pela presença de outras partículas.

b) Se consideramos às partículas muito grandes quando comparadas ao comprimento de onda da luz incidente, ou seja,  $r_s \gg \lambda$ . Neste caso, a energia total espalhada é duas vezes a quantidade que pode ser interceptada (Eq. 2.45), ou seja, a luz espalhada total por uma partícula de rádio  $r_s$  é simplesmente duas vezes a área da seção transversal daquela partícula.

$$Q_s = 2 \quad (2.45)$$

Finalmente, pode-se calcular a fração em volume da fase de espalhamento ( $f_p$ ) segundo a Eq. 2.46.

$$f_p = \frac{4}{3} \pi r_s^3 N_s \quad (2.46)$$

Baseado neste procedimento, os seguintes pontos são indicados como importantes:

i) O espalhamento das partículas pequenas é uma forte função do comprimento de onda da radiação incidente.

- ii) O espalhamento de partículas pequenas ocorre somente quando exista uma diferença mínima entre os índices de refração da matriz e do espalhador. Nas cerâmicas, poros, com  $n=1$ , são potentes espalhadores.
- iii) O espalhamento é uma função dependente do tamanho de partícula.

#### **2.4.1 Turbidez [81-82]**

A turbidez se caracteriza pela variação na atenuação ou transmissão da luz e é o resultado do espalhamento ou absorção da luz incidente. A turbidez, ocasionada por uma dada distribuição de tamanhos de partículas por unidade de volume e um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ), é definida como a intensidade de atenuação após a transmissão do feixe incidente.

#### **2.4.2 Birrefringência**

A birrefringência é um fenômeno óptico que está relacionado com a forma de propagação da radiação eletromagnética em um material anisotrópico. Maxwell introduziu a idéia da birrefringência circular, ou seja, a existência de índices de refração diferentes para as duas componentes em que pode ser separada a luz linearmente polarizada. A birrefringência é a formação de dupla refração apresentada por certos cristais estando intimamente ligada com a velocidade e direção de propagação da luz [81, 84].

White e Choi [85] relatam que as primeiras medições de birrefringência por fluxo de cadeias poliméricas começaram por volta de 1950 com Philippoff e colaboradores. As primeiras publicações de birrefringência foram de polímeros em solução e por volta de 1961 os pesquisadores Dexter, Miller e Philippoff publicaram as primeiras investigações em poliolefinas no estado fundido (polietileno). Subsequentemente os estudos realizados por Janeschitz-Kriegl e Wales encontraram similares resultados de birrefringência por fluxo no polipropileno isotático e poliestireno atático no estado fundido. O nível de birrefringência é proporcional à tensão aplicada segundo a Eq. 2.47.

$$\Delta n = C\sigma \quad (2.47)$$

Sendo

$$(n_1 - n_2) = C(\sigma_1 - \sigma_2)$$

Os valores de  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são as tensões principais e  $C$  o coeficiente de tensão óptico que pode ser obtido segundo a Eq. 2.48.

$$C = \frac{2}{90kT} \cdot \frac{(\bar{n}^2 + 2)}{\bar{n}} \cdot (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \quad (2.48)$$

Sendo  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\bar{n}$  o índice de refração principal e  $\alpha_{//}$  e  $\alpha_{\perp}$  as polarizabilidades paralela e perpendicular às cadeias poliméricas, respectivamente.

## 2.5 Técnicas de caracterização

### 2.5.1 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) [1, 86 - 89]

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) é uma técnica utilizada para determinar a distribuição de massa molar (MMD) de materiais poliméricos. Algumas vezes são também utilizados os termos de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Filtração em Gel (GFC), mas o termo SEC é mais aceiteado porque descreve de melhor forma o mecanismo de separação. As moléculas poliméricas são separadas de acordo com o volume hidrodinâmico o qual é relacionado com a massa molar. Na caracterização de polímeros, a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) tem se tornado uma técnica padrão para determinar as massas molares médias e a curva de distribuição de massa molar (MMD). O princípio da SEC é facilmente

entendido, devido à limitada acessibilidade do volume dos poros das partículas que recheiam as colunas. As moléculas poliméricas são separadas de acordo com o seu volume hidrodinâmico, na qual moléculas de maior tamanho saem primeiro, seguidas das menores. Os principais componentes da SEC são: a fase móvel, a bomba, as colunas, os detectores e processamento e aquisição de dados.

### 2.5.1.1 SEC para compostos orgânicos de baixa massa molar [1]

Polímeros de baixa massa molar, ou oligômeros, têm sido utilizados como plastificantes, detergentes, lubrificantes, aditivos e prepolímeros para copolimerização. As distribuições de massa molar destes materiais é um importante parâmetro para seu desempenho.

Tradicionalmente a análise de cromatografia para materiais de baixa massa molar tem sido feito por cromatografia de interação entálpica, onde o mecanismo de retenção é baseado mais sobre a estrutura química que da massa molar. Esses métodos incluem cromatografia gasosa, cromatografia de fluido supercrítico, cromatografia líquida de fase normal e fase reversa (referida comumente como HPLC). Porém para a determinação da massa molar de materiais com baixa massa molar, a cromatografia de exclusão de tamanho é o método utilizado com mais freqüência da mesma forma que para materiais de alta massa molar, devido à rapidez, automação, capacidade e a riqueza da informação que pode ser extraída da distribuição de massa molar [1, 88].

A diferença, com relação aos polímeros de alta massa molar, é que a sensibilidade do detector da SEC varia de acordo com a massa molar dos materiais oligoméricos. O detector mais freqüentemente utilizado é o índice de refração (RI), e o sinal é o excesso de índice de refração ( $\Delta n$ ) devido ao soluto, o qual pode ser expresso por meio da Eq. 2.49.

$$\Delta n = (n - n_0) = k \frac{dn}{dc} c \quad (2.49)$$

Sendo  $n$  e  $n_0$  os índices de refração da amostra e solvente, respectivamente,  $k$  é uma constante,  $dn/dc$  é o índice de refração específico (o incremento do índice de refração devido à concentração do soluto) e  $c$  é a concentração da solução. O  $dn/dc$  é aproximadamente igual à diferença de índices de refração do soluto e solvente (Eq. 2.50). A Fig. 2.11 mostra os índices de refração de solventes e de polímeros comumente utilizados na SEC.

$$\frac{dn}{dc} \approx n_{\text{soluto}} - n_{\text{solvente}} \quad (2.50)$$

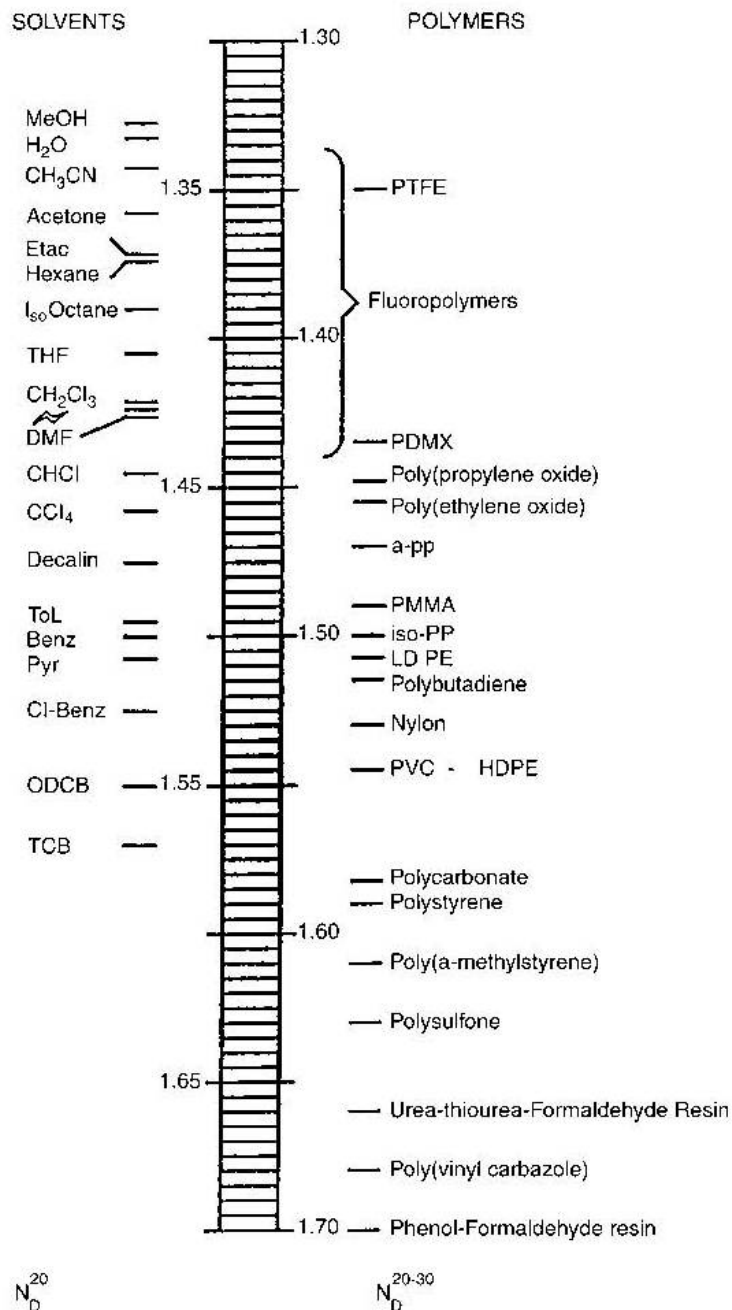
O índice de refração de materiais oligoméricos tem uma relação linear à recíproca de sua massa molar (ver Fig. 2.12). Então a  $dn/dc$  é inversamente proporcional à massa molar do soluto (Eq. 2.22).

$$\frac{dn}{dc} = \left( \frac{dn}{dc} \right)_{\infty} + \frac{k'}{\bar{M}_n} \quad (2.51)$$

Sendo  $k'$  uma constante, freqüentemente é um número negativo. Porém, pode ser positivo se os terminais das cadeias apresentam grupos funcionais com elevado índice de refração, como grupos fenila, cloreto e brometo. Para polímeros com elevada massa molar o termo  $k'/\bar{M}_n$  é insignificante e  $dn/dc$  torna-se um valor constante,  $(dn/dc)_{\infty}$ . Para matérias com baixa massa molar,  $dn/dc$  varia de acordo com  $k'/\bar{M}_n$ . Quando  $dn/dc$  é relativamente elevado, a variação devido à massa molar pode não ser clara. Porém, quando  $dn/dc$  é pequena, a variação torna-se significativa. Na Fig.2.13 pode observa-se que o sinal dos hidrocarbonetos em TE diminui gradualmente e muda para negativo quando a massa molar é reduzida.

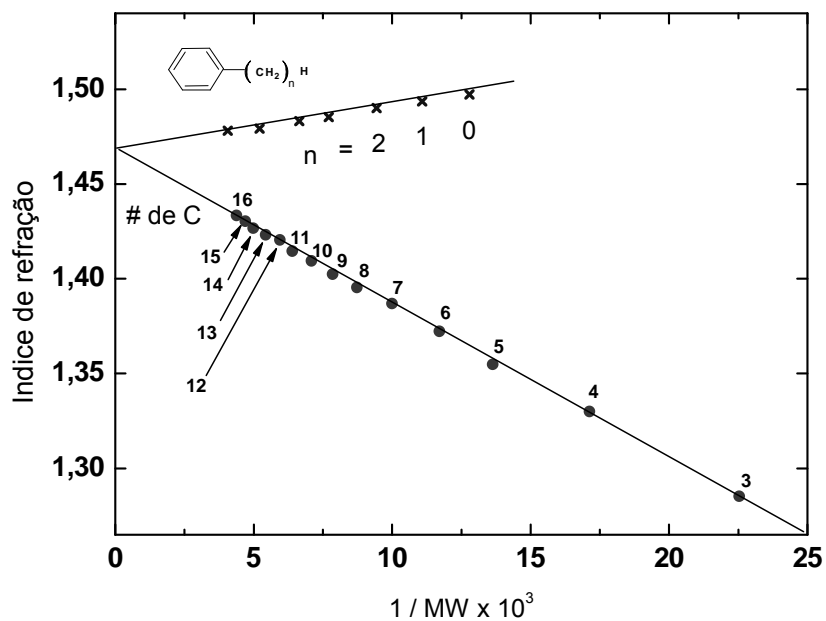
O segundo detector mais comum na SEC é UV, o qual é muito utilizado em polímeros com cromóforos absorvendo UV na sua cadeia principal. O sinal neste detector pode ter o efeito dos terminas de cadeia se o grupo terminal

absorve mais forte que os grupos funcionais da cadeia principal. Os efeitos dos terminais de cadeia são mais pronunciados na SEC de oligômeros de baixa massa molar que para polímeros de alta massa molar.

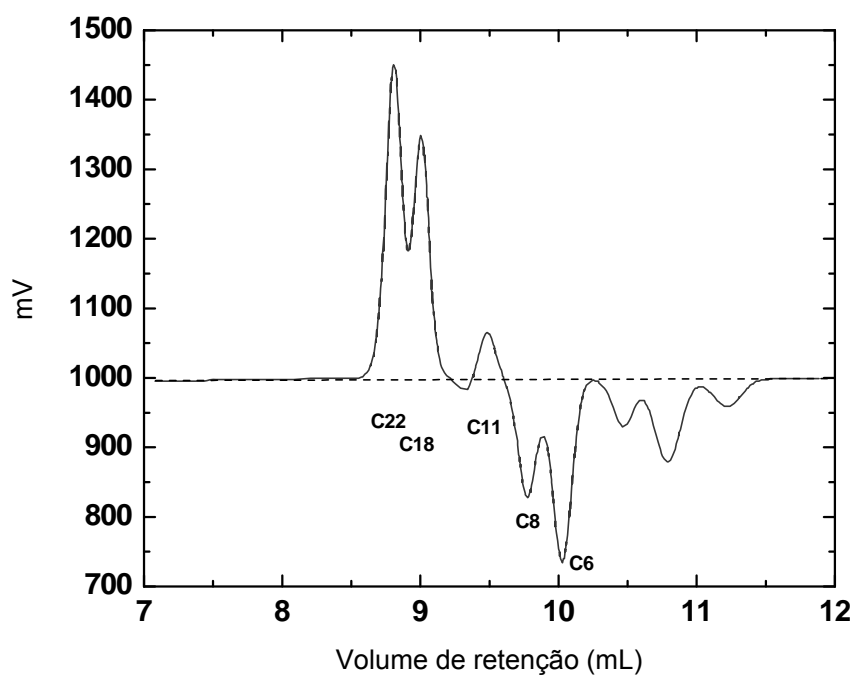


**Figura 2.11** Índices de refração de solventes e polímeros comumente analisados por cromatografia líquida [1].





**Figura 2.12** Variação do índice de refração em função do inverso da massa molar de n-alcenos [1].



**Figura 2.13** SEC de n-alcenos. Colunas: PLgel, MiniMix-E + MIXED-E; Fase móvel: THF com 250ppm BHT; taxa de fluxo: 1,0mL/min; detector Waters 410 DRI; temperatura das colunas: 50°C [1].

## **2.5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho [90-98]**

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) tem uma grande importância na análise qualitativa e quantitativa de poliméricos [98]. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento [91]. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares [91]. As moléculas apresentam vibrações que são do tipo de deformação axial (estiramento da ligação), deformação angular e torção. A deformação axial pode ser do tipo: simétrico, assimétrico, degenerado, em fase e fora de fase. A deformação angular pode ser do tipo simétrico, “wagging”, “twisting”, “rocking”, degenerado, no plano, fora do plano, deformação de anel e torção [91].

O espectro no infravermelho é apresentado na forma de comprimento de onda ou número de ondas. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida através da amostra e a energia radiante que nela incide. A aplicação da espectroscopia no infravermelho no estudo da degradação de polímeros se justifica pela determinação de produtos gerados ou consumidos durante o processo de degradação.

Existem vários acessórios que podem ser acoplados aos espectrômetros e facilitar a obtenção do espectro no IR de amostras em diferentes estados físicos, formas e morfologias. Os modos mais utilizados em polímeros são por transmissão ou absorção, refletância total atenuada (ATR), refletância difusa (DRIFTS), fotoacústico no infravermelho (PAS), refletância especular e microscopia no infravermelho [91].

### **2.5.2.1 Refletância total atenuada (ATR)**

A refletância total atenuada (ATR) é uma técnica muito utilizada na espectroscopia no infravermelho (IR) devido a sua praticidade [95]. Esta técnica opera através de um acessório de reflexão interna que pode simplificar

a análise de líquidos, pastas, gels, pó e filmes [91]. A superfície da amostra horizontal permite coletar o espectro no infravermelho com um mínimo de preparação da amostra. Pode-se utilizar o acessório ATR para amostras que apresentam dificuldade para serem analisadas por medidas de transmitância convencional [96]. O cristal no acessório ATR pode ser de seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge), AMTIR-1 e KRS-5 [96].

Quando o feixe de infravermelho entra no cristal, feito de um material que transmite o infravermelho e que tem um alto índice de refração, a reflexão interna do feixe dentro deste material cria uma onda evanescente, a cada reflexão a onda continua saindo à superfície e entrando na amostra. A penetração está na ordem de poucos microns [97].

O cristal mais utilizado é o seleneto de zinco, tem 12 reflexões a 45° no ângulo do cristal. O caminho óptico efetivo no ATR pode ser definido pela profundidade de penetração vezes o número de reflexões [97]. Sendo a profundidade de penetração ( $dp$ ) dada pela Eq. 2.52 [97].

$$dp = \frac{\lambda / n_c}{2\pi[\text{sen}^2\theta - (n_s / n_c)^2]^{1/2}} \quad (2.52)$$

Sendo:

$\lambda$  : comprimento de onda em mm

$n_c$  : índice de refração do cristal

$n_s$  : índice de refração da amostra

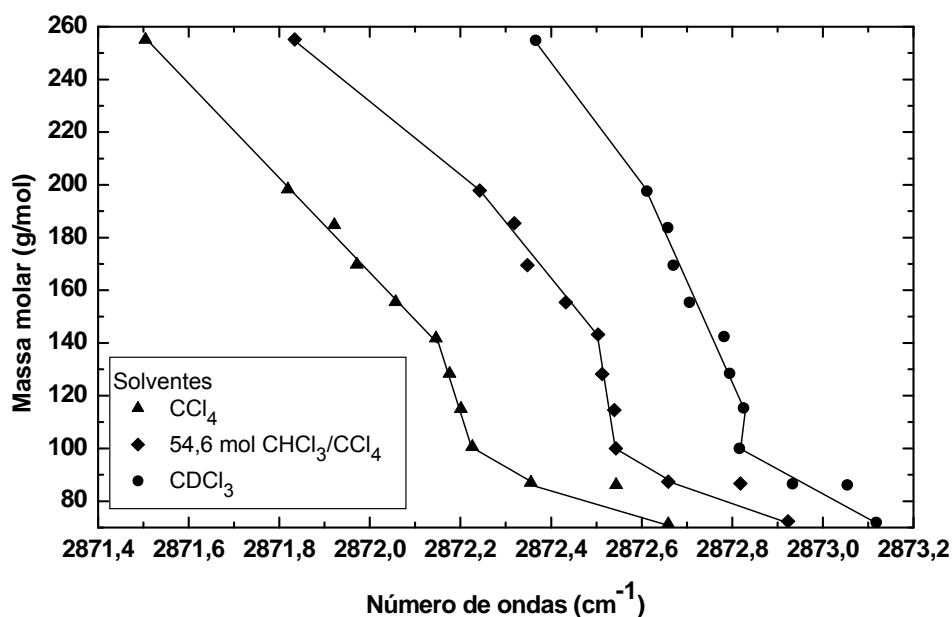
$\theta$  : ângulo do cristal (grau)

Se o ângulo é fixo e igual a 45° então  $\text{sen}2\theta = 1/2$  portanto a profundidade de penetração é dada pela Eq. 2.53.

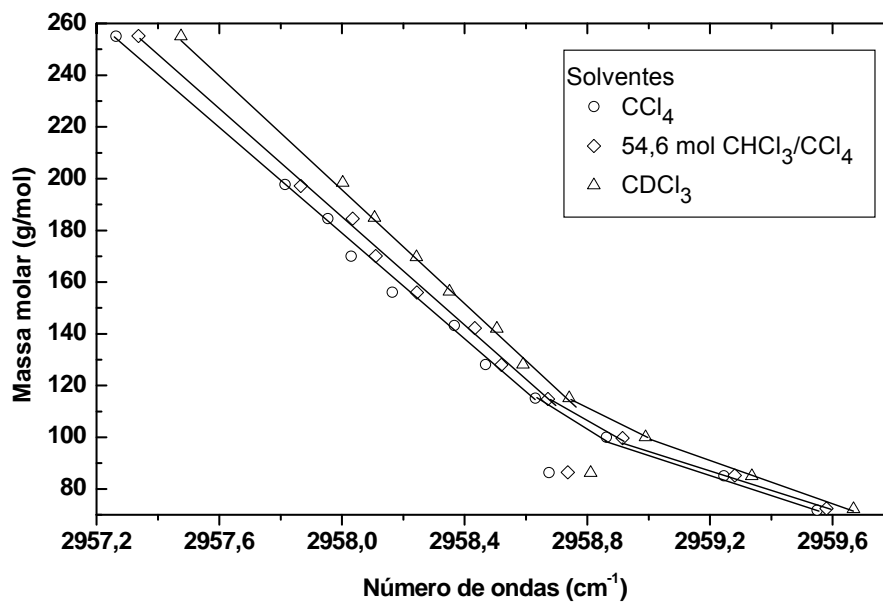
$$dp = \frac{\lambda / n_c}{2\pi[0,5 - (n_s / n_c)^2]^{1/2}} \quad (2.53)$$

Para o cristal de ZnSe a faixa de transmissão se estende de 17.000 até 650  $\text{cm}^{-1}$ , tem um índice de refração igual a 2,4 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ , densidade de 5,27  $\text{g/cm}^3$  e pode ser limpo com água ou acetona. Os solventes que atacam o material são ácidos e álcalis fortes, o material é duro e pode facilmente quebrar [97].

Na caracterização de compostos de baixa massa molar as bandas de absorção relativa às deformações C-H podem variar em função do ambiente químico (solvente) e da massa molar dos compostos [103]. A Fig. 2.14 e Fig. 2.15 mostram a variação da deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H no grupo  $\text{CH}_3$  para uma série de n-alcenos,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , preparados em  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$  e 54,6 mol% de  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ . Os espectros de IR mostraram a frequência ou número de ondas aumenta em função do incremento do número de átomos de carbono [93].



**Figura 2.14** Variação da banda de absorção relativa, em função da massa molar e do solvente, relativo à deformação simétrica ( $\text{CH}_3$ ) para uma série de n-alcenos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) [93].



**Figura 2.15** Variação da banda de absorvância, em função da massa molar e do solvente, relativo à deformação assimétrica ( $\text{CH}_3$ ) de uma série de n-alcenos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) [93].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Polímeros

Os polímeros utilizados neste trabalho foram quatro polipropilenos, um polietileno de alta densidade e três poliestirenos. O polietileno utilizado foi um HDPE comercial do tipo Phillips. Os polipropilenos utilizados foram um PP homopolímero e um copolímero aleatório de propeno-eteno, ambos os polímeros são produtos comerciais. Os outros dois polipropilenos utilizados foram um PP homopolímero e um copolímero aleatório de propeno-eteno, ambos sem nenhuma estabilização e na forma de pó nascente, diretamente coletados do reator. Os poliestirenos utilizados foram três e também são produtos comerciais.

Algumas das propriedades do HDPE, amostra fornecida pela BRASKEM S. A., são apresentadas na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas das propriedades dos polipropilenos comerciais, amostras fornecidas também pela BRASKEM S. A., o polipropileno homopolímero e polipropileno copolímero foram identificados aqui como PPhCE e PPcCE, respectivamente. A Tabela 3.3 mostra algumas das propriedades dos poliestirenos utilizados e foram identificados aqui como PS-N1921, PS-N2380 e PS-168N, sendo os dois primeiros fornecidos pela INNOVA S.A. e o último pela BASF S.A.

**Tabela 3.1** Algumas propriedades do polietileno de alta densidade HDPE

Propriedades*	Polietileno
	HDPE - BT003
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) - ASTM - D792A	0,962
Índice de Fluidez (g/10 min) - ASTM - D 1238	0,33
Ponto Vicat (°C) - ASTM – D 1525 (1kg, 50°C/h)	129

\* Informação retirada da folha de dados do produto.

**Tabela 3.2** Algumas das propriedades do polipropileno homopolímero (PPhCE) e copolímero (PPcCE) comerciais.

Propriedades**	Polipropileno	
	PPhCE	PPcCE
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) - ASTM - D 792 <sup>a</sup>	0,905	0,902
Índice de Fluidez (g/10 min) – ASTM - D 1238	10	10
Ponto Vicat (°C) – ASTM - D 1525 (1kg, 50°C/h)	153	127

\*\* Informação retirada das folhas de dados dos produtos.

**Tabela 3.3** Algumas propriedades dos três poliestirenos utilizados.

Propriedades***	Poliestireno		
	PS-N1921	PS-N2380	PS-168N
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) - ASTM D 792	1,05	1,05	1,04
Índice de Fluidez (g/10 min) - ASTM – D 1238	20	2	1,5
Absorção a umidade (%) - ASTM – D 570	<0,1	<0,1	0.03
Ponto Vicat (°C) - ASTM – D 1525 (1kg, 50°C/h)	92	106	101

\*\*\* Informação retirada das folhas de dados dos produtos.

### 3.1.2 Clorofórmio

O solvente utilizado para a coleta, via lavagem, dos compostos orgânicos voláteis gerados durante a extrusão foi o clorofórmio da marca Hexis com densidade de 1,481-1,486 g/cm<sup>3</sup> e ensaio CHCl<sub>3</sub> GLC de 99,8%.

### 3.1.3 Peróxido DHBP

Para realizar a degradação do polipropileno com reologia controlada foi utilizado o peróxido DHBP (2,5 dimetil -2,5 di-t-butilperoxihexano) que é conhecido comumente como Trigonox 101. O produto é comercializado pela AKZO Chemic e foi adquirido no estado líquido e apresenta uma massa molar de 290,4 g/mol.



## **3.2 Métodos**

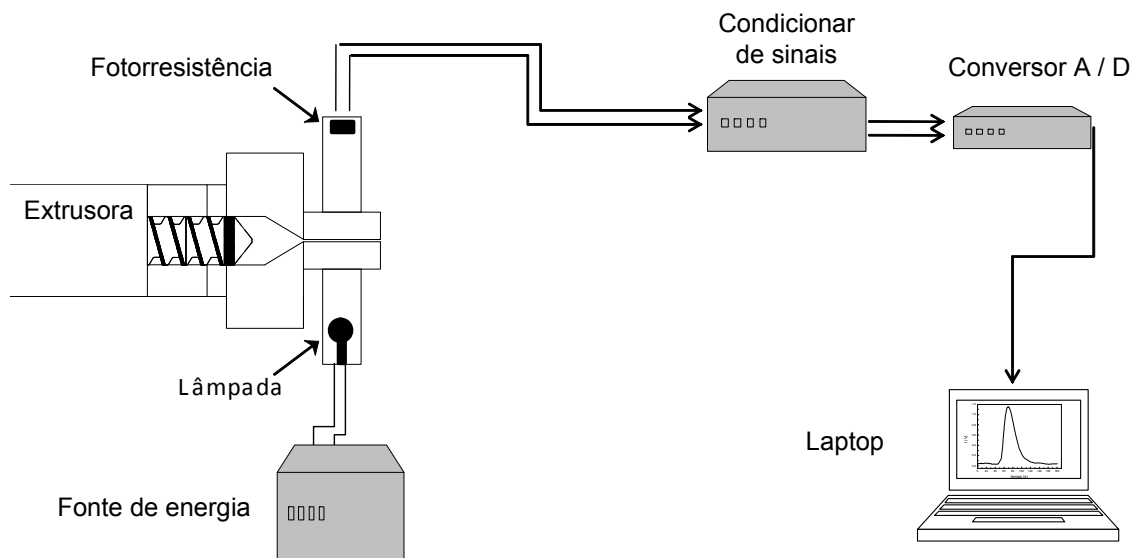
### **3.2.1 Degradação do polipropileno com reologia controlada**

A degradação do polipropileno com reologia controlada foi realizada em uma extrusora dupla-rosca modular, co-rotativa e totalmente interpenetrante, da marca Werner & Pfleiderer modelo ZSK-30, com diâmetro de rosca igual a 30mm e comprimento total do barril de 1.050mm. O processamento reativo (PP + Trigonox 101) durante a extrusão foi acompanhado através do detector óptico instalado na saída de extrusora e que opera em tempo real. Este sistema inicialmente foi projetado e desenvolvido por Santos e Canevarolo [69] e logo melhorado por Mélo e Canevarolo [70] e depois modificado para permitir também o funcionamento no modo de luz polarizada [71].

A mistura do PPcCE com o peróxido Trigonox 101 foi realizada durante a extrusão no estado transiente. As condições operacionais foram de uma velocidade de rotação da rosca de  $100 \text{ min}^{-1}$ , taxa de alimentação de 5 kg/h e perfil de rosca do tipo 2KB45 (ver Fig. 3.3). O peróxido no estado líquido foi previamente encapsulado, dentro de pequenos tubinhos de polipropileno, para poder ser introduzido na forma de pulso durante a extrusão. Esta metodologia permitiu evitar perdas por volatilização logo no início da extrusão e dessa forma garantir que o peróxido seja bem misturado com o polipropileno na região do selo de fundido. O peróxido foi introduzido em concentrações em peso de 0,01; 0,02; 0,04 e 0,09 (w/w).

#### **3.2.1.1 Detector óptico**

O sistema detecção óptico (Fig. 3.1) é constituído por uma matriz tipo fenda, uma lâmpada, uma fotorresistência do tipo LDR (light dependent resistor), fonte de alimentação, sistema condicionador dos sinais, um conversor de sinais de analógico a digitais e um sistema de apresentação e armazenamento de dados (Laptop).

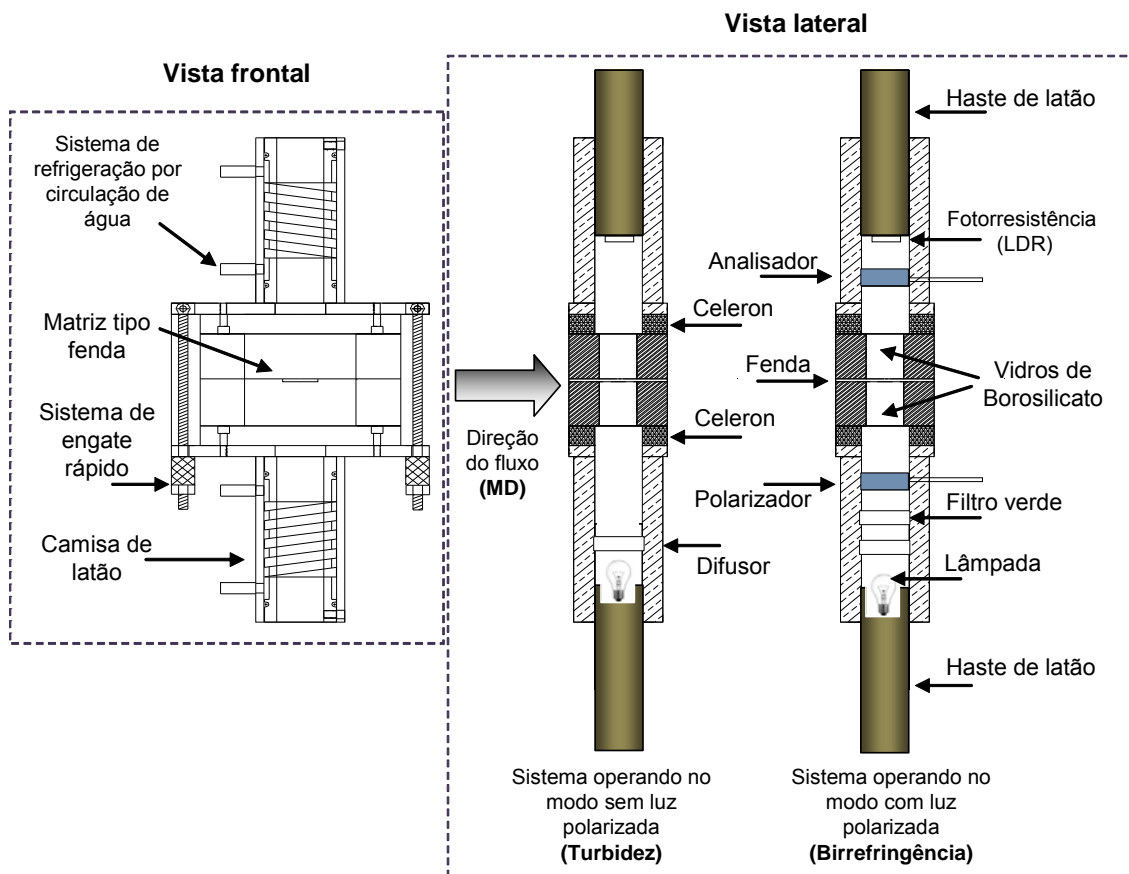


**Figura 3.1** Esquema ilustrativo do funcionamento e montagem do sistema de detecção óptica.

O condicionador de sinais permite medir a voltagem de saída, a qual é controlada pela fotorresistência e logo esses dados são enviados para uma placa conversora de sinais analógicos em digitais. A placa conversora utilizada foi da marca Maxim Instruments. Depois de transformar os sinais em dados digitais, a placa conversora transfere os dados para um computador portátil para visualização e controle dos parâmetros de medida e armazenagem dos dados.

Na Fig. 3.2 podemos ver a fonte luminosa e a fotorresistência acopladas à matriz tipo fenda, a fenda tem dimensões de 15 mm de comprimento e 1,5 mm de largura. A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada de filamento incandescente de 5,0 watts de potência e a fotocélula foi uma fotorresistência LDR com aproximadamente 11mm de diâmetro. Nesta figura podemos observar que ambos ficam presos em hastes metálicas que são condicionados em uma camisa de latão que possui um sistema resfriamento por circulação de água. Para evitar o aquecimento as camisas de latão além de possuir refrigeração também possuem isolamento com placas de celeron. O modo de funcionamento do detector permite operar no modo sem luz polarizada, relacionado a medidas de turbidez, e no modo com luz polarizada as medidas são relacionadas ao fenômeno de birrefringência por fluxo de polímero no

estado fundido. Os vidros polarizadores de acordo a sua disposição podem chamados de polarizador e analisador.



**Figura 3.2** Vistas frontal e lateral do detector óptico acoplado à matriz tipo fenda.

### 3.2.1.2 Normalização do sinal obtido

O sinal obtido pelo detector óptico pode ser normalizado, entre 0 e 1, permitindo corrigir as variações da linha de base e obter dados em uma única escala para fins comparativos. O gráfico da medida real sem tratamento apresenta um sinal entre o valor de linha de base ( $V_0$ ) e a voltagem de saturação ( $V_S$ ) que correspondente ao sinal na ausência de luminosidade, ou seja, um ambiente totalmente escuro (esse valor é determinado desligando-se a fonte de radiação luminosa).

Fazendo  $V_S = 1$  e  $V_0 = 0$ , podemos normalizar a voltagem conforme a Equação 3.1. Sendo  $V_N$  a voltagem normalizada.

$$\frac{V - V_0}{V_S - V_0} = \frac{V_N - 0}{1 - 0} \Rightarrow V_N = \frac{V - V_0}{V_S - V_0} \quad (3.1)$$

Se assumirmos que a redução da intensidade da luz transmitida é relacionada a um aumento da voltagem, então podemos relacionar diretamente o sinal com o fator de atenuação da luz transmitida. A relação entre o fator de atenuação e  $V_N$  pode ser dada pela Eq. 3.2 e se tomamos o logaritmo, em ambos os lados, podemos obter a Equação 3.3.

$$T = 1 - V_N \quad (3.2)$$

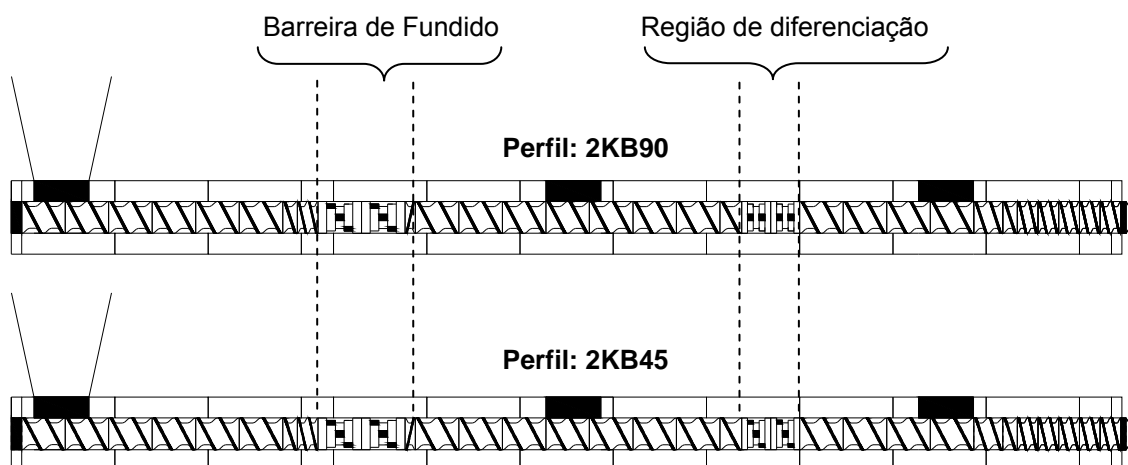
$$\log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{1}{1 - V_N}\right) = \log\left(\frac{V_S - V_0}{V_S - V}\right) \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Degradação termomecânica de polímeros durante a extrusão

A degradação termomecânica e geração de compostos orgânicos voláteis gerados durante a extrusão foram analisadas. As temperaturas utilizadas durante a extrusão foram de 200, 240 e 280°C para o HDPE, para os PP as temperaturas foram de 200, 220 e 240°C e para os PS as temperaturas foram de 220, 240 e 260°C.

Os parâmetros de processamento durante a extrusão foram de uma velocidade de rotação da rosca a 100 min<sup>-1</sup>, perfil de rosca do tipo 2KB90 e uma taxa de alimentação de 2kg/h. Esses parâmetros foram mantidos constantes durante o processamento de todos os polímeros. O perfil de rosca 2KB90 destaca-se por gerar um maior nível de degradação termomecânica em comparação ao perfil 2KB45 [55]. Estes dois perfis de rosca são bem conhecidos e utilizados em nosso grupo de pesquisa e são mostrados na Fig.

3.3. Nesta figura podemos observar a disposição dos vários elementos de rosca ao longo dos perfis de rosca. A zona de selo fundido é constituída por dois elementos de mistura do tipo KB45/5/42 e um elemento de condução de passo reverso 20/10, A diferença entre os perfis se encontra na zona de diferenciação do perfil de rosca, aumentando o tempo de residência e a taxa de cisalhamento. O perfil de rosca do tipo 2KB90 se caracteriza por ter na zona de diferenciação dois elementos de mistura do tipo KB90/5/28 e o perfil do tipo 2KB45 dois elementos de mistura do tipo KB45/5/28. O restante da configuração em ambos os perfis de rosca apresentam os mesmo elementos.

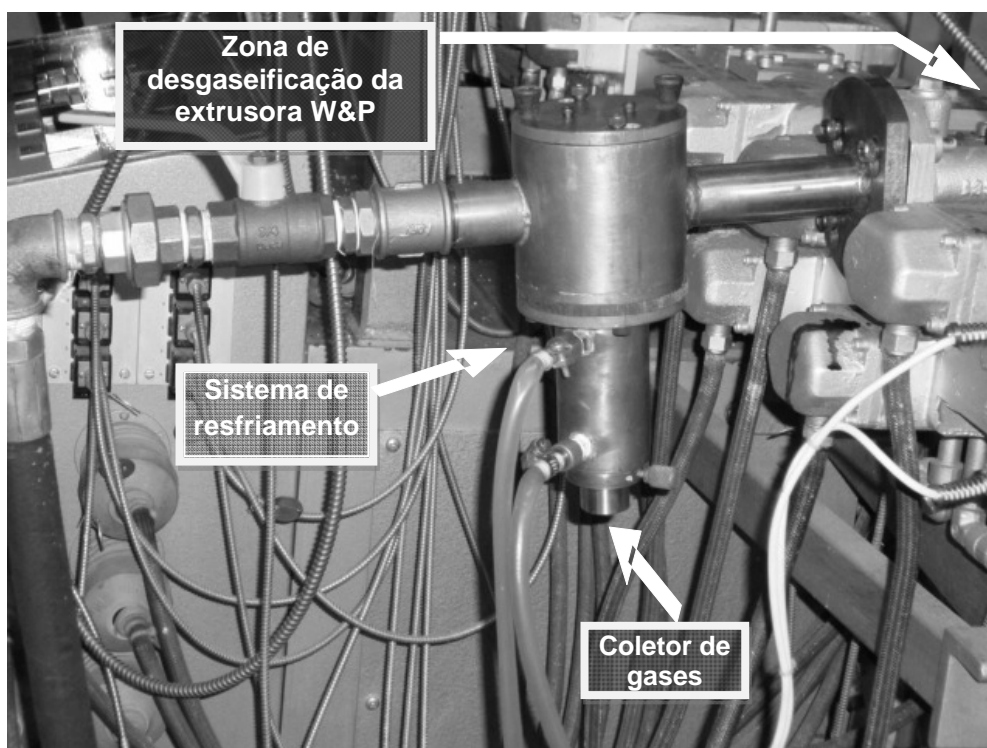


**Figura 3.3** Perfis de rosca do tipo 2KB90 e 2KB45.

### 3.2.2.1 Coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão

Os compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão foram coletados através de um condensador de gases do tipo “dedo frio”. Este acessório foi projetado durante o desenvolvimento deste projeto por meio do software AUTOCAD e depois construído na oficina mecânica do DEMA da UFSCar. Este acessório tem a facilidade de poder ser acoplado e retirado rapidamente à extrusora W&P/ZSK-30 mediante um sistema de engate rápido. O condensador foi projetado de forma que os compostos voláteis gerados

durante a extrusão sejam extraídos da zona de desgaseificação da extrusora e logo transportados até um coletor de gases usinado na forma de um tubo de ensaio. O coletor dos gases fica preso em uma camisa de latão que tem um sistema de resfriamento por circulação de água aproximadamente à temperatura ambiente, o que facilita a condensação dos produtos voláteis provenientes da extrusão. O transporte dos compostos voláteis até o coletor é realizado por meio do fluxo de ar gerado pela bomba de vácuo da própria extrusora. A Fig. 3.4 mostra uma foto do dispositivo instalado na extrusora W&P/ZSK-30.



**Figura 3.4** Acoplamento do sistema de condensação de gases tipo “dedo frio” a extrusora dupla rosca W&P/ZSK-30.

Durante o processamento dos polímeros os compostos orgânicos voláteis, gerados durante extrusão, foram coletados para cada temperatura de extrusão. O tempo de coleta de VOC para cada amostra processada foi de

30min de extrusão, dessa forma a perda de massa pode ser expressa em partes por milhão (ppm), ou seja, coleta em miligramas (mg) de VOC para cada quilograma (kg) de polímero processado. Os VOC coletados via condensação à temperatura ambiente foram removidos via lavagem com 10 mL de clorofórmio para posterior análise.

### **3.2.3 Técnicas de caracterização**

#### **3.2.3.1 Cromatografia de exclusão por tamanho**

A MMD das amostras de HDPE e PP foram obtidas através da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) a alta temperatura. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Waters 150-CV, colunas de Styragel HT na faixa de separação entre  $10^3$  a  $10^6$  (g/mol) e detector por índice de refração. O solvente utilizado foi o triclorobenzeno (TCB) a  $140^\circ\text{C}$ . A curva de calibração foi realizada com 16 padrões de poliestireno monodisperso. A MMD das amostras dos PS foram determinadas através de um cromatógrafo Waters 410, com colunas de Styragel HR, separando massas molares na faixa de  $10^3$  a  $10^6$  e detector por índice de refração. O solvente utilizado foi THF à temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . A curva de calibração foi realizada utilizando-se 14 padrões de poliestireno monodisperso.

As curvas de distribuição de massa molar das amostras dos compostos orgânicos voláteis gerados durante a extrusão, ou seja, compostos de baixa massa molar foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho a baixa temperatura. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Waters 410 com detector por índice de refração e duas colunas ultrastyrigel Waters, separando as massas molares na faixa de  $10^2$  a  $10^4$ . O solvente utilizado foi THF à temperatura ambiente e a curva de calibração foi realizada com 9 padrões de poliestireno monodisperso.

### 3.2.3.2 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A análise química foi realizada por espectroscopia vibracional no infravermelho (IR). O equipamento utilizado foi Espectrômetro por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Spectrum 1000 da marca Perkin Elmer. Filmes poliméricos foram analisados no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

Os compostos orgânicos voláteis gerados durante a extrusão, coletados via lavagem com clorofórmio, foram analisados na forma de soluções utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR). O cristal do acessório ATR é de seleneto de zinco (ZnSe) e as análises foram realizadas na faixa 4000 até 620 $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$  e 10 varreduras.

### 3.2.4 Metodologias para quantificar o nível de degradação

O nível de degradação termomecânica ocasionado nos polímeros durante a extrusão foi acompanhado por meio de duas metodologias. A primeira metodologia permite calcular o número médio de cisões de cadeia por meio de uma relação entre as massas molares numéricas médias do polímero antes e após ter sofrido degradação. A segunda metodologia é mais abrangente e analisa as mudanças na curva toda de distribuição de massa molar através da Função de Distribuição de Cisão e/ou Ramificação de Cadeia (CSBDF) e a Função de Distribuição do Nível de Degradação (DLDF), ambos os métodos, permitem acompanhar de melhor forma os processos de degradação termomecânica de polímeros durante a extrusão.

#### 3.2.4.1 Número médio de cisões de cadeia

O número de cisões de cadeia ( $n_s$ ), ocorrido em um processo de degradação termomecânica pode ser calculado a partir da diferença entre o



número total de cadeias, após ( $N_{T(D)}$ ) e antes ( $N_{T(O)}$ ) ter sofrido degradação (Eq. 3.4).

$$n_s = N_{T(D)} - N_{T(O)} \quad (3.4)$$

Conseqüentemente, pode-se estimar também a fração de cadeias ( $f_s$ ) que sofreram cisão por meio da Eq. 3.5.

$$f_s = \frac{N_{T(D)} - N_{T(O)}}{N_{T(O)}} \quad (3.5)$$

A Eq. 3.4 e Eq. 3.5 podem utilizadas em sistemas monodispersos. No entanto, como os materiais poliméricos são sistemas polidispersos essas equações não podem ser aplicadas diretamente, sendo assim necessário utilizar um artifício matemático que nos permita calcular o número total de moléculas.

Se o peso da amostra é normalizado à unidade ( $\sum N_i M_i = W_T = 1$ ), podemos relacionar diretamente a massa molar numérica média com o número total de moléculas ( $\sum N_i = N_T$ ). Portanto, essa relação é exclusiva da  $\bar{M}_n$  e não de qualquer outra massa molar média de ordem superior. A  $\bar{M}_n$  nada mais é a normalização do peso da amostra pelo número total de moléculas contidas nesta amostra (ver Eq. 3.6).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{W_T}{N_T} = \frac{\text{Massa total da amostra}}{\text{Número total de moléculas na amostra}} \quad (3.6)$$

Assim, para um sistema polidisperso, é possível calcular o número de moléculas presentes ( $N_T$ ) conhecendo-se sua massa molar numérica média segundo a Eq. 3.7.

$$N_T = \frac{1}{\bar{M}_n} \quad (3.7)$$

Se assumirmos que a perda de massa por volatilização durante a degradação termomecânica é desprezível e sabendo-se que durante a obtenção das curvas de SEC o peso da amostra analisada é uma constante, então podemos considerar como válida a conservação de massa (Eq. 3.8).

$$\sum W_i = W_{T(O)} = W_{T(D)} \quad (3.8)$$

Tendo em mente a Eq. 3.8 e partindo-se da Eq. 3.7 e substituindo-a na Eq. 3.4 podemos calcular o número de cisões de cadeia em um mol de moléculas, que multiplicado pela constante de Avogadro fornece o número de cisões de cadeia ( $n_s$ ) por grama de polímero, como mostra a Eq. 3.9:

$$n_s = W_T N_A \left( \frac{1}{\bar{M}_{n(D)}} - \frac{1}{\bar{M}_{n(O)}} \right) \quad (3.9)$$

Sendo  $W_T$  a massa normalizada ( $W_T = 1$ ),  $N_A$  a constante de Avogadro,  $\bar{M}_n$  a massa molar numérica média, os subscritos (O) e (D) referem-se ao polímero virgem e após ter sofrido degradação, respectivamente.

Por outro lado, se a Eq. 3.7 for substituída na Eq. 3.5 obtemos a Eq. 3.10, a qual permite calcular a fração (ou percentagem) de cadeias que sofreram cisão ( $f_s$ ).

$$f_s = \frac{\bar{M}_{n(O)}}{\bar{M}_{n(F)}} - 1 \quad (3.10)$$

Valores de  $f_s$  positivos indicam que houve preferencialmente cisão de cadeia. Valores compreendidos entre  $0 < f_s < 1$  indicam que menos de 100% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão de cadeia. Se  $f_s = 1$  indica que 100% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão de cadeia e quando  $f_s > 1$  estima-se que houve mais de uma cisão por cadeia inicial. Valores negativos na Eq. 3.9 e 3.10 indicam que os mecanismos de ramificação (e/ou ligações cruzadas) foram predominantes sobre a cisão de cadeia, ou seja, existe uma redução do número inicial de moléculas.

#### 3.2.4.2 Função de Distribuição de Cisão de Cadeia

Anteriormente foi proposta por nos esta metodologia [41, 56] para acompanhar os processos de degradação termomecânica de polímeros durante a extrusão. A metodologia permite calcular os deslocamentos das curvas de MMD e foi chamada de Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) ou ramificação de cadeia (CBDF) segundo o mecanismo principal de degradação. No entanto, se o processo de degradação for misto pode ser chamada de Função de Distribuição de Cisão / Ramificação de Cadeia CSBDF. Neste trabalho, consideramos que esta metodologia não permite calcular realmente a distribuição do número de cisões de cadeia, como indicado na sua proposta inicial. Esta metodologia segue os deslocamentos das massas molares (pesos moleculares) e não calculada diretamente a variação do número de moléculas para cada massa molar da distribuição. A metodologia da CSBDF é calculada a partir de distribuições mássicas de massa molar (distribuição de peso molecular) e para poder determinar a distribuição do número de cisões de cadeia é necessário utilizar distribuições numéricas de massa molar.

A metodologia proposta na CSBDF permite acompanhar o deslocamento de qualquer massa molar que compõe a curva de distribuição com relação a sua referência. Por exemplo, se assumirmos que  $w(\log M, 0)$  e  $w(\log M, D)$  representam as distribuições de uma amostra antes (0) e após ter sofrido

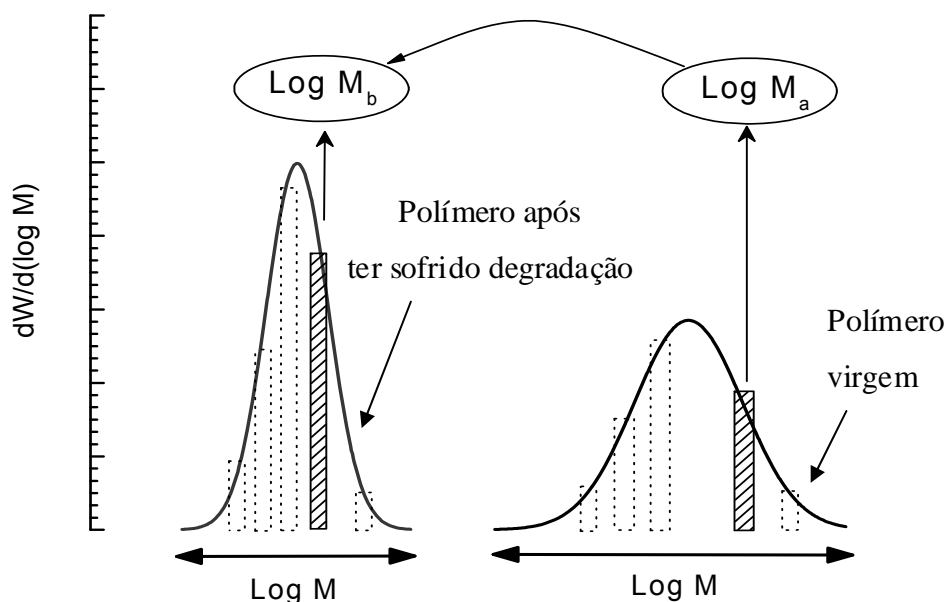
degradação (D), então podemos calcular o deslocamento desta curva com relação à curva de referência através da relação apresentada na Eq. 3.11, ou seja, duas massas molares podem ser correlacionadas quando apresentem a mesma concentração cumulativa. A Fig. 3.5 mostra um esquema representativo desta correlação.

A massa molar em  $\log M_a$  pode ser correlacionada com a massa molar em  $\log M_b$  quando:

$$\int_{\log M_i}^{\log M_a} w(\log M, D) dM = \int_{\log M_j}^{\log M_b} w(\log M, 0) dM \quad (3.11)$$

Sendo assim, podemos definir por meio da Eq. 3.12, a Função de Distribuição de Cisão/Ramificação de Cadeia (CSBDF). A CSBDF quantifica o deslocamento das massas molares para uma mesma concentração cumulativa.

$$CSBDF = \log(M_j, D) - \log(M_b, 0) \quad (3.12)$$



**Figura 3.5** Esquema ilustrativo da correlação de duas massas molares segundo a metodologia da CSBDF.

### 3.2.4.3 Função de Distribuição do Nível de Degradação

Para aplicar esta metodologia é necessário utilizar distribuições numéricas de massa molar. Portanto, a seguir apresentamos um procedimento para converter uma distribuição mássica de massa molar (distribuição de peso molecular) em uma distribuição numérica de massa molar.

Se assumirmos que  $F(M,0)$  é uma função integral de massa molar (distribuição cumulativa) normalizada (Eq. 3.13), então pode se calcular a sua derivada por meio da Eq. 3.14 e obter a distribuição diferencial, ou seja, a distribuição mássica de massa molar.

$$F(M,0) = \int w(M,0)dM = 1 \quad (3.13)$$

$$w(M,0) = \frac{dF(M,0)}{dM} \quad (3.14)$$

Como uma curva de distribuição permite determinar a população para qualquer intervalo, é importante que a área sob a curva seja conhecida ou tenha um valor constante (normalizada) para poder realizar análises comparativas. Nesse contexto, Friedman [21] apresentou uma metodologia para correlacionar uma curva de distribuição mássica de massa molar quando descrita na forma linear e logarítmica.

Por exemplo, se assumirmos que  $M_i$  e  $M_k$  são as massas molares dos extremos de uma curva de distribuição mássica de massa molar, então, a correlação desta distribuição quando descrita na forma linear e logarítmica pode ser expressa por meio da Eq. 3.15 e 3.16.

$$\int_{M_i}^{M_k} w(M,0)dM = \int_{\log M_i}^{\log M_k} w(10^{\log M},0) \cdot 10^{\log M} \cdot \ln(10) \cdot d(\log M) = W_T = 1 \quad (3.15)$$

$$w(\text{Log}M,0) = w(M,0) \cdot M \cdot \ln(10) \quad (3.16)$$

Se  $w(M,0)$  representa uma distribuição mássica de massa molar, a distribuição numérica de massa molar  $n(M,0)$  pode ser obtida através da Eq. 3.17. Sendo  $N_A$  a constante de Avogadro.

$$n(M,0) = \frac{w(M,0)}{M} N_A = \frac{w(\text{Log}M,0)}{M^2 \cdot \ln(10)} N_A \quad (3.17)$$

Através da Eq. 3.18 podemos calcular a distribuição do número de cisões de cadeia,  $n_s(M,0)$ , definida como o número de cisões em cada massa molar que compõe a distribuição numérica de massa molar inicial. Segundo esta equação se assume que valores positivos são relacionados à perda de moléculas em uma determinada massa molar ocasionado pelo processo de cisão de cadeia e valores negativos são relacionados ao um aumento no número de moléculas. Estas mudanças são consequência dos processos de degradação nos polímeros seja por cisão de cadeia e/ou ligações cruzadas e devem ser cuidadosamente analisados.

$$n_s(M, D) = -[n(M, D) - n(M, 0)] \quad (3.18)$$

A fração de cadeias que sofreu cisão em cada massa molar também pode ser calculada através da Eq. 3.19.

$$f_s(M, D) = \frac{n(M, D) - n(M, 0)}{n(M, 0)} \quad (3.19)$$

Agora tendo em mente a Eq. 3.19 podemos calcular a Função de Distribuição do Nível de Degradação através da Eq. 3.20. Esta equação permite quantificar a redução ou aumento do número de moléculas em cada massa molar que compõe a distribuição, ou seja, permite quantificar o número de cisões de cadeia e determinar qual é processo de cisão de cadeia. Esta metodologia também permite obter a massa molar crítica ( $M_c$ ) acima da qual o

processo de cisão de cadeia se torna predominante. A Eq. 3.21 pode ser aplicada quando a MMD é descrita na forma de grau de polimerização.

$$\text{DLDF} = I_s(M, D) = -\log[f_s(M, D) + 1] \quad (3.20)$$

$$\text{DLDF} = I_s(x, D) = -\log[f_s(x, D) + 1] \quad (3.21)$$

#### 3.2.4.4 Simulação dos processos de degradação termomecânica.

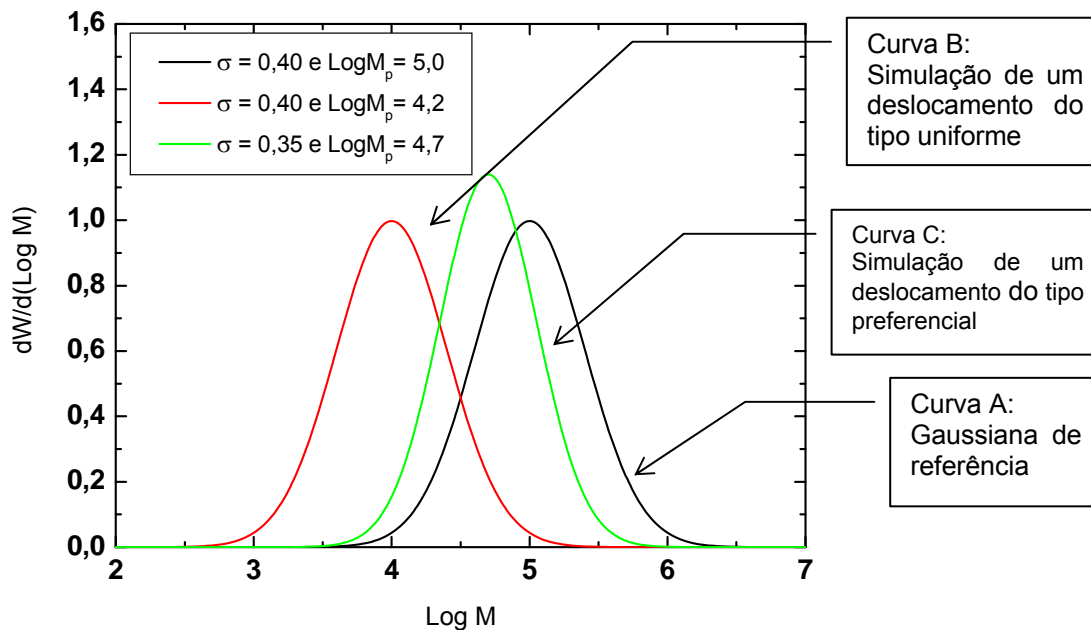
Os processos de degradação termomecânica podem ser simulados utilizando distribuições teóricas e as mudanças nestas distribuições podem ser analisadas através das metodologias da CSDF e DLDF. Durante o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos a distribuição Gaussiana e a distribuição de Schult-Zimm e os resultados se mostraram similares, portanto apresentaremos apenas a simulação com a distribuição Gaussiana.

A distribuição Gaussiana apresenta valores positivos e negativos. Para evitar valores negativos de massa molar, os quais não existem, é necessário fazer com que os valores de massa molar sejam apropriadamente distribuídos. Deste modo podemos descrever a distribuição Gaussiana através da Eq. 3.22. A integral desta distribuição é igual à unidade  $\int w(\log M, 0) d(\log M) = 1$ .

$$w(\log M, 0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\log M - \log M_p)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.22)$$

Sendo  $\log M_p$  a massa molar no pico da curva gaussiana que também é o centro da curva,  $\sigma$  é o desvio padrão que define a largura da curva de distribuição.

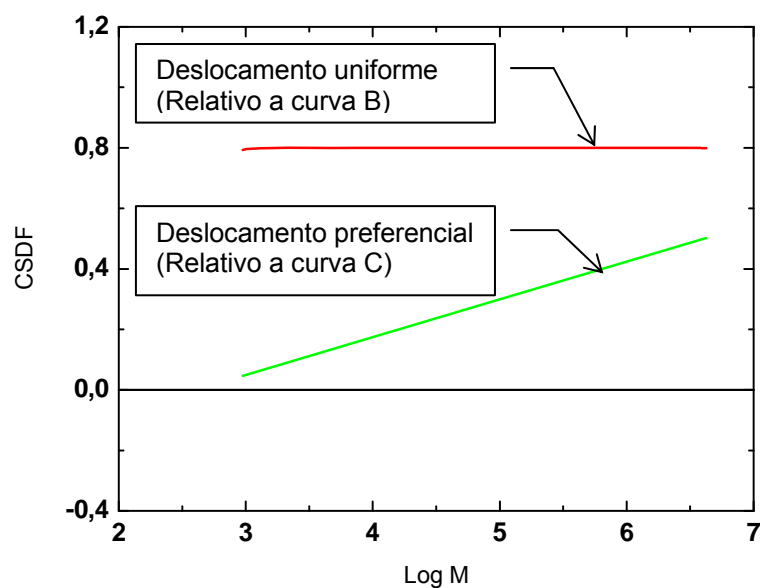
A distribuição Gaussiana através das mudanças nos valores dos parâmetros  $\log M_p$  e  $\sigma$  permite simular dois deslocamentos nas curvas de MMD como mostrado na Fig. 3.6.



**Figura 3.6** Simulação dos deslocamentos das curvas de MMD por meio de curvas Gaussianas.

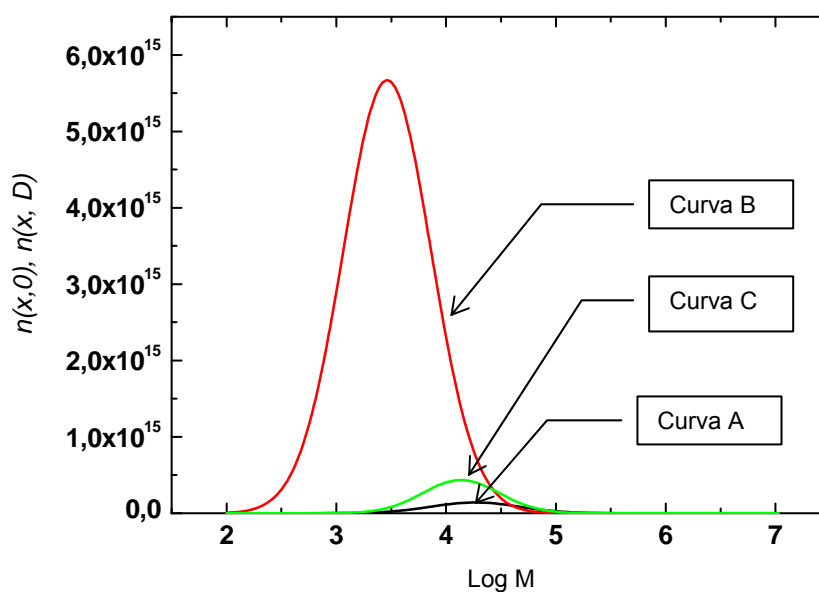
As curvas de CSDF calculadas para as curvas da Fig. 3.6 são apresentadas na Fig. 3.7 e observamos a simulação de dois tipos de deslocamentos nas curvas de MMD. O primeiro é um *deslocamento uniforme* de toda a distribuição no sentido de menores valores de massa molar e a curva de CSDF se apresenta como uma linha reta sem nenhuma inclinação que representa um processo de degradação termomecânica pelo mecanismo de cisão de cadeia do tipo aleatório. O *deslocamento preferencial* é representado por uma curva de CSDF do tipo linear, com uma inclinação positiva, e este processo representa um mecanismo de cisão de cadeia do tipo preferencial, ou seja, maior probabilidade de cisão de cadeia nas massas molares elevadas. O primeiro caso, deslocamento uniforme, pode ser simulado por mudanças nos valores do pico, mantendo-se a largura da distribuição constante. O deslocamento preferencial pode ser simulado por mudanças nos valores pico e também por uma redução na largura da distribuição.





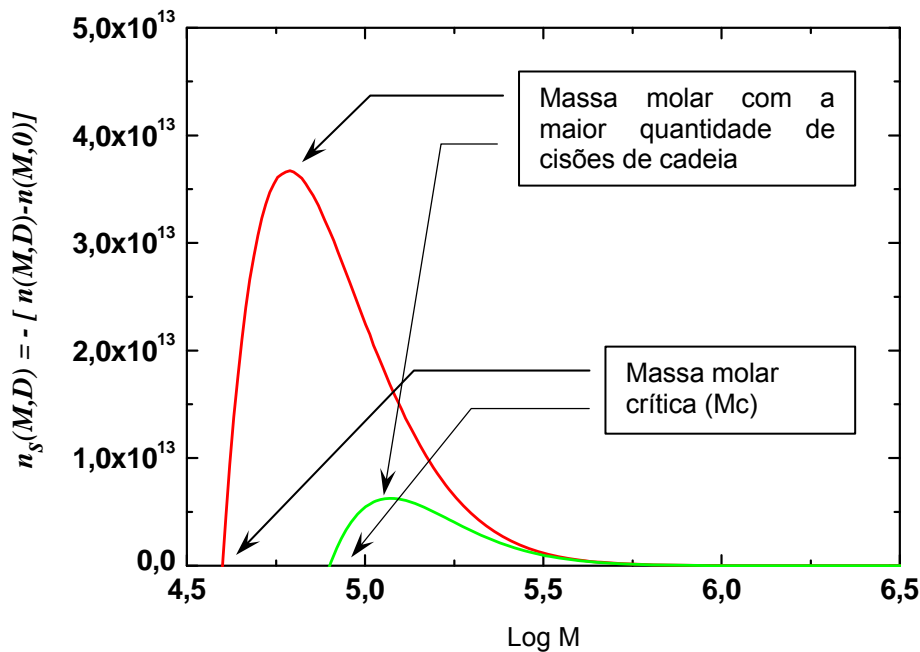
**Figura 3.7** Curvas da CSDF calculadas para as distribuições apresentadas na Fig. 3.6.

Para explicar a metodologia da Função de Distribuição do Nível de Degradação, seguidamente calculamos as distribuições numéricas de massa molar (Fig. 3.8) desde as distribuições mostradas na Fig. 3.6.



**Figura 3.8** Distribuições numéricas de massa molar relativas às curvas apresentadas na Fig. 3.6.

A Fig. 3.9 mostra uma região ampliada das curvas de distribuição do número de cisões de cadeia na qual podemos observar o número de cisões de cadeia em cada massa molar que compõe a distribuição. Nesta figura, podemos observar a massa molar que sofreu o maior número de cisões de cadeia, valor relativo ao pico máximo, e a massa molar crítica ( $M_c$ ) acima da qual o processo de cisão de cadeia se torna predominante.



**Figura 3.9** Distribuição do número de cisões de cadeia calculadas a partir das curvas mostradas na Fig. 3.8.

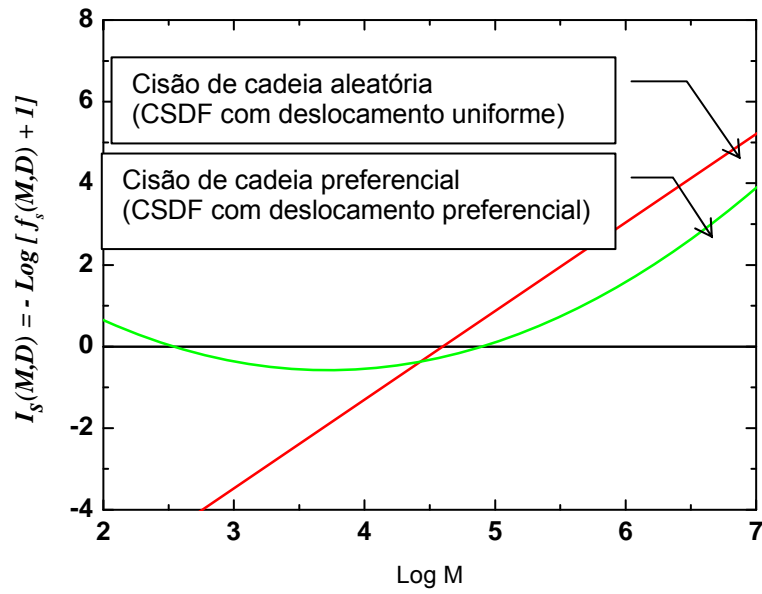
O deslocamento uniforme ou preferencial, mostrados pelas curvas de CSDF, são conseqüência dos mecanismos de cisão de cadeia os quais são elucidados de melhor forma através da DLDF. Neste contexto, para um melhor entendimento podemos analisar através da Eq. 3.23 a correlação entre a probabilidade de cisão de cadeia ( $\xi$ ) e o número de cisões de cadeia ( $n_s$ ). Esta equação pode ser estendida para a distribuição de número de cisões de cadeia expressa através da DLDF. Através desta equação podemos observar que a probabilidade de cisão de cadeia é inversamente proporcional ao número

de ligações  $(x-1)$ . No caso de  $x$  ser um valor elevado então podemos assumir como válida a seguinte expressão  $(x-1 \cong x)$ .

$$\xi = \frac{n_s}{(x-1)} \quad (3.23)$$

De acordo com esta correlação podemos analisar que o processo cisão de cadeia aleatória, ou seja, igual probabilidade de cisão para todas as massas molares mostra que cadeias com elevada massa molar sempre serão as mais favorecidas a sofrer maior quantidade de cisões de cadeia devido à sua maior quantidade de ligações químicas. A probabilidade de cisão de cadeia neste caso é proporcional ao número de ligações. Portanto, o deslocamento uniforme, mostrado pela CSDF, é correlacionado com um processo cisão de cadeia do tipo pseudo-aleatório, no entanto este processo será chamado por nos de simplesmente aleatório. O deslocamento preferencial mostrado pela CSDF é ocasionado por um mecanismo de cisão preferencial, ou seja, as cadeias com elevada massa molar apresentam um incremento da probabilidade de cisão de cadeia de forma exponencial com aumento da massa molar.

A inclinação das curvas de DLDF, acima da  $M_c$ , é relacionada à intensidade da probabilidade de cisão de cadeia. Se curva for linear ou exponencial indica que o mecanismo de cisão cadeia é aleatório ou preferencial, respectivamente. Também podemos observar que o processo de cisão de cadeia aleatória tem a tendência de gerar uma maior quantidade de cadeias poliméricas com menor massa molar e no processo do tipo preferencial se gera preferencialmente cadeias com alguma massa molar específica. A massa molar crítica também pode ser determinada através das curvas da DLDF.

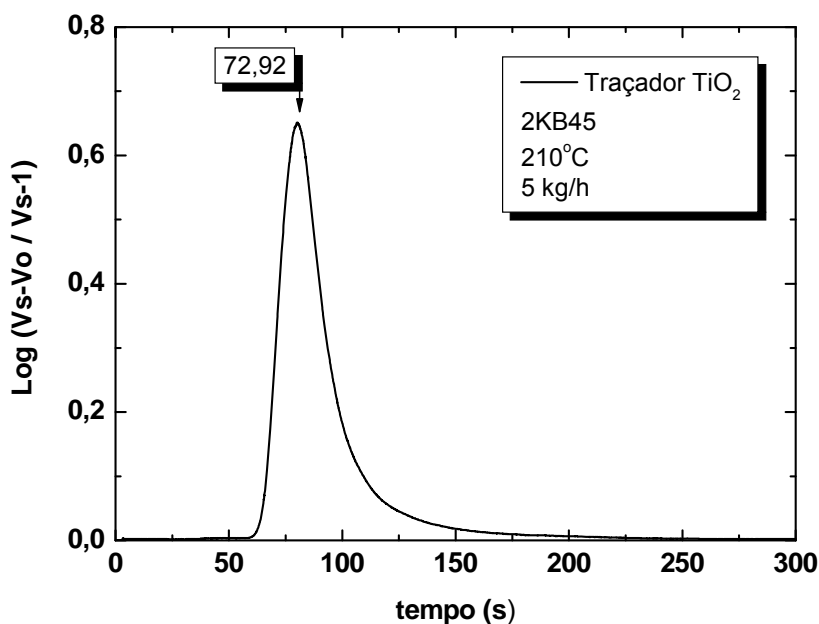


**Figura 3.10** Curvas da DLDF calculadas a partir das distribuições apresentadas na Fig. 3.8.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Degradação do polipropileno com reologia controlada

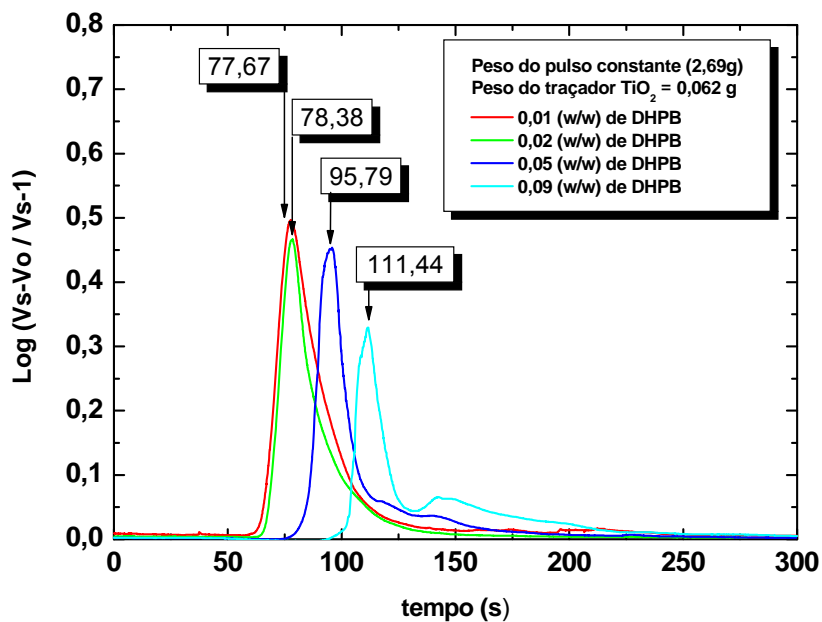
A degradação do polipropileno com reologia controlada durante o processo de extrusão foi acompanhada em tempo real por meio do detector óptico desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. O peróxido DHBP foi colocado na forma de pulsos durante a extrusão no estado transiente. Inicialmente colocamos um pulso de  $\text{TiO}_2$  para obter a curva de DTR (Fig. 4.1) e assim poder calcular o tempo médio de residência nas condições operacionais utilizadas que foram de uma taxa de alimentação de 5 kg/h, temperatura de extrusão de  $210^\circ\text{C}$  e velocidade de rotação de 100 rpm.



**Figura 4.1** Curva de DTR durante a extrusão do PPcCE utilizado o perfil de rosca do tipo 2KB45.

Seguidamente, colocamos os pulsos na extrusora contendo diferentes concentrações de peróxido mantendo a concentração (em peso) do traçador ( $\text{TiO}_2$ ) constante e peso total do pulso em torno de 2,69g. Os resultados são mostrados na Fig. 4.2 e podemos observar que houve deslocamento da curva

de DTR e aumento no tempo de residência, além da formação de uma curva bimodal com o aumento da concentração de peróxido. Durante os experimentos observamos uma queda na vazão e logo após um tempo o fluxo polimérico retornava com um aumento na pressão na saída da extrusora. Este comportamento é devido a uma redução da viscosidade do polipropileno no interior da extrusora dificultando o arraste do polímero fundido ao longo do perfil da rosca ocasionando uma queda na vazão. Após um tempo e com um maior preenchimento nos elementos de rosca com o material acumulado aumentou-se a pressão o que permitiu que o material fosse arrastado novamente à saída da extrusora.

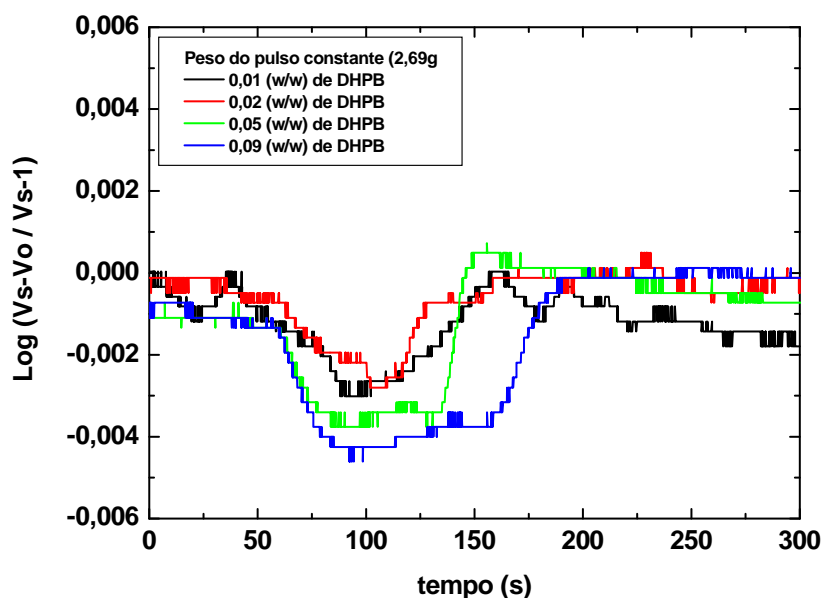


**Figura 4.2** Curvas de DTR de pulsos contendo dióxido de titânio (traçador) e peróxido DHPB em diferentes concentrações.

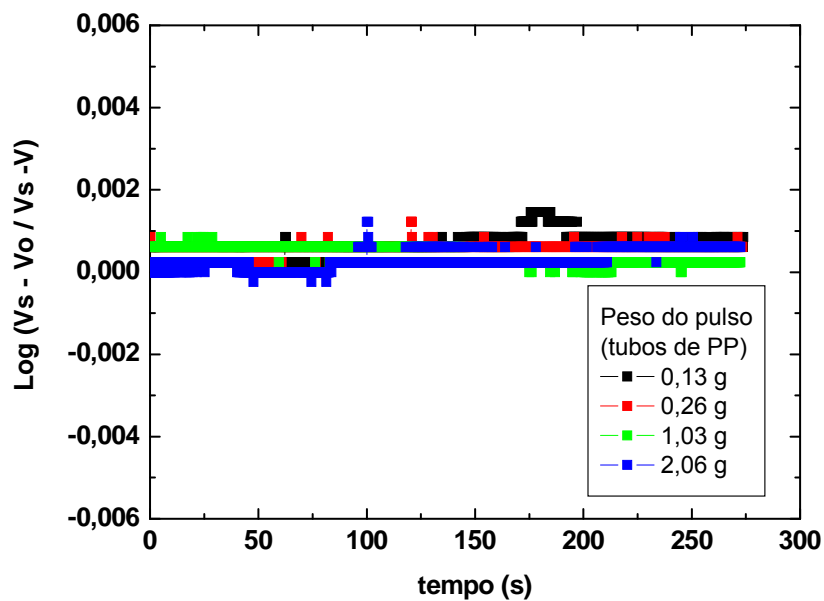
Logo depois introduzimos pulsos sem traçador e contendo só peróxido nas mesmas concentrações anteriores e observamos que o detector óptico teve sensibilidade, quase dentro da faixa de ruído do sinal, às mudanças no fluxo polimérico ocasionado pela degradação do polímero.

Após ter cuidado de vários detalhes – entre eles a limpeza da rosca da extrusora e limpeza das janelas de vidro no sistema de detecção – conseguimos melhorar a linha base e minimizar o ruído experimental. Seguidamente fizemos vários testes para ver se realmente o detector mostrava sensibilidade aos efeitos ocasionados pela degradação com peróxido e pudemos observar que realmente o sinal era devido à influência do peróxido (Fig. 4.3). Também verificamos se a mudança no sinal poderia ter sido ocasionada pelas características do material dos tubinhos utilizados e os resultados, apresentados na Fig. 4.4, mostraram que o peso e tipo de PP com que foram feitos os tubinhos não influenciavam o sinal do detector.

Fazendo uma análise comparativa da redução da intensidade do sinal com relação à intensidade do sinal obtida com traçador de  $\text{TiO}_2$  observamos que houve uma redução de aproximadamente 150 vezes.



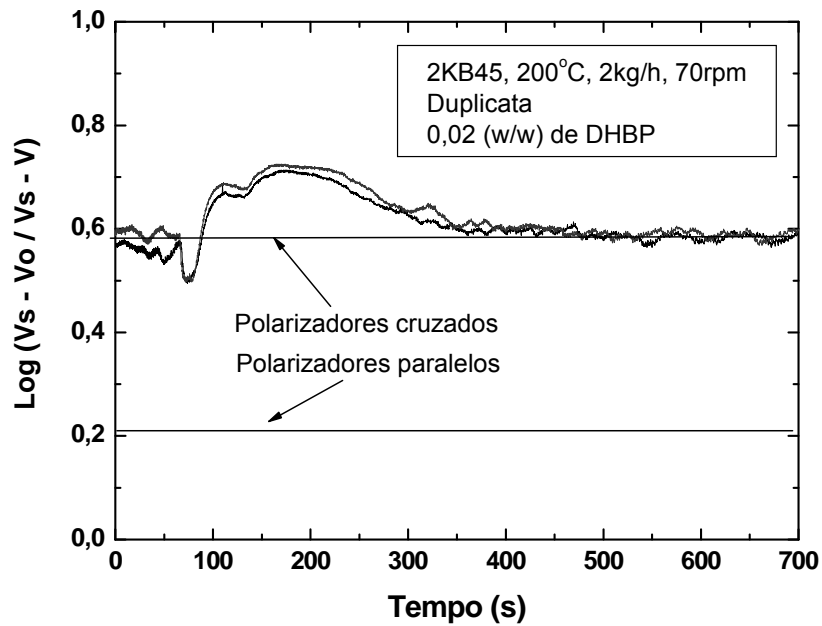
**Figura 4.3** Sinais obtidas pelo detector óptico durante a extrusão do PPcE com diferentes concentrações de peróxido.



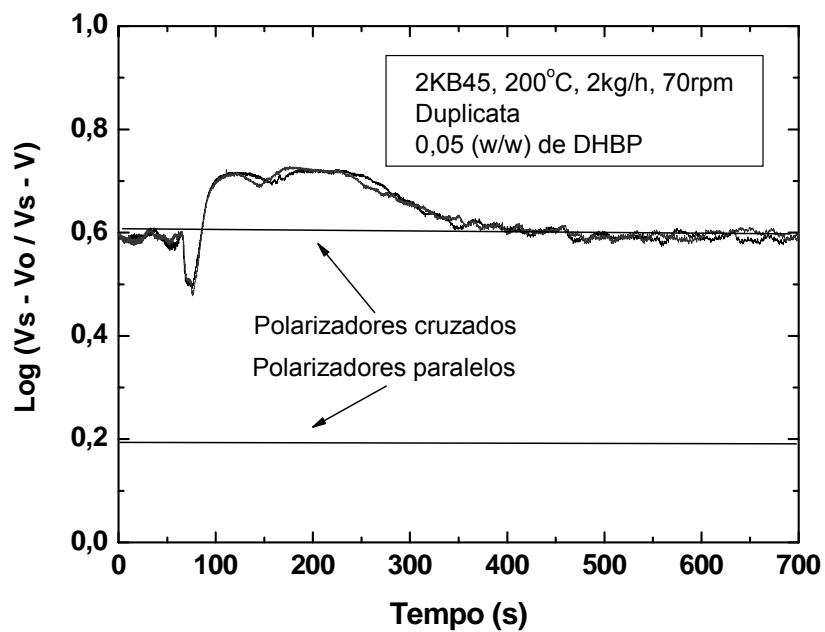
**Figura 4.4** Variação do sinal obtido pelo detector óptico com a adição de tubinhos de PP com diferentes concentrações em peso.

Os resultados mostrados anteriormente correspondem aos sinais obtidos pelo detector óptico operando no modo de turbidez. Seguidamente apresentaremos os resultados experimentais utilizando o detector óptico no modo de birrefringência. Nas Figuras 4.5 e 4.6 apresentamos os sinais obtidos pelo detector óptico, operando com os polarizadores cruzados, e podemos observar que houve um incremento de 25 vezes com relação ao sinal captado pelo detector no modo de funcionamento sem vidros polarizadores (turbidez).





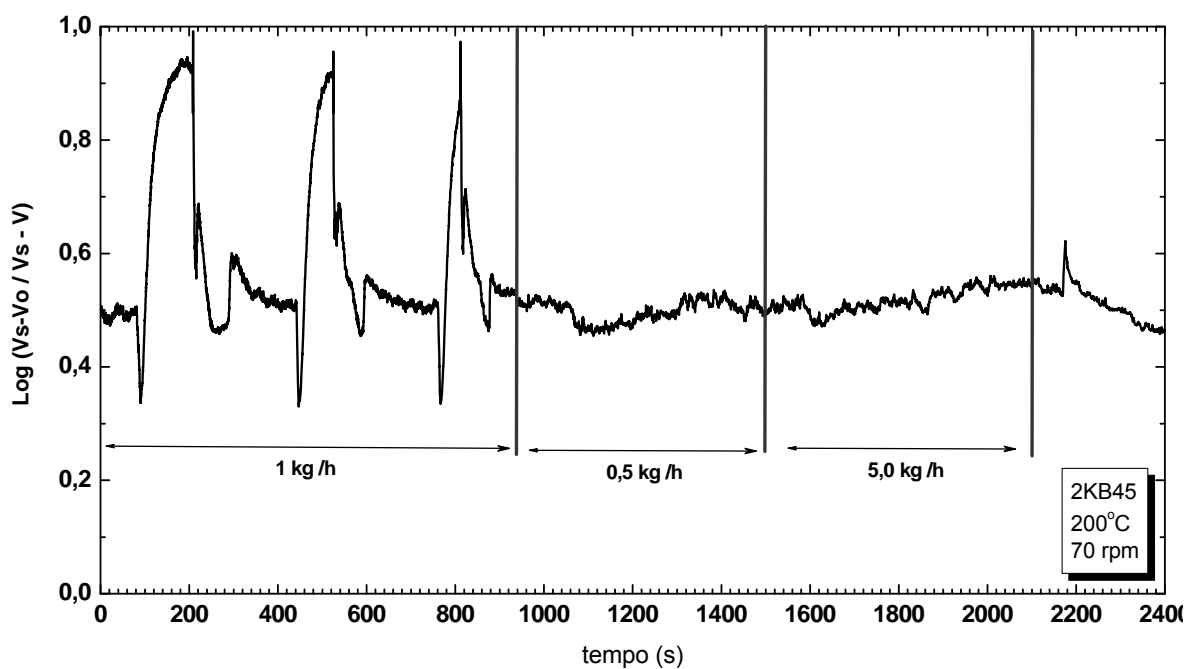
**Figura 4.5** Sinal obtida pelo detector óptico com a adição de um pulso de DHBP (0,02% em peso).



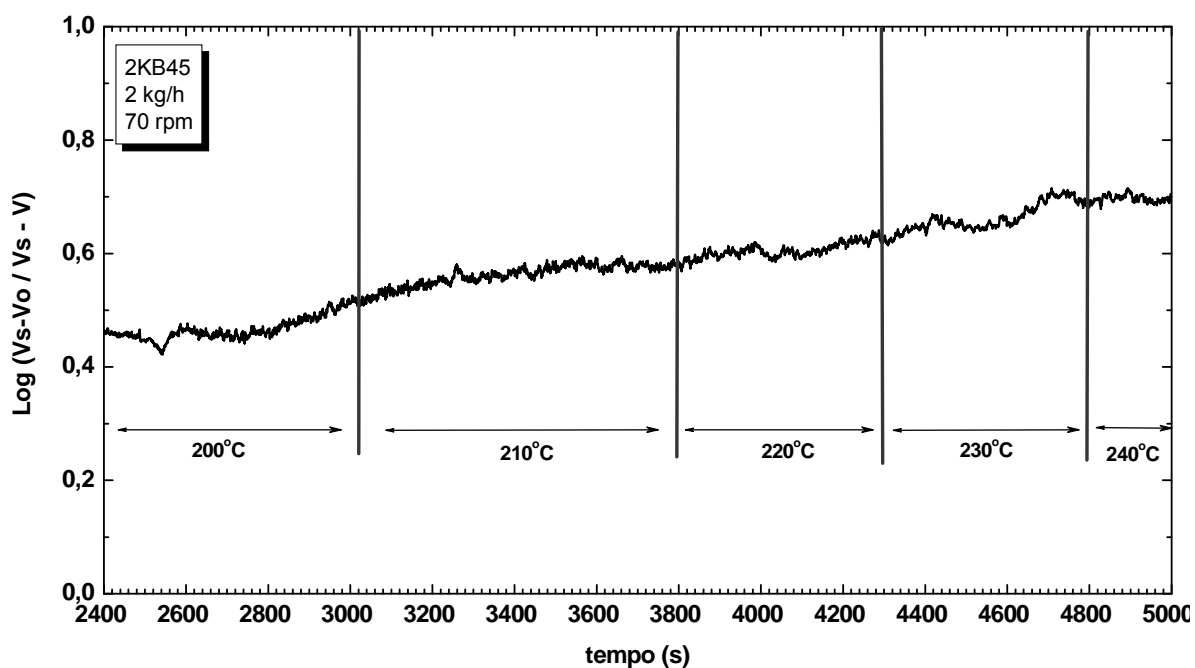
**Figura 4.6** Variação do sinal obtida pelo detector óptico com adição de um pulso de DHBP (0,05% em peso).

Durante a realização de vários testes, utilizando os polarizadores, observamos que ele era muito sensível a vários parâmetros operacionais durante a extrusão. Na Fig. 4.7 apresentamos a influência no sinal do detector devido a vários parâmetros operacionais durante o processo de extrusão. Na faixa de 0 a 1.000 segundos foram realizados três testes, os quais consistiram em parar a alimentação e rotação da rosca e logo após um tempo iniciadas outra vez, o que fez com que observássemos mudanças no sinal do detector. Nas seguintes faixas diminuimos a taxa de alimentação e logo a incrementamos é observou-se também sensibilidade do detector. Na faixa de 2.400 a 5.000 segundos observamos que com o aumento da temperatura o sinal obtido pelo detector aumentou. Tudo isso mostra que o detector é sensível a vários parâmetros operacionais. O sinal da linha base operando no modo de polarizadores cruzados dependente de vários parâmetros operacionais que influenciam o fluxo polimérico e que deverão ser controlados em próximos trabalhos de pesquisa a serem desenvolvidos. Estas mudanças no sinal do detector são relacionadas a fenômenos de birrefringência por fluxo no estado fundido de polímeros.

Amostras do polipropileno com reologia controlada foram coletadas durante a extrusão no estado transiente no tempo de residência em 180 segundos (ver figuras 4.5 a 4.6) e logo depois analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho. As amostras correspondem à degradação do PPcCE com peróxido DHBP, utilizando as concentrações de 0,2 e 0,5 % (em peso). A Fig. 4.8 mostra as curvas de distribuição de massa molar da amostra virgem e após degradação com peróxido. Na Tabela 4.1 se encontram as massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem; fração e número de cisões de cadeia. Os resultados mostram que as massas molares médias decrescem com aumento da concentração de peróxido e o número de cisões de cadeia aumenta de 15 para 30% com o aumento de peróxido de 0,2 a 0,5 (w/w), respectivamente.

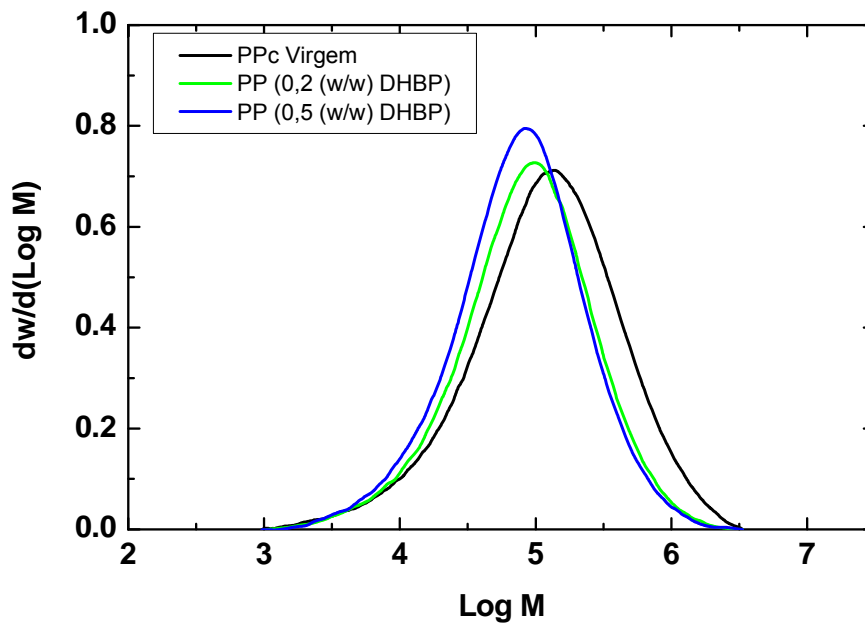


(a)



(b)

**Figura 4.7** Variação do sinal da linha base em função de vários parâmetros operacionais durante a extrusão. (a) 0 a 2.400seg. (b) 2.400 a 5.000 seg.



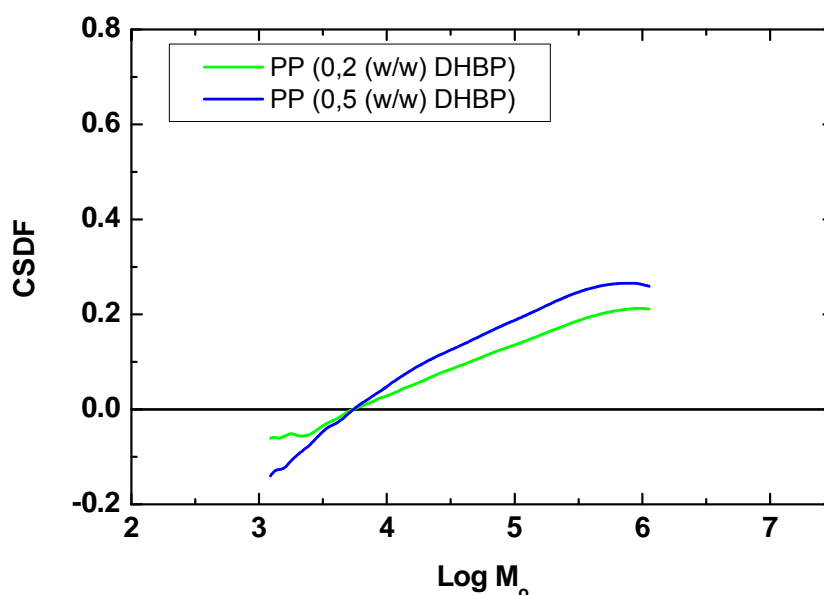
**Figura 4.8** Curvas de MMD do PPcCE virgem e depois de degradado com o peróxido DHBP em concentrações de 0,2 e 0,5 (w/w).

**Tabela 4.1** Massas molares médias; polidispersão de primeira e segunda ordem; fração e número de cisões de cadeia do PPcCE após degradação com peróxido DHBP.

Polímero - DHBP (% em peso)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$n_s$	$f_s$
PPcCE - virgem	47.000	229.000	4,87	2,80		
PPcCE - 0,02%	41.000	151.000	3,68	3,09	1,9E+18	0,15
PPcCE - 0,05%	36.000	134.000	3,72	2,84	3,9E+18	0,31

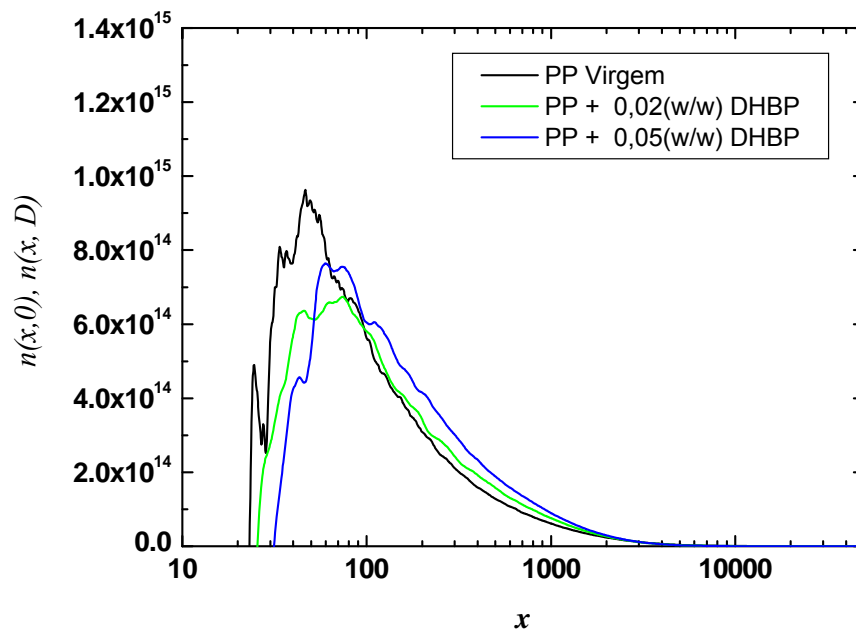
As curvas de CSDF calculadas para as curvas apresentadas na Fig. 4.8 são mostradas na Fig. 4.9. Os resultados mostram que o deslocamento das

curvas de MMD nas massas molares mais elevadas é do tipo preferencial e com o aumento da concentração de peróxido houve um maior aumento no deslocamento. Nas menores massas molares observamos valores negativos, o que nos indica que houve deslocamento das baixas massas molares no sentido oposto o que contribui para uma redução na polidispersão de segundo ordem.

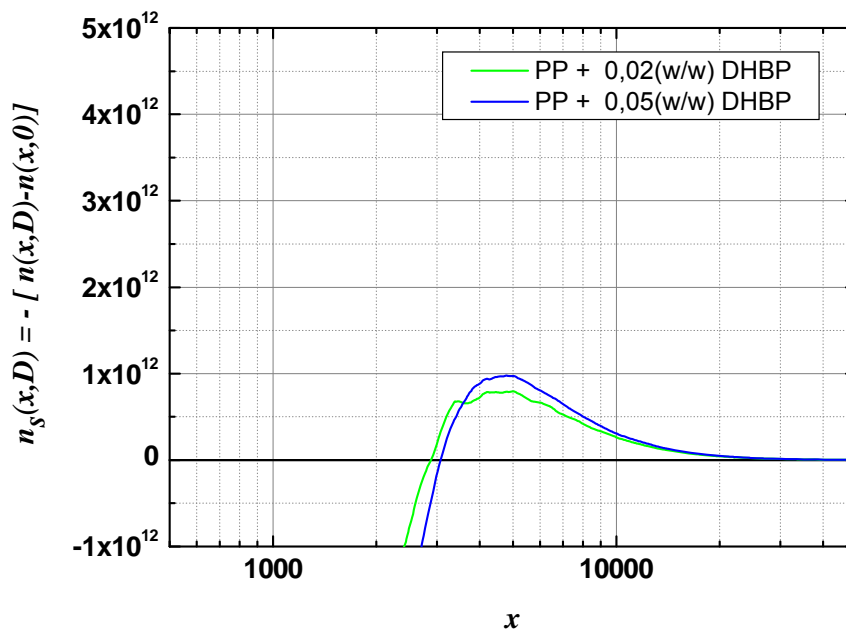


**Figura 4.9** Curvas de CSDF calculadas para as curvas mostradas na Fig. 4.8.

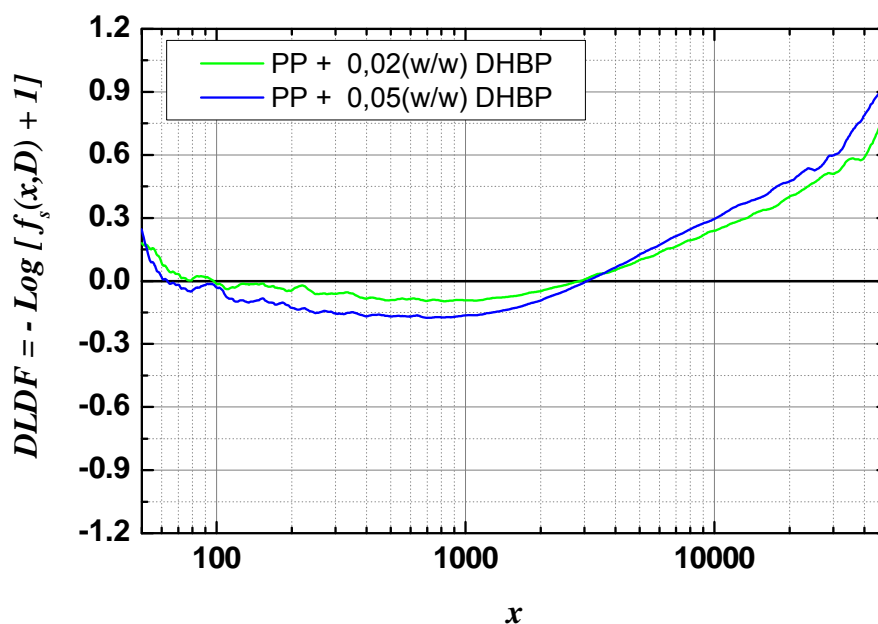
As curvas de distribuição numéricas de massa molar do PPcCE virgem e depois de degradadas com diferentes concentrações de peróxido foram calculadas e são mostradas na Fig. 4.10. Na Fig. 4.11 apresentamos as curvas da distribuição do número de cisões de cadeia e na Fig. 4.12 mostramos as curvas da Função de Distribuição do Nível de Degradação. Os resultados mostram que o grau de polimerização crítico varia pouco com o aumento da concentração de peróxido e se encontra em torno 3.000 (125.000g/mol). Os resultados mostram que o processo de cisão de cadeia durante a degradação do polipropileno com reologia controlada é do tipo preferencial e que a probabilidade de cisão de cadeia é pouco incrementada com o aumento da concentração de peróxido de 0,2 a 0,5 % em peso.



**Figura 4.10** Distribuições numéricas de massa molar calculadas para as curvas mostradas na Fig. 4.8.



**Figura 4.11** Curvas de distribuição do número de cisões de cadeia calculadas para as curvas apresentadas na Fig. 4.10.



**Figura 4.12** Curvas de DF calculadas para as curvas apresentadas na Fig. 4.10.

## 4.2 Degradação e geração de VOC durante a extrusão de polímeros

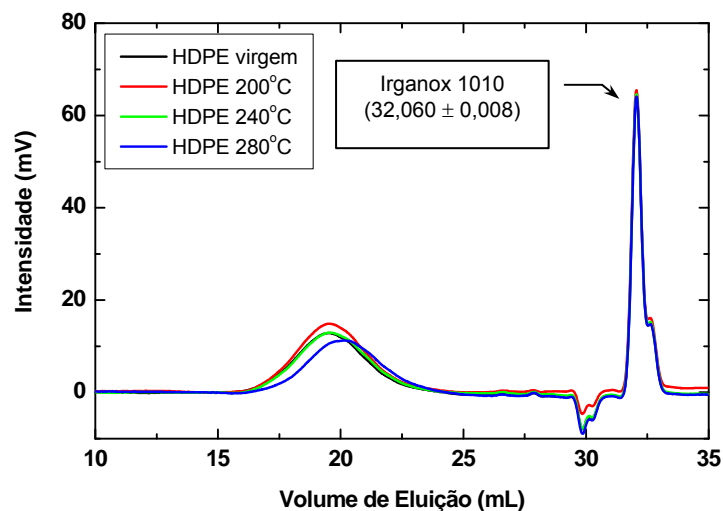
### 4.2.1 Polietileno de alta densidade

#### 4.2.1.1 Degradação termomecânica do HDPE

A degradação termomecânica do polietileno de alta densidade (HDPE) foi analisada por meio das mudanças nas curvas de distribuição de massa molar. A Fig. 4.13 mostra as curvas de volume de eluição das amostras de HDPE virgem e após degradação a diferentes temperaturas de extrusão. O pico em  $32,06 \pm 0,01$  mL corresponde ao estabilizante térmico Enganos 1010, utilizado para prevenir a degradação da amostra durante a análise por cromatografia de exclusão por tamanho. O pico máximo relativo ao volume de eluição do estabilizante foi utilizado como marcador interno para verificar o erro causado pelo possível deslocamento entre as diferentes curvas de volume de

eluição devido à influência da taxa de bombeamento. O desvio padrão calculado para o pico do Irganox 1010 mostrou que pode ser considerada como um erro desprezível e, portanto o deslocamento observado nos picos relativos ao polímero é devido ao efeito da degradação do polímero ocorrida durante o processo de extrusão. Logo depois as curvas de volume de eluição foram convertidas em distribuições de massa molar segundo a norma ASTM D 6474-99.

Na Tabela 4.2 encontram-se sumarizadas as massas molares médias; polidispersão de primeira e segunda ordem; fração e número de cisões de cadeia do HDPE extrudado às temperaturas de 200, 240 e 280°C. Os resultados mostram que houve um ligeiro incremento da  $\bar{M}_n$  às temperaturas de processamento de 200°C e 240°C, no entanto, a 280°C só observou-se redução. As outras massas molares médias de ordem superior, em todas as temperaturas de extrusão utilizadas, só mostraram redução com relação à amostra virgem.



**Figura 4.13** Curvas de volume de eluição do HDPE virgem e após extrudado a diferentes temperaturas.

O valor negativo de  $f_s \cong -0,08$ , concernente ao HDPE extrudado a 200°C, indica que o mecanismo de ligações cruzadas e/ou ramificação foi



favorecido ocasionando uma redução das cadeias iniciais em torno de 8%. No entanto, observamos que à temperatura de 240°C este valor se reduz para 5%. Isso se dá provavelmente a um incremento do número de cisões de cadeia por efeito da temperatura. À temperatura de extrusão de 280°C o mecanismo foi preferencialmente por cisão de cadeia e o valor de  $f_s \cong 0,60$  refere que 60% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão de cadeia.

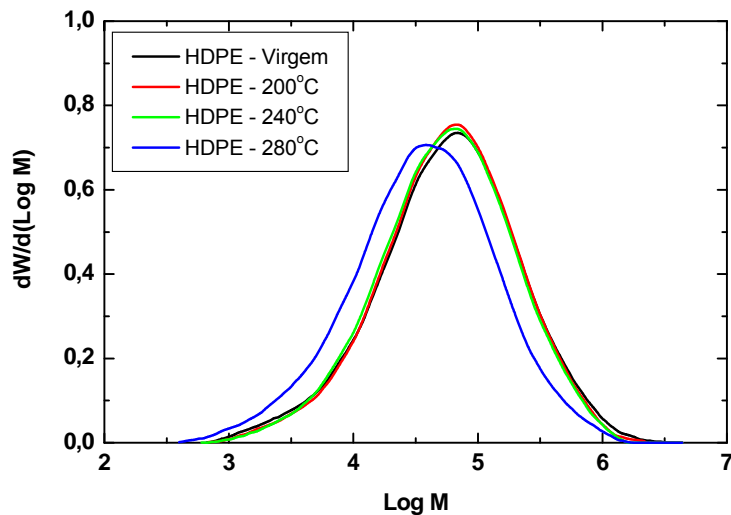
**Tabela 4.2** Massas molares médias, polidispersões, fração e número de cisões de cadeia no HDPE antes e após processamento.

Amostra	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_z / \overline{M}_w$	$n_s$	$f_s$
HDPE Virgem	22.400	124.300	5,56	3,46	-	-
HDPE 200°C	24.200	116.400	4,81	3,03	-2E+18	-0,08
HDPE 240°C	23.600	110.500	4,68	2,89	-1E+18	-0,05
HDPE 280°C	14.000	80.000	5,73	3,52	2E+19	0,60

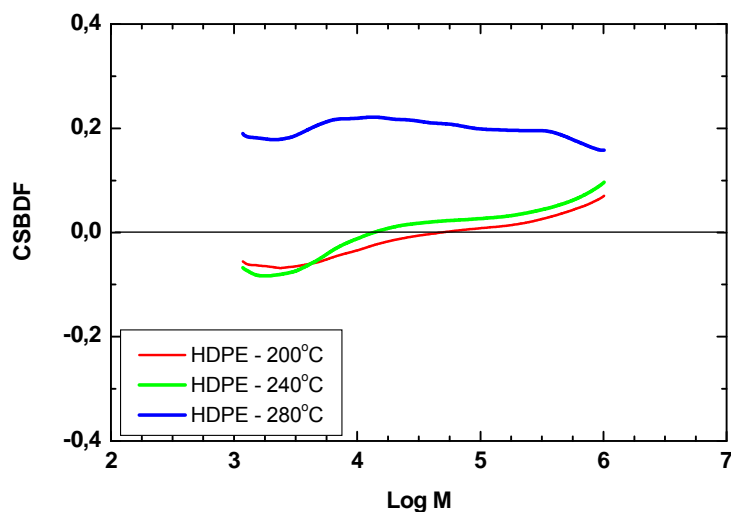
A Fig. 4.14 apresenta as distribuições de massa molar do HDPE virgem e após extrudado. Podemos observar que o processamento às temperaturas de 200 e 240°C ocasionou pouco deslocamento na distribuição de massa molar e praticamente estão muito próximas à curva de referência, no entanto, o efeito da temperatura a 280°C ocasionou um deslocamento bem intenso. Para poder obter maior informação deste deslocamento calculou-se a Função de Distribuição de Cisão/Ramificação de Cadeia (CSBDF) e mostradas na Fig. 4.15.

As curvas de CSBDF calculadas em função da massa molar inicial (HDPE virgem) mostram valores positivos e negativos e referem que houve um processo de degradação misto, ou seja, cisão de cadeia e ramificação. Os valores de CSBDF, calculados para as amostras processadas a 200 e 240°C, mostram que no primeiro terço da distribuição (menores massas molares) houve deslocamento, no sentido das maiores massas molares, com valores de CSBDF < 0 e nos seguintes 2/3 da distribuição houve um deslocamento no

sentido das menores massas molares, ou seja, valores positivos ( $CSBDF > 0$ ). No entanto, o processamento a  $280^{\circ}\text{C}$  ocasionou um deslocamento uniforme de toda a distribuição de massa molar no sentido das menores massas molares, sendo isso um indicativo de que o processo de cisão de cadeia nesta temperatura é do tipo aleatório.

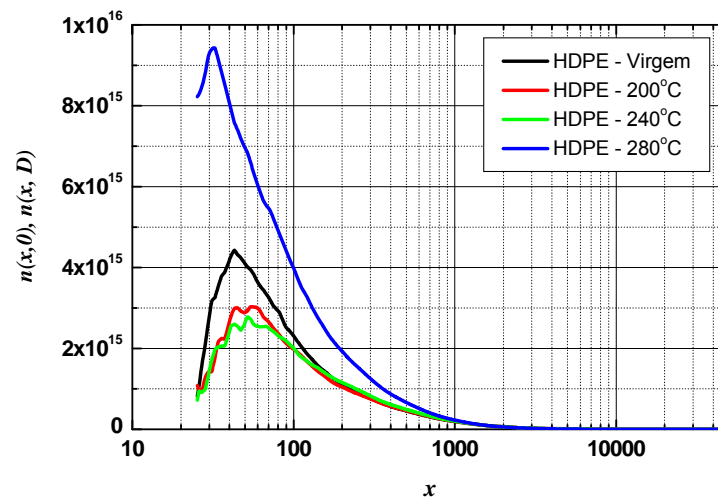


**Figura 4.14** Distribuição de massa molar do HDPE virgem e depois de extrudado às temperaturas de  $200$ ,  $240$  e  $280^{\circ}\text{C}$ .



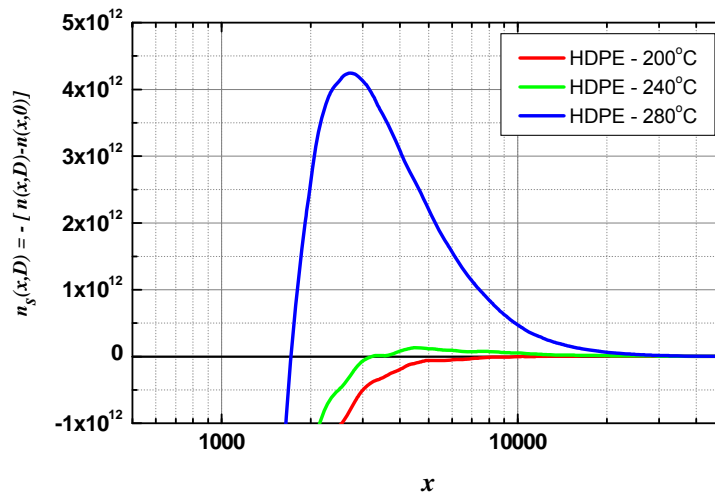
**Figura 4.15** Curvas de CSDF correspondentes às amostras do HDPE extrudado às temperaturas de  $200$ ,  $240$  e  $280^{\circ}\text{C}$ .

Para calcular as curvas da DLDF as distribuições de massa molar foram convertidas em distribuições numéricas de massa molar. Para uma análise comparativa, em relação aos outros polímeros utilizados neste trabalho e afim de não ter a influencia da massa molar da unidade monomérica, estas distribuições foram convertidas para distribuições numéricas de grau de polimerização  $n(x,0)$  e apresentadas na Fig. 4.16.



**Figura 4.16** Distribuições numéricas de grau de polimerização do HDPE virgem e após processado a diferentes temperaturas.

O número de cisões de cadeia e ramificações (e/ou ligações cruzadas) foi calculado para cada grau de polimerização que compõe a curva de distribuição inicial e os resultados são apresentados na Fig. 4.17. Nesta figura, também podemos observar a influência da temperatura de processamento na variação do grau de polimerização crítico. Os valores de grau de polimerização críticos observados foram de 10.700 (300.000 g/mol), 3.500 (100.000 g/mol) e 1.700 (50.000 g/mol) para as temperaturas de 200°C, 240°C e 280°C, respectivamente.



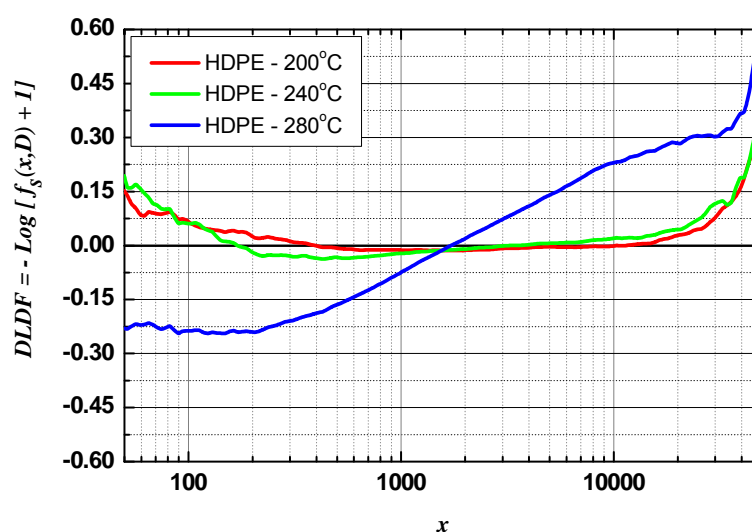
**Figura 4.17** Curvas da distribuição do número de cisões das amostras de HDPE extrudadas às temperatura de 200, 240 e 280°C.

As curvas da DLDF foram calculadas e são apresentadas na Fig. 4.18. No processamento do HDPE à temperatura de 200°C observamos que acima da  $M_c$  a cisão de cadeia se incrementa em função da massa molar. Este resultado pode ser atribuído a uma baixa probabilidade de cisão de cadeia e por isso só massas molares acima de 300.000 g/mol têm a probabilidade de sofrer cisão de cadeia. Este resultado é similar à temperatura de 240°C, embora o grau de polimerização crítico tenha diminuído para 100.000 g/mol. No entanto, o processamento do HDPE a 280°C ocasionou uma maior diminuição no valor do grau de polimerização crítico e observou-se que o processo de cisão de cadeia se tornou muito intenso, isto é um indicativo de que a probabilidade de cisão de cadeia aumentou consideravelmente por efeito da temperatura.

Durante a extrusão a 200°C as cadeias poliméricas com grau de polimerização inferior a 360 (~10.000 g/mol) mostraram uma redução do número inicial, fato que pode ser atribuído a mecanismos de ramificação (e/ou ligações cruzadas), que atua de forma concomitante à cisão de cadeia nas moléculas com elevados graus de polimerização.

Estes dois mecanismos, presentes nas extremidades da distribuição,

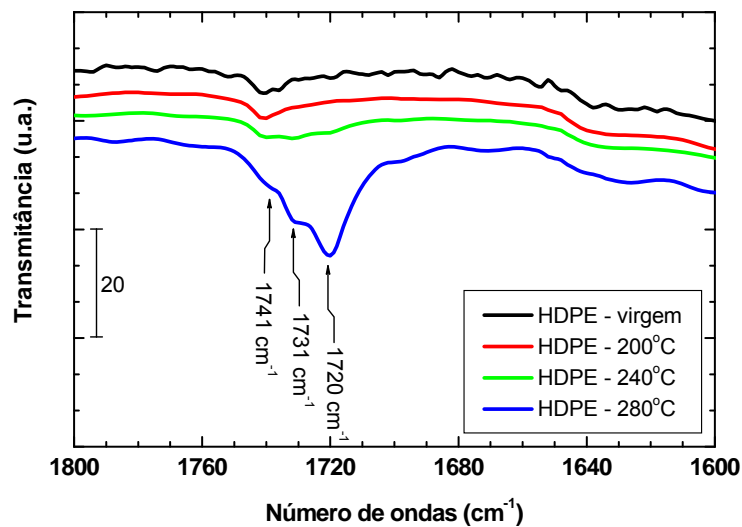
contribuem para o aumento das cadeias poliméricas com grau de polimerização compreendido na região de 360 a 10.700 (10.000 g/mol e 300.000 g/mol). Um efeito similar observa-se à temperatura de extrusão de 240°C, embora a região se desloque de 180 a 3.500 (5.000 g/mol - 100.000 g/mol). No entanto, a 280°C observa-se que o processo de cisão de cadeia é predominante sobre processo de ramificação e observamos que o processo de cisão de cadeia nesta temperatura se torna aleatório.



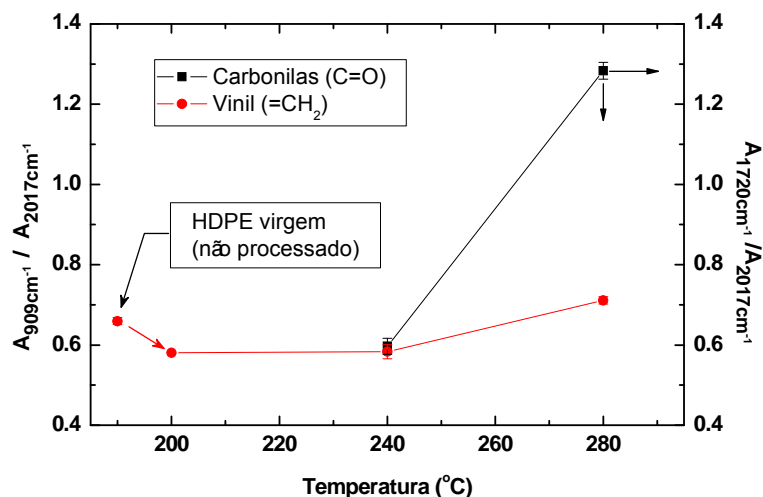
**Figura 4.18** Curvas da CSDF calculadas para as amostras de HDPE extrudadas às temperaturas de 200, 240 e 280°C.

A degradação do HDPE nas diferentes temperaturas de extrusão foi analisada via FTIR. A Fig. 4.19 mostra as bandas de absorvância relativas às principais carbonilas formadas durante extrusão a 280°C sendo estas principalmente cetonas ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), aldeídos ( $1731\text{ cm}^{-1}$ ) e ésteres ( $1741\text{ cm}^{-1}$ ). O índice de carbonilas ( $1720\text{ cm}^{-1} / 2017\text{ cm}^{-1}$ ) permite observar que a formação de carbonilas é muito baixa durante a extrusão a 200°C e aumentando ligeiramente a 240°C. No entanto, a extrusão a 280°C ocasionou um incremento bem intenso no índice de carbonilas e que pode ser correlacionado com o aumento no número de cisões de cadeia. A absorvância normalizada de grupos vinílicos terminais ( $909\text{ cm}^{-1}/2017\text{ cm}^{-1}$ ) é mostrada na

Fig. 4.20. Os resultados mostraram que após extrusão do polímero virgem a 200°C houve consumo de grupos vinil terminal fato que pode ser atribuído a mecanismos de ramificação e/ou ligações cruzadas. A 240°C observamos que houve pouca variação, enquanto que a 280°C se produz um aumento destes grupos vinil terminal indicando que a elevadas temperaturas o consumo de grupos vinil terminais é muito inferior com relação à cisão de cadeia.



**Figura 4.19** Formação de carbonilas durante a extrusão do HDPE às temperaturas de 200, 240 e 280°C.



**Figura 4.20** Variação do índice de carbonilas e grupos vinílicos terminais nas amostras de HDPE extrudadas às diferentes temperaturas.

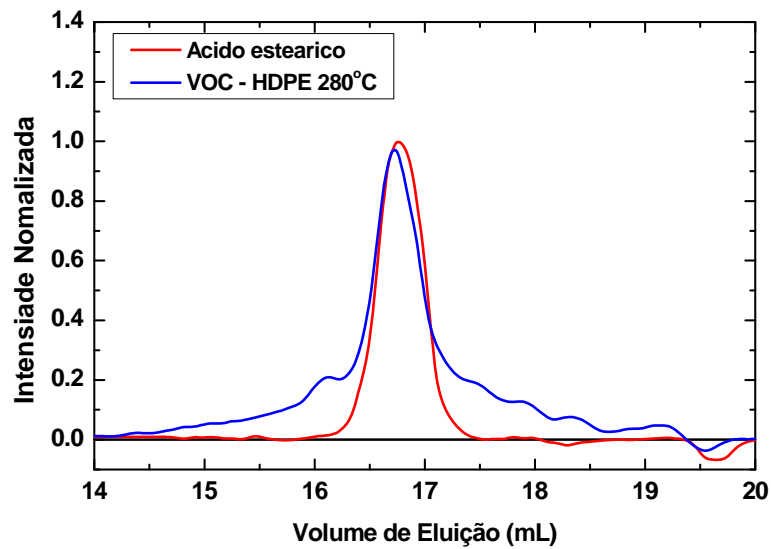
#### 4.2.1.2 VOC gerados durante a extrusão do HDPE

Os compostos orgânicos voláteis (VOC), gerados durante a extrusão do HDPE, foram analisados via FTIR-ATR e SEC. A perda de massa durante a extrusão do HDPE a 200°C não foi possível ser quantificada, devido às quantidades serem muito baixas. A perda de massa à temperatura de 240°C foi em torno de 27 ppm, ou seja, 27 mg por quilograma de polímero processado. À temperatura de 280°C a perda aumentou para 60 mg por quilograma de HDPE processado (60ppm).

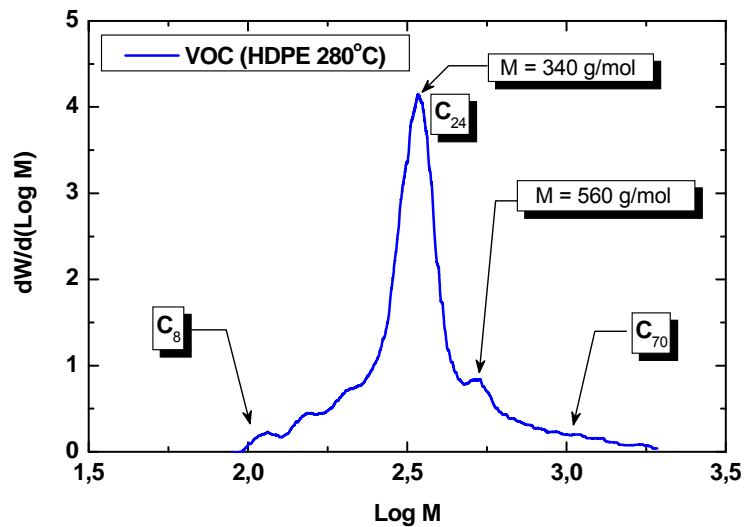
Os compostos orgânicos coletados são oligômeros de baixa massa molar e para obter a sua distribuição de massa molar realizou-se uma análise por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). A amostra analisada corresponde aos VOC coletados à temperatura de extrusão de 280°C e a curva de volume de eluição destes é mostrada na Fig. 4.21. Nesta figura também apresentamos a curva de volume de eluição do ácido esteárico, amostra utilizada como comparativa, e com massa molar conhecida (284 g/mol).

A massa molar destes compostos pode ser analisada através das curvas de MMD apresentada na Fig. 4.22. Nesta figura podemos observar que a distribuição se estende aproximadamente desde 100 até 1.000g/mol. O valor massa molar predominante destes compostos se encontra em torno de 340g/mol. Se assumirmos que a estrutura destes compostos é similar ao HDPE, podemos dizer que os VOC são oligômeros formados por 8 a 70 carbonos ( $C_8$  a  $C_{70}$ ).

Logo após coletadas as amostras de VOC via lavagem com clorofórmio do condensador de gases, estas soluções foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR). A Fig. 4.23 mostra os espectrogramas de infravermelho do clorofórmio puro e das soluções com os VOC de baixa massa molar coletados a 200, 240 e 280°C. As faixas analisadas foram de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a bandas de absorção de ligações C-H e C=O, respectivamente.



**Figura 4.21** Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE a 280°C.

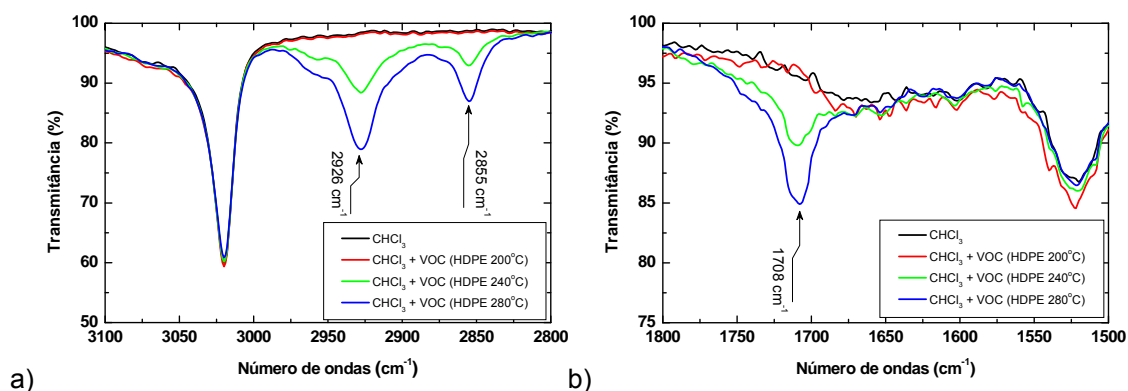


**Figura 4.22** Distribuição de massa molar dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE a 280°C.

As bandas de absorvância características do  $\text{CHCl}_3$  puro não apresentaram superposição com as bandas de interesse relacionado aos VOC analisados. O espectrograma obtido para os VOC coletados a 200°C não mostram bandas características relativas a deformações de ligações C-H, o que indica que houve pouca geração de VOC e que não foi possível coletar



amostras nesta temperatura. No entanto, no espectro relativo à amostra coletada a 240°C, observaram-se bandas de absorvância relativas às deformações axiais das ligações C-H e C=O, e na amostra coletada a 280°C essas bandas de absorvância se intensificam devido a uma maior quantidade de compostos orgânicos voláteis gerados nesta temperatura. As bandas observadas correspondem à deformação assimétrica de ligações C-H em 2926  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e deformações simétricas em 2855  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ). A banda de absorvância em 1708  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relacionada à presença de ácidos carboxílicos.



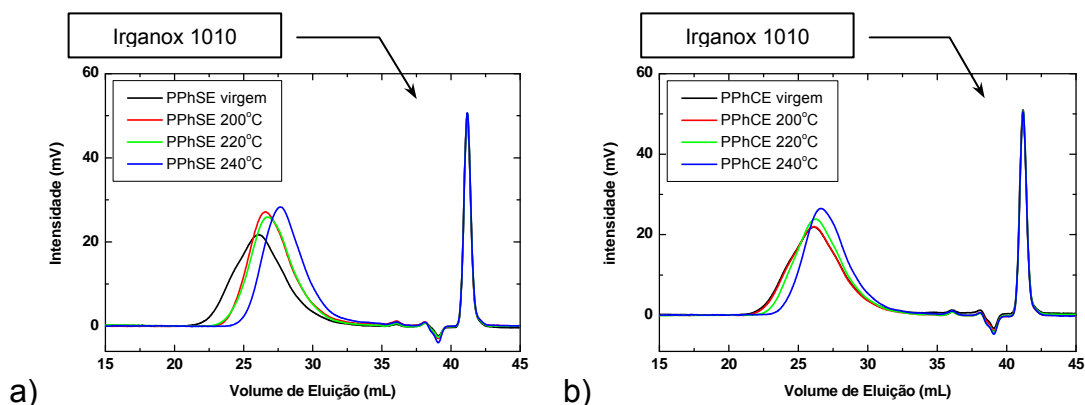
**Figura 4.23** Espectros de infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do HDPE. a) deformação C-H e b) deformação C=O.

## 4.2.2 Polipropileno homopolímero

### 4.2.2.1 Degradação termomecânica do polipropileno homopolímero

A degradação termomecânica do polipropileno homopolímero durante a extrusão foi analisada por meio da técnica de SEC. Dois polipropilenos homopolímeros foram utilizados um sem estabilização na forma de pó nascente e o outro na forma de pellets com estabilização em concentrações comerciais, os polipropilenos foram identificados como PPhSE e PPhCE, respectivamente. A Fig. 4.24 mostra as curvas de volume de eluição do polipropileno

homopolímero antes e após ter sofrido degradação durante a extrusão. O pico em  $41,17 \pm 0,02$  mL corresponde ao estabilizante térmico Irganox 1010 e foi também utilizado como marcador interno para verificar o deslocamento entre as curvas de volume de eluição. O erro calculado mostra que há uma variação mínima e que pode ser considerado como desprezível frente aos deslocamentos dos picos relativos às amostras do polipropileno ocasionados pela degradação termomecânica durante a extrusão.



**Figura 4.24** Curvas de volume de eluição relativas às amostras do PP homopolímero a) PPhSE b) PPhCE

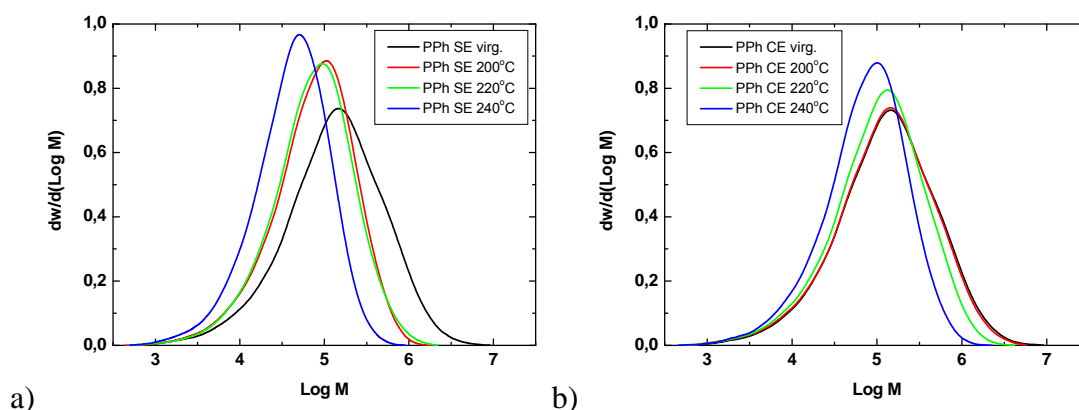
As curvas de volume de eluição logo depois foram convertidas em curvas de distribuição de massa molar segundo a norma ASTM D 6474-99 e são apresentadas na Fig. 4.25. Na Tabela 4.3 se encontram sumarizadas as massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número médio de cisões de cadeia. Os resultados mostram que o PPhSE apresenta uma redução na  $\overline{M}_w$  em torno de 56 até 77% em função do aumento da temperatura de extrusão desde 200 até 240°C e no caso do PPhCE está redução foi inferior e ficou em torno de 6% até 56%. Os valores de número de cisões de cadeia mostram que a degradação termomecânica no PPhSE à temperatura extrusão de 200°C ocasionou que 30% das cadeias iniciais sofram pelo uma cisão de cadeia. Este valor se incrementou para 40% à temperatura extrusão de 220°C e alcançando o valor de 100% à temperatura extrusão de 240°C. Quando o polímero é estabilizado (PPhCE) o número de cisões de cadeia foi reduzido para valores desde 7% até 38%. Estes resultados também

mostram que a temperatura de extrusão tem uma grande influencia no processo de cisão de cadeia durante a extrusão assim como o sistema de estabilização.

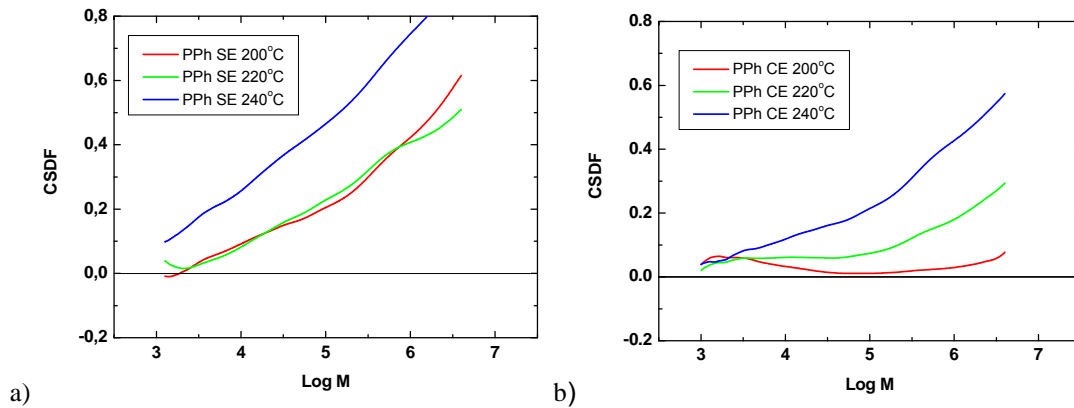
**Tabela 4.3** Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número médio de cisões de cadeia no polipropileno homopolímero antes e após processamento.

Polímero	Temperatura de extrusão	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$n_s$	$f_s$
PPhSE	virgem	44.600	285.000	985.000	6,40	3,45		
	200	34.100	125.000	271.000	3,67	2,16	4,3E+18	0,31
	220	33.400	126.000	310.000	3,77	2,46	4,5E+18	0,36
	240	21.500	63.400	129.000	2,94	2,03	1,5E+19	1,07
PPhCE	virgem	44.800	285.000	999.000	6,36	3,50		
	200	41.700	267.000	849.000	6,40	3,17	9,9E+17	0,07
	220	38.900	199.000	532.000	5,11	2,67	2,0E+18	0,15
	240	32.400	123.000	281.000	3,79	2,28	5,2E+18	0,38

Para acompanhar de melhor forma o deslocamento das curvas de MMD (Fig. 4.25) foi calculada a CSDF em função da massa molar inicial e são apresentadas na Fig. 4.26.



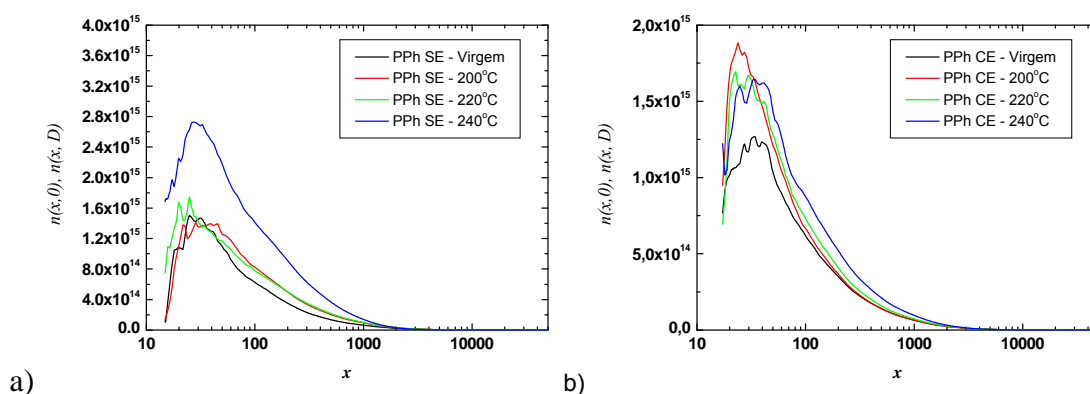
**Figura 4.25** Curvas de MMD do PP homopolímero virgem e após ter sofrido degradação durante a extrusão a) PPhSE e b) PPhCE.



**Figura 4.26** Curvas de CSDF calculadas para as curvas de MMD da Fig. 4.25.  
 a) PPhSE b) PPhCE.

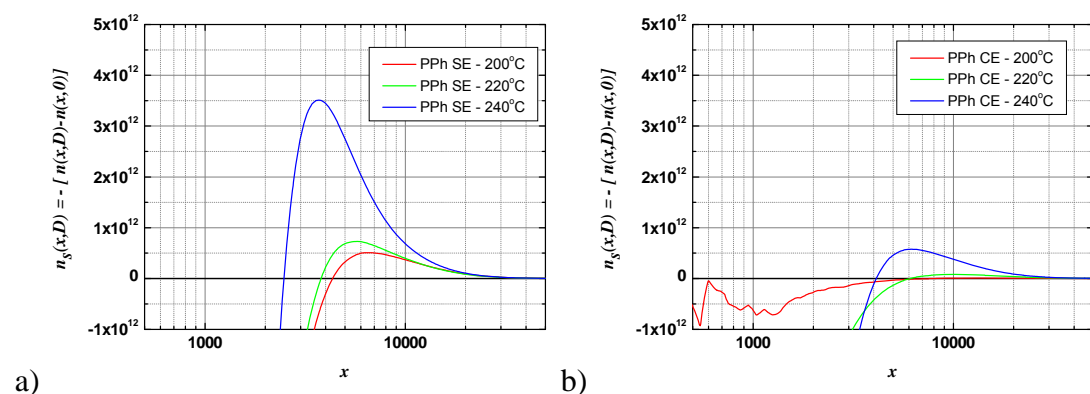
As curvas de CSDF calculadas para o PPhSE se apresentam como linhas retas com inclinação maior que zero o que mostra que o deslocamento das curvas de MMD é do tipo preferencial e no sentido das menores massas molares. Estes resultados mostram que o processo de cisão de cadeia é dependente da massa molar inicial e varia em função da temperatura de extrusão. No caso do PPhCE, as curvas de CSDF calculadas mostram um comportamento diferente ao do PPhSE. Nas temperaturas de extrusão de 200 e 220°C as curvas de CSDF calculadas se apresentam na primeira metade da MMD como linhas retas sem inclinação e na outra metade elas tendem a serem linhas retas com inclinação maior que zero esse resultado mostra que a estabilização do polímero gera um deslocamento do tipo misto. No entanto, com o aumento da temperatura para 240°C há uma tendência a ser um deslocamento preferencial mostrando que nesta temperatura o sistema de estabilização tem menor influencia no processo de degradação do polímero.

As curvas de MMD mostradas na Fig. 4.25 foram convertidas em distribuição numéricas de massa molar e são mostradas na forma de curvas de grau de polimerização na Fig. 4.27, logo depois foram calculadas as curvas de distribuição do número de cisões e são mostrados na Fig. 4.28.



**Figura 4.27** Curvas de distribuição numéricas de massa molar do PP homopolímero a) PPhSE b) PPhCE.

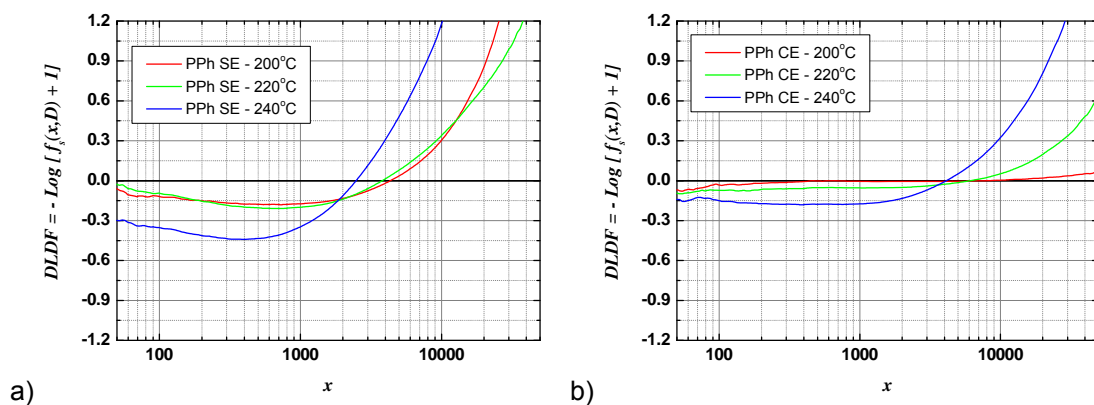
Os resultados mostram que o número de cisões de cadeia se incrementa com o aumento da temperatura de extrusão. A massa molar crítica, expresso em grau de polimerização, no caso do PPhSE fica em torno de 4.000 ( $\sim 170.000$  g/mol) quando processado as temperaturas de 200 e 220°C, este valor foi diminuído para 2.500 ( $\sim 110.000$  g/mol) à temperatura de 240°C. No caso PPhCE se observou que a massa molar crítica às temperaturas de 200 e 220°C varia em torno de 6.000 ( $\cong 250.000$  g/mol) e a temperatura de extrusão de 240°C este valor é reduzido para 4.000 ( $\sim 170.000$  g/mol).



**Figura 4.28** Curvas de distribuição do número de cisões a) PPhSE b) PPhCE.

A Função de Distribuição do Nível de Degradação (DLDF) (Fig. 4.29) permite analisar de forma geral que o processo de cisão de cadeia no PP homopolímero, acima da massa molar crítica, e do tipo preferencial. No

entanto, a probabilidade de cisão de cadeia é reduzida quando o polímero é estabilizado. Os resultados também mostram que o sistema de estabilização é mais eficiente para temperaturas abaixo de 220°C.



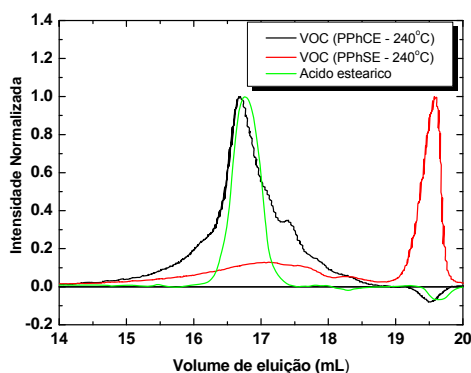
**Figura 4.29** Curvas de DLDF calculadas para as amostras processadas a diferentes temperaturas, a) PPhSE b) PPhCE.

#### 4.2.2.2 VOC gerados durante a extrusão do polipropileno homopolímero

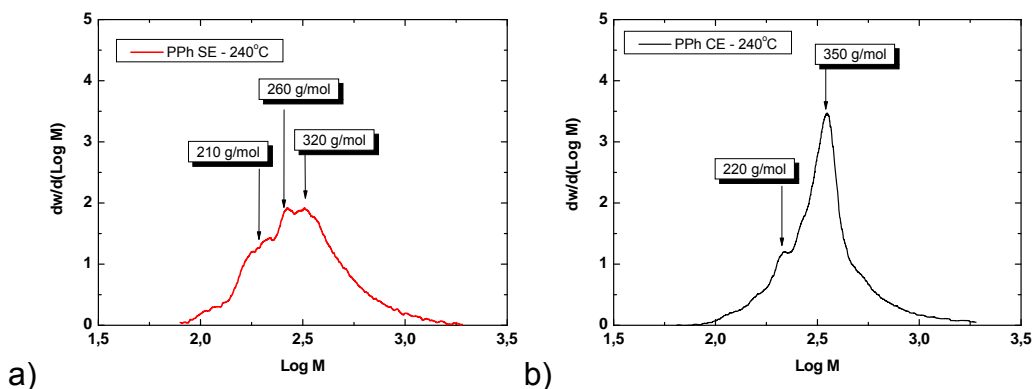
Os compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão do PP homopolímero sem e com estabilização foram analisados por meio da SEC e FTIR-ATR. A perda de material por volatilização durante a extrusão às temperaturas de 200 até 240°C nestes polipropilenos varia em torno de 40 a 95mg por kg de polímero processado. Amostras dos VOC coletadas à temperatura de extrusão de 240°C foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho e as curvas de volume de eluição são mostradas na Fig. 4.30. Nesta figura também apresentamos a curva de volume de eluição de uma amostra de ácido esteárico utilizada como material de referência. As amostras apresentaram um pico em torno do volume de eluição em 17mL. Os VOC relativos ao PPhSE apresentaram outro pico em torno de 19,5mL e provavelmente seja material de menor massa molar gerado durante a degradação do polímero, no entanto esta faixa de volume de eluição não será quantificada devido a se encontrar no limite de exclusão da coluna cromatográfica utilizada.

As curvas de distribuição de massa molar foram calculadas e são mostradas na Fig. 4.31. Nestas figuras podemos observar que os compostos

voláteis coletados durante a extrusão do PPhSE a 240°C apresentam uma massa molar em torno de 260 a 230g/mol, ao passo que compostos voláteis da amostra de PPhCE ficam em torno de 350g/mol. A faixa de extensão das distribuições de massa molar dos VOC varia aproximadamente de 100 até 1.000g/mol.



**Figura. 4.30** Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do PP homopolímero.

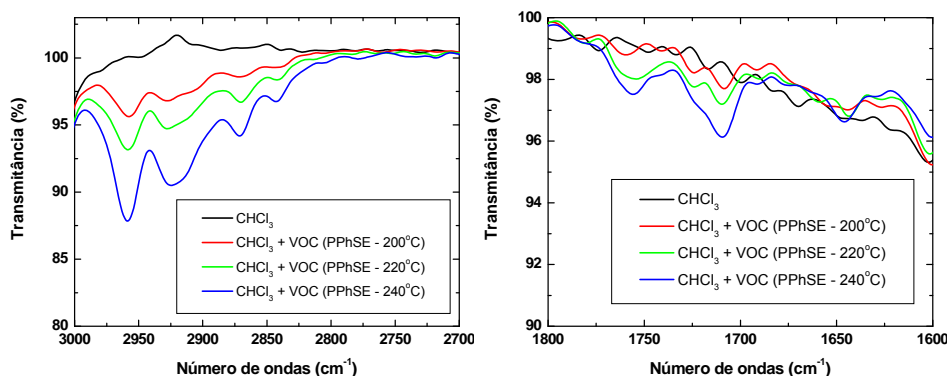


**Figura 4.31** Curvas de distribuição de massa molar dos VOC gerados durante a extrusão do polipropileno a 240°C. a) PPhSE b) PPhCE.

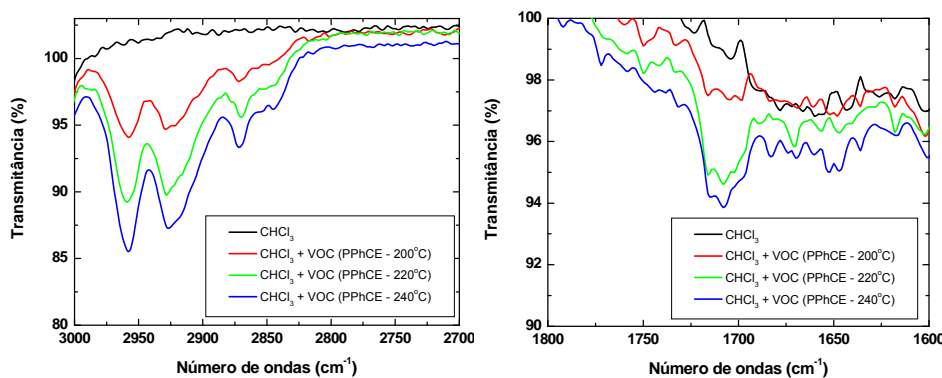
As amostras dos VOC gerados durante a extrusão foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) na forma de soluções. A Fig. 4.32 e 4.33 mostra os espectrogramas de infravermelho do clorofórmio puro e das soluções contendo os VOC coletados às temperaturas de extrusão de 200, 220 e 240°C. As bandas de absorbância analisadas foram na faixa de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  e são relativas a

deformações das ligações C-H e C=O, respectivamente.

As bandas de absorvância características do  $\text{CHCl}_3$  puro não apresentaram superposição com as bandas de absorvância relativas às amostras dos VOC. Os resultados mostram a presença de oligômeros de polipropileno devido à absorvância nas bandas de relativas à deformação C-H assimétrica do grupo metileno em  $2925 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e a deformação C-H no grupo metil em  $2959 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) e  $2871 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ). A presença de grupos oxidados na forma de compostos carbonílicos é verificada pela absorvância em  $1721$ ,  $1711$  e  $1702 \text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorvância em  $1647 \text{ cm}^{-1}$  também sugere que há a presença de oligômeros com insaturações (C=C).



**Figura 4.32** Espectros de infravermelho relativos aos VOC gerados durante a extrusão do PPhSE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.



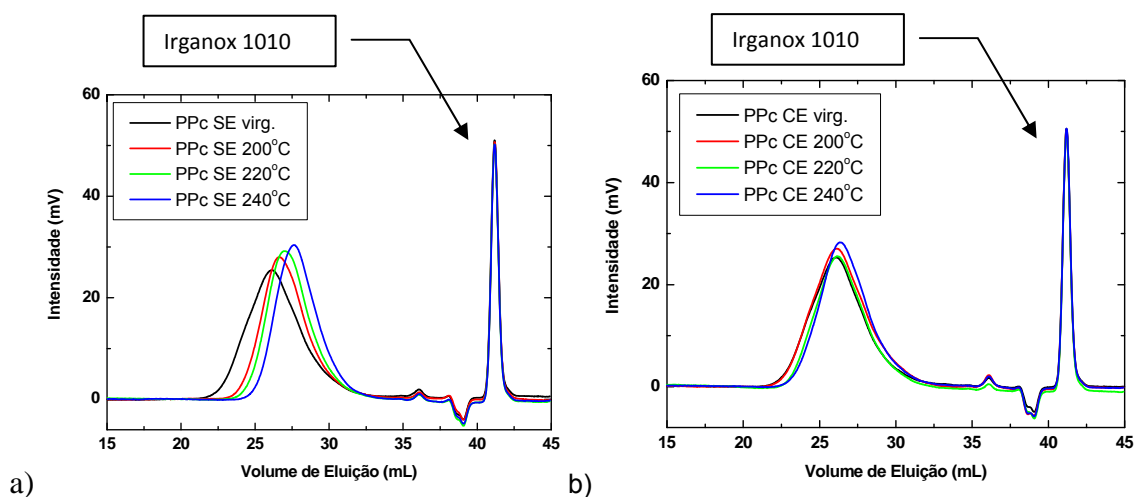
**Figura. 4.33** Espectros de infravermelho relativos aos VOC gerados durante a extrusão do PPhCE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.



### 4.2.3 Polipropileno copolímero aleatório

#### 4.2.3.1 Degradação termomecânica do polipropileno copolímero

Foram utilizados dois polipropilenos copolímeros aleatórios de propeno-eteno, um sem estabilização na forma de pó e diretamente coletado do reator, e outro com estabilização nas concentrações comerciais e na forma de pellets. Estes polímeros foram identificados como PPcSE e PPcCE, respectivamente. A Fig. 4.34 mostra as curvas de volume de eluição de todas as amostras relativas ao polipropileno copolímero. O pico em  $41,17 \pm 0,02$  mL, nas curvas de volume de eluição, corresponde ao estabilizante térmico Irganox 1010, utilizado também como marcador interno para poder analisar o erro causado pelo possível deslocamento entre as curvas de volume de eluição devido a possíveis mudanças na taxa de bombeamento. O máximo deslocamento observado nas curvas de volume de eluição foi de 2%, esta variação pode ser considerada como desprezível, e não influencia nos cálculos relacionados a deslocamentos entre as curvas de MMD.



**Figura 4.34** Curvas de volume de eluição do polipropileno copolímero a) PPcSE (b) PPcCE.

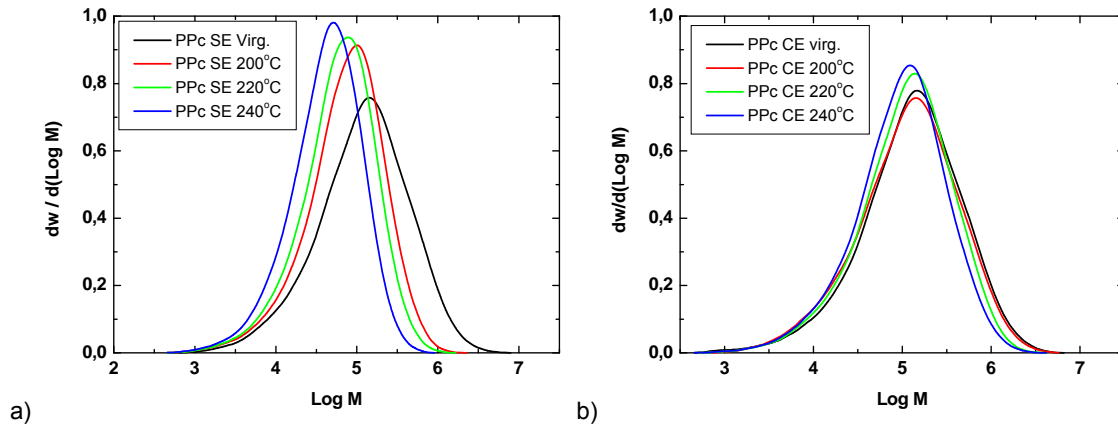
Na Tabela 4.4 se encontram sumarizadas as massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número de cisões de

cadeia do polipropileno copolímero virgem e após processado às temperaturas de 200, 220 e 240°C. O PPcSE mostrou uma redução de 50 a 70% na  $\overline{M}_w$  com o aumento da temperatura de processamento. O número médio de cisões de cadeia à temperatura de 200°C mostra que 37% das cadeias iniciais tiveram pelo menos uma cisão de cadeia, a 220°C este valor se incrementou para 53% e à temperatura de 240°C todas as cadeias iniciais (100%) sofreram pelo menos uma cisão de cadeia. O PPcCE apresentou menor redução na  $\overline{M}_w$  com relação ao PPcSE variando entre 7 até 33% em função do incremento da temperatura. O processamento às temperaturas de 200 e 220°C ocasionaram pouca alteração na massa molar numérica média e os resultados do número médio de cisões de cadeia sugerem que nestas temperaturas de extrusão não houve cisão de cadeia. A extrusão à temperatura de 240°C ocasionou que aproximadamente 7% das cadeias iniciais tiveram pelo menos uma cisão de cadeia. Estes resultados mostram que PP copolímero comercial apresenta um sistema de estabilização mais eficiente em relação ao PP homopolímero.

**Tabela 4.4.** Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número de cisões de cadeia no polipropileno copolímero antes e após processamento.

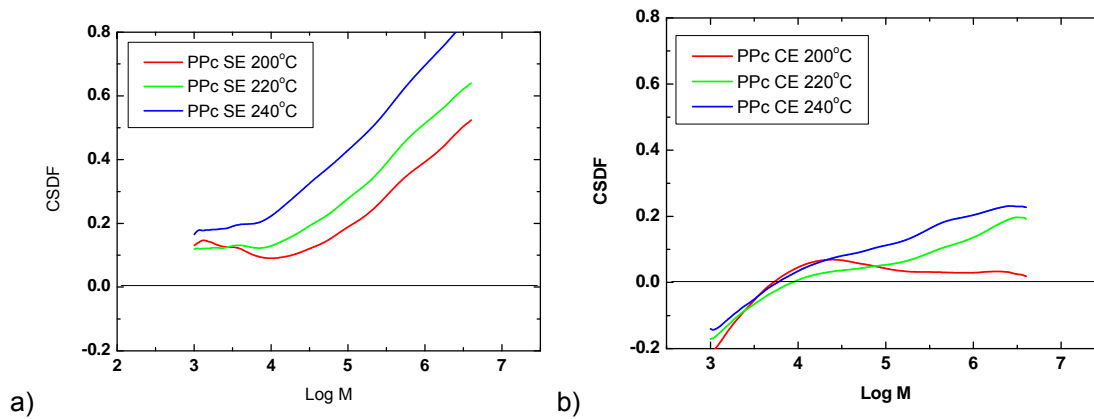
Polímero	Temperatura de extrusão	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_z / \overline{M}_w$	$n_s$	$f_s$
PPc SE	virgem	44.000	251.000	810.000	5,70	3,22		
	200	32.200	120.000	267.000	3,72	2,22	5,02E+18	0,37
	220	28.700	94.600	201.000	3,29	2,12	7,30E+18	0,53
	240	22.100	64.200	129.000	2,90	2,00	1,36E+19	0,99
PPc CE	virgem	42.800	260.000	779.000	6,07	2,99		
	200	42.900	241.000	732.000	5,61	3,03	3,28E+16	-0,00
	220	43.700	202.000	516.000	4,62	2,55	2,90E+17	-0,02
	240	40.000	174.000	455.000	4,35	2,61	9,85E+17	0,07

As curvas de volume de eluição foram convertidas em curvas de distribuição de massa molar (MMD) segundo a norma ASTM D 6474-99 e são mostradas na Fig. 4.35.



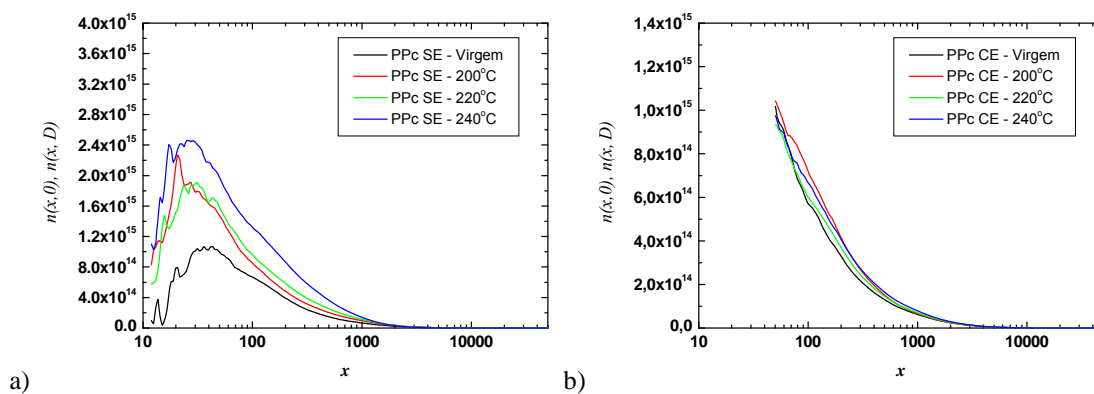
**Figura 4.35** Curvas de distribuição de massa molar relativas às amostras de polipropileno copolímero a) PPcSE b) PPcCE.

Para um melhor acompanhamento dos deslocamentos das curvas de MMD foram calculadas as curvas de CSDF e apresentadas na Fig. 4.36. No primeiro quarto da MMD no PPcSE observamos que as curvas de CSDF mostram uma tendência a serem linhas retas sem inclinação e nos seguintes 3/4 tem uma tendência a serem linhas retas com inclinação positiva. Estes resultados sugerem que existe um deslocamento misto (aleatório e preferencial) nas curvas de MMD, mas com uma maior tendência a ser do tipo preferencial. No caso do PPcCE observamos que no primeiro quarto da MMD os valores negativos de CSDF indicam que houve um deslocamento da curva de MMD no sentido das maiores massas molares. Nos seguintes  $\frac{3}{4}$  da MMD os valores positivos de CSDF indicam que o deslocamento é no sentido das menores massas molares. Os resultados mostram que a 200°C o deslocamento da MMD é do tipo aleatório e nas seguintes temperaturas extrusão (220 e 240°C) se produz um deslocamento preferencial. Estes resultados mostram que a estabilização utilizada neste polímero comercial permite melhorar de forma mais eficiente a redução da massa molar até a temperatura de extrusão de 240°C.

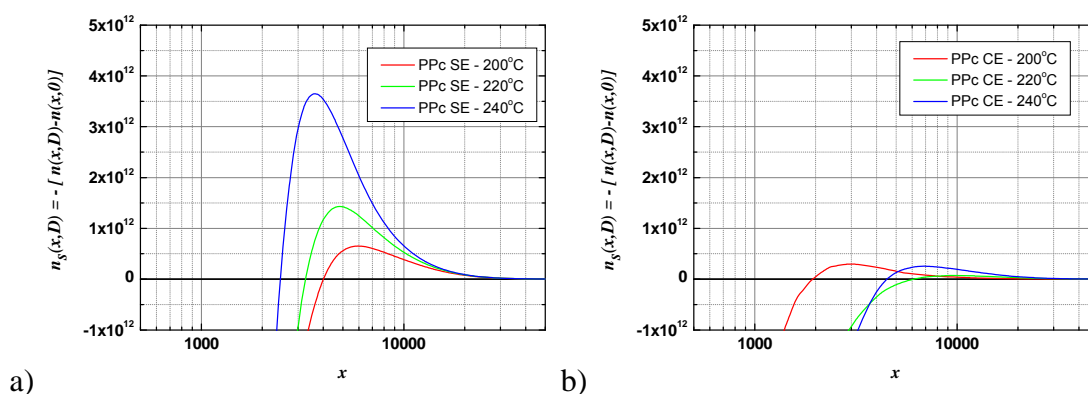


**Figura 4.36** Curvas de CSDF calculadas para as curvas de MMD da Fig. 4.35.  
a) PPcSE b) PPcCE.

As curvas de MMD relativas ao polipropileno copolímero da Fig. 4.35 foram convertidas em curvas de distribuição numéricas de massa molar e são apresentadas na Fig. 4.37 na forma de grau de polimerização. Logo depois as curvas de distribuição do número de cisões foram calculadas e os resultados são apresentados na Fig. 4.38.



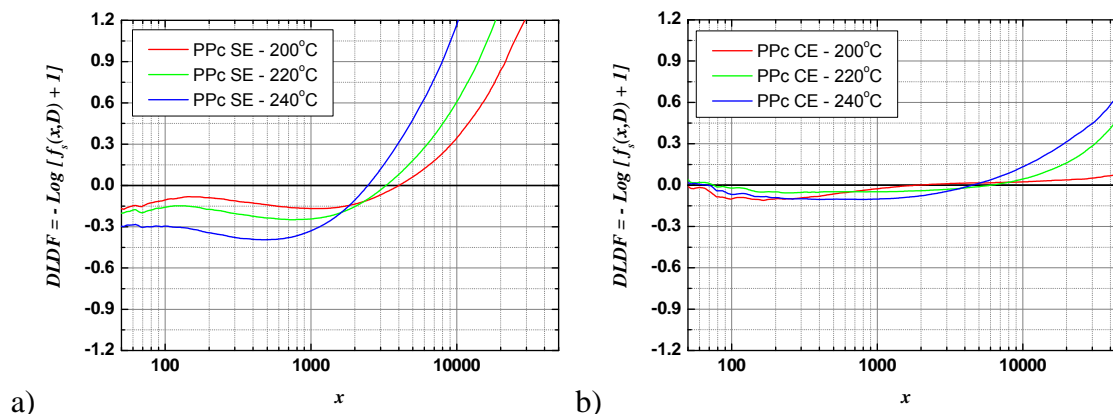
**Figura 4.37** Distribuições numéricas de massa molar do polipropileno copolímero a) PPcSE b) PPcCE.



**Figura 4.38** Curvas de distribuição do número de cisões de cadeia calculadas para as curvas da Fig. 4.37. a) PPcSE e b) PPcCE

Os resultados mostram que os graus de polimerização críticos no PPcSE ficam em torno de 4.000, 3.000 e 2.500 para as temperaturas de extrusão de 200, 220 e 240°C, respectivamente. No caso do PPcCE, podemos observar que os graus de polimerização críticos são de 2.000, 6.000 e 4.500 para as temperaturas de extrusão de 200, 220 e 240°C, respectivamente.

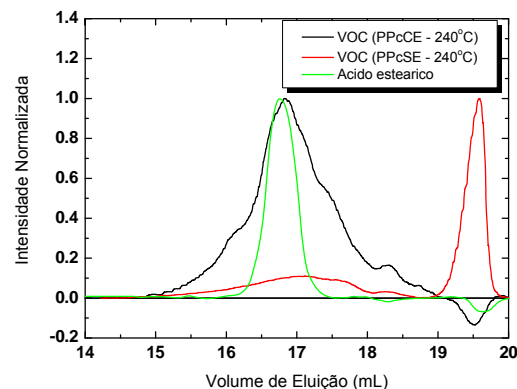
As curvas da DLDF foram calculadas e são mostradas na Fig. 4.39. Os resultados mostram que o processo de cisão de cadeia, no polipropileno copolímero, acima da massa molar crítica segue um mecanismo de cisão de cadeia do tipo preferencial, ou seja, a probabilidade de cisão de cadeia se incrementa em função da massa molar e a temperatura de extrusão. O polipropileno com estabilização permitiu uma redução na probabilidade de cisão de cadeia em comparação ao polímero sem estabilizantes (PPcSE).



**Figura 4.39** Curvas da DLDF calculadas para polipropileno copolímero processado a diferentes temperaturas a) PPcSE e b) PPcCE.

#### 4.2.3.2 VOC gerados durante a extrusão do polipropileno copolímero

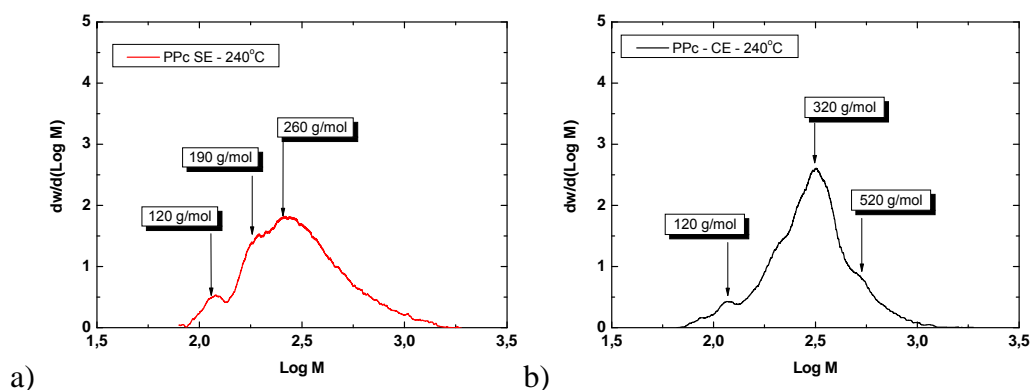
Os compostos orgânicos voláteis gerados durante a extrusão do PP copolímero sem e com estabilização foram analisados por meio da SEC e FTIR-ATR. A perda de material por volatilização durante a extrusão nas temperaturas de 200 até 240°C nestes PP copolímeros varia em torno de 30 a 80mg por kg de polímero processado. Amostras dos VOC coletadas à temperatura de extrusão de 240°C foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho e as curvas de volume de eluição são mostradas na Fig. 4.40. Nesta figura, também mostramos a curva de volume de eluição de uma amostra de ácido esteárico utilizada como material de referência. Todas as amostras apresentaram um pico em torno do volume de eluição em 17mL. Os VOC relativos ao PPcSE mostraram outro pico em torno de 19,5mL e provavelmente este pico seja relativo a oligômeros de menor massa molar gerados durante o processamento, no entanto esta faixa de volume de eluição não será quantificada devido a que se encontra no limite de exclusão da coluna cromatográfica utilizada.



**Figura 4.40** Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão do polipropileno copolímero a 240°C a) PPcSE e b) PPcCE.

As curvas de distribuição de massa molar foram calculadas e são mostradas na Fig. 4.41. Nestas figuras podemos observar que os VOC coletados durante a extrusão do PPcSE a temperatura de 240°C apresentam uma massa molar em torno de 260g/mol, ao passo que compostos voláteis do

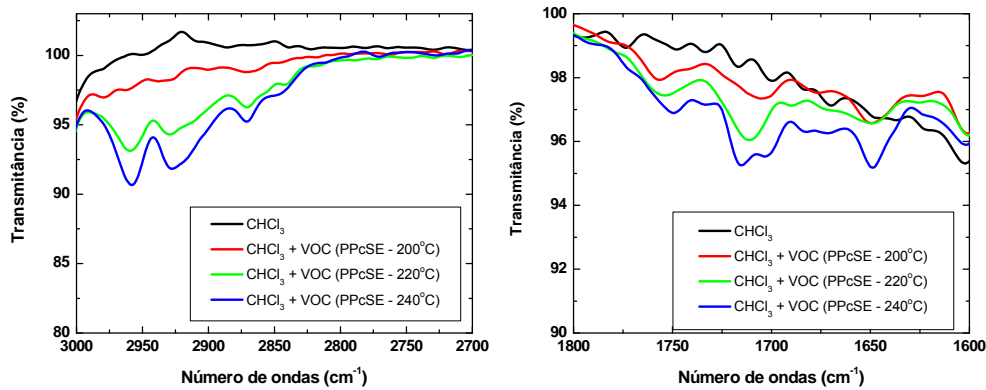
PPcCE ficam em torno de 320g/mol. A faixa de extensão da distribuição de massas molar dos VOC gerados durante a extrusão do polipropileno copolímero é desde aproximadamente 100 até 1.000g/mol.



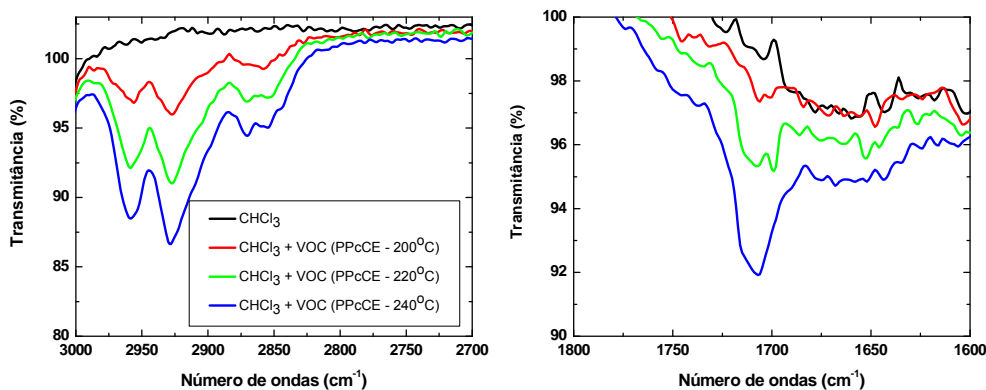
**Figura 4.41** Curvas de MMD dos VOC coletadas durante a extrusão do polipropileno copolímero a) PPc-SE e b) PPc-CE.

As amostras de VOC geradas durante a extrusão coletadas foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) na forma de soluções. A Fig. 4.42 e 4.43 mostra os espectros de infravermelho do clorofórmio puro e das soluções contendo os VOC coletados às temperaturas de extrusão de 200, 220 e 240°C. As faixas analisadas foram de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  e 1800 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  e correspondem as bandas de absorção de ligações C-H e C=O, respectivamente.

As bandas de absorbância características do  $\text{CHCl}_3$  não apresentam superposição com as bandas de absorbância relativas as amostras dos VOC. As bandas de absorbância observadas foram relativas à deformação assimétrica do grupo metileno em 2928  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e à deformação simétrica em 2856  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ). Também foram observadas bandas de absorbância mais intensas em 2958  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) e em 2872  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ ) que são relativas ao grupo metil. A presença de compostos oxidados pode ser relacionada à presença de carbonilas em 1750, 1716 e 1705.



**Figura 4.42** Espectros de infravermelho das amostras de VOC geradas durante a extrusão do PPcSE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.



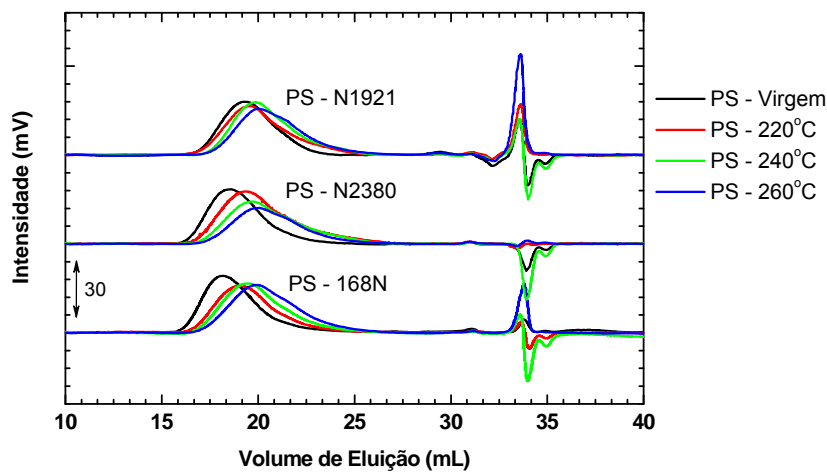
**Figura 4.43** Espectros de infravermelho das amostras de VOC geradas durante a extrusão do PPcCE às temperaturas de 200, 220 e 240°C.

## 4.2.4 Poliestireno

### 4.2.4.1 Degradação termomecânica do poliestireno

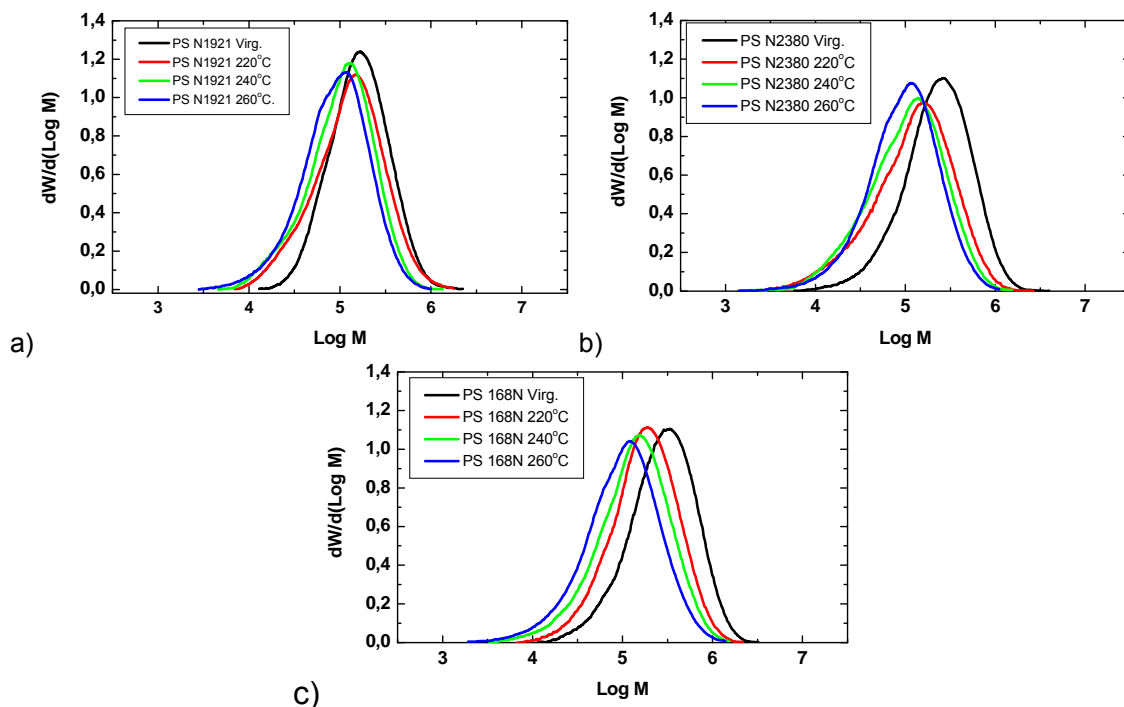
A degradação termomecânica durante a extrusão, de três grades de poliestirenos com diferentes índices de fluidez, foi analisada por meio da técnica de SEC. A Fig. 4.44 mostra as curvas de volume de eluição obtidas pela técnica de SEC dos poliestirenos virgens e das amostras processados às diferentes temperaturas.





**Figura 4.44** Curvas de volume de eluição das amostras de poliestireno antes e após extrusão a diferentes temperaturas.

Logo depois as curvas de distribuição de massa molar foram calculadas segundo a norma ASTM D5296-97 e são apresentadas na Fig. 4.45.



**Figura 4.45** Curvas de MMD dos poliestirenos antes e após extrusão a diferentes temperaturas. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.

Na Tabela 4.5 se encontram sumarizadas as massas molares médias; polidispersão de primeira e segunda ordem; a fração e o número médio de cisões de cadeia dos poliestirenos antes e após serem processados às temperaturas de 220, 240 e 260°C. Os resultados mostram que o polímero PS-N1921 depois de extrudado às temperaturas de 220 até 260°C teve sua  $\overline{M}_w$  reduzida em torno de 15% até 50%. As polidispersões de primeira e segunda ordem deste polímero tiveram um pequeno incremento com o aumento da temperatura. A extrusão a 220°C ocasionou uma cisão de cadeia para cada duas cadeias iniciais ( $f_s = 0,5$ ) e a extrusão a 240°C incrementou este valor para 70% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão. O valor de  $f_s = 1,0$  calculado para extrusão a 260°C indica que 100% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão de cadeia.

O polímero PS-N2380 processado nas temperaturas de 220 a 260°C teve a sua  $\overline{M}_w$  reduzida em até 60%, as polidispersões de primeira e segunda ordem também mostraram um ligeiro incremento após seu processamento nestas temperaturas. O número de cisões de cadeia com valores de  $f_s > 1$ , em todas as temperaturas de extrusão utilizadas, indica que 100% das cadeias iniciais sofreram pelo menos uma cisão de cadeia. À temperatura de 220°C o valor de  $f_s = 1,3$  sugere que pelo menos 30% delas sofrem duas cisões por cadeia e a extrusão às temperaturas de 240 e 260°C este valor se incrementou para 40%.

O polímero PS-168N mostrou uma redução da  $\overline{M}_w$  em torno de 40 a 50% nas temperaturas de extrusão de 220 a 260°C. As polidispersões de primeira e segunda ordem também mostraram pequenos incrementos em função do aumento da temperatura de extrusão. A extrusão a 220°C ocasionou pelo menos uma cisão de cadeia para cada duas cadeias iniciais e à temperatura de 240°C o valor de  $f_s = 1,2$  indica que todas as cadeias sofreram cisão e 20% delas sofreram pelo menos duas cisões de cadeia. O valor de  $f_s = 2,0$  indica que na temperatura de processamento de 260°C o 100% das cadeias iniciais tiveram duas cisões por cadeia inicial.

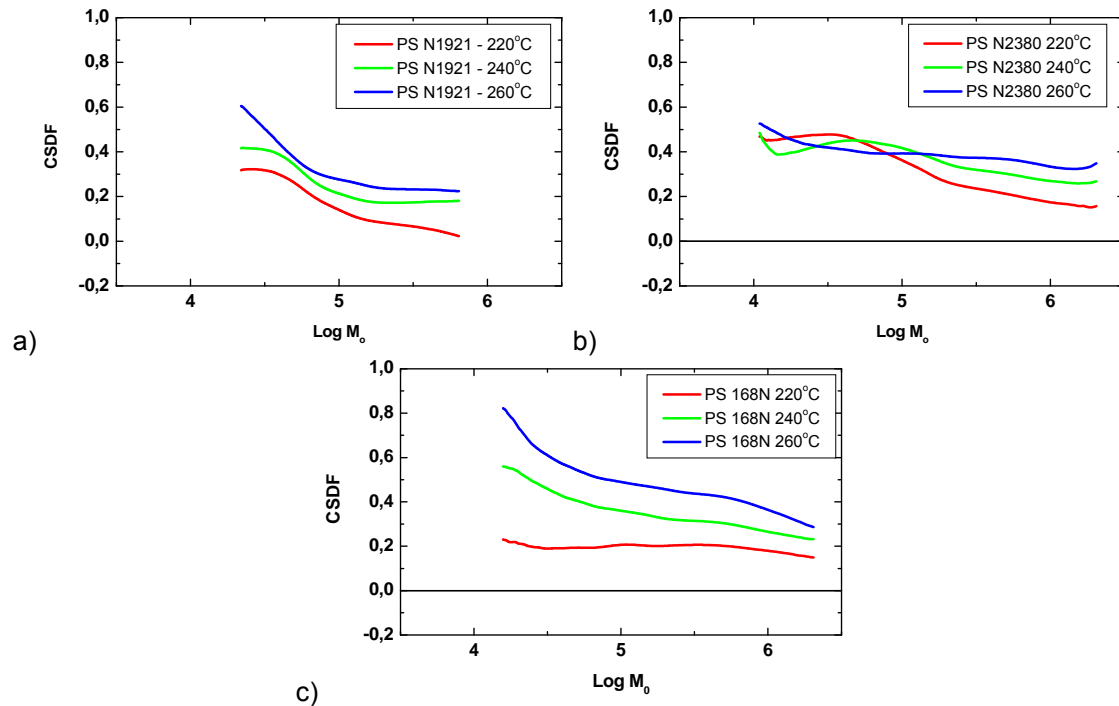
Estes resultados mostram que o número de cisões de cadeia do poliestireno varia em função da massa molar inicial e da polidispersão inicial. Os resultados mostram que quanto maior seja a polidispersão de primeiro ordem e a  $\bar{M}_w$ , maior será o número de cisões de cadeia durante a extrusão. Estes resultados mostram que polímeros com massas molares elevadas apresentam maior probabilidade de emaranhamentos e tendem a sofrer maior número de cisões de cadeia.

**Tabela 4.5** Massas molares médias, polidispersão de primeira e segunda ordem, fração e número de cisões de cadeias nos poliestirenos antes e após processamento.

Polímero	Temperatura de extrusão	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$n_s$	$f_s$
PS-N1921	Virgem	110.000	190.000	1,70	1,70		
	220°C	75.000	160.000	2,10	1,90	2,72E+18	0,5
	240°C	64.000	130.000	2,00	1,70	4,20E+18	0,7
	260°C	56.000	110.000	2,00	1,70	5,55E+18	1,0
PS-N2380	Virgem	130.000	280.000	2,20	1,80		
	220°C	57.000	170.000	2,90	2,00	5,788E+18	1,3
	240°C	54.000	140.000	2,50	1,90	6,366E+18	1,4
	260°C	55.000	120.000	2,30	1,80	6,326E+18	1,4
PS-168N	Virgem	160.000	340.000	2,00	1,70		
	220°C	110.000	220.000	2,10	1,80	2,018E+18	0,5
	240°C	73.000	170.000	2,30	1,90	4,59E+18	1,2
	260°C	55.000	130.000	2,40	2,00	7,333E+18	2,0

De forma geral podemos observar que as curvas de MMD se deslocam no sentido das menores massas molares em função do incremento da temperatura de extrusão. Para um melhor acompanhamento dos

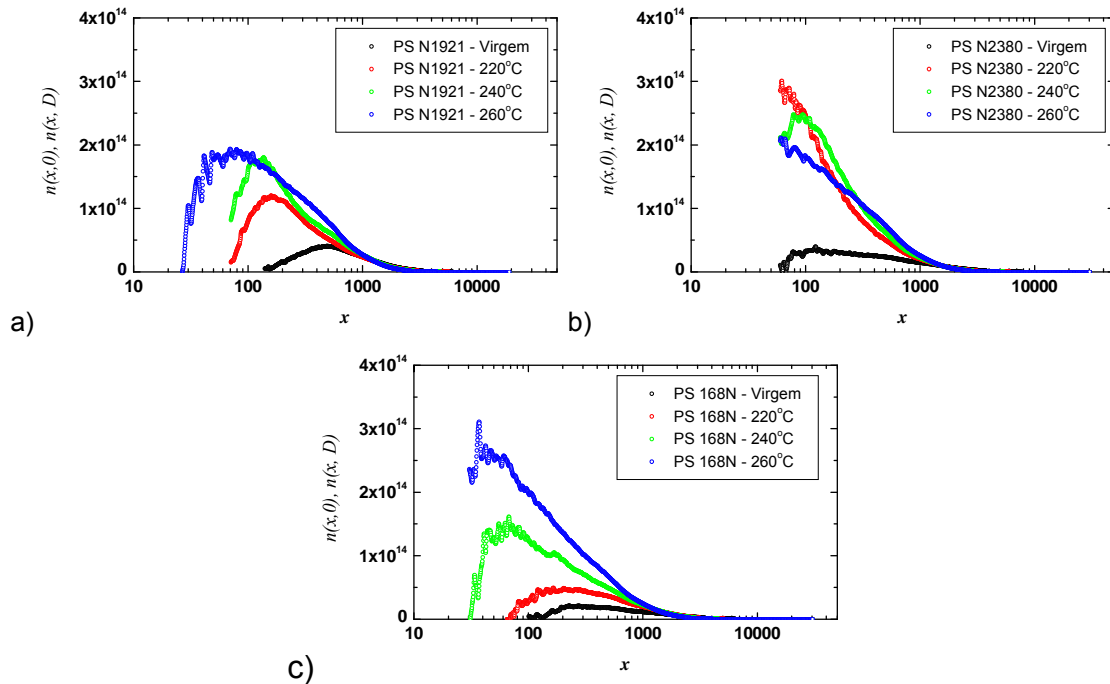
deslocamentos das curvas de MMD foram calculadas as curvas de CSDf e são apresentadas na Fig. 4.46.



**Figura 4.46** Curvas da CSDf calculadas para as curvas de MMD mostradas na Fig. 4.45. a) PS-N1921, b) PS-2380 e c) PS-N168.

As curvas de CSDf calculadas para o PS-N1921 mostraram que houve um deslocamento misto, nas altas massas molares há uma tendência a ser um deslocamento aleatório e nas menores massas molares há um deslocamento do tipo preferencial. As curvas de CSDf calculadas para o PS-N2380 e PS-168N mostraram que o deslocamento das MMD nestes polímeros tem uma tendência a ser um deslocamento do tipo preferencial e com o incremento da temperatura de extrusão este efeito se intensifica, ou seja, as curvas de CSDf se apresentam como linhas retas com inclinação negativa. Estes resultados mostraram que processo de cisão de cadeia gerado durante a extrusão é influenciado pela temperatura de processamento e os mecanismos de degradação afetam de forma intensa as menores massas molares

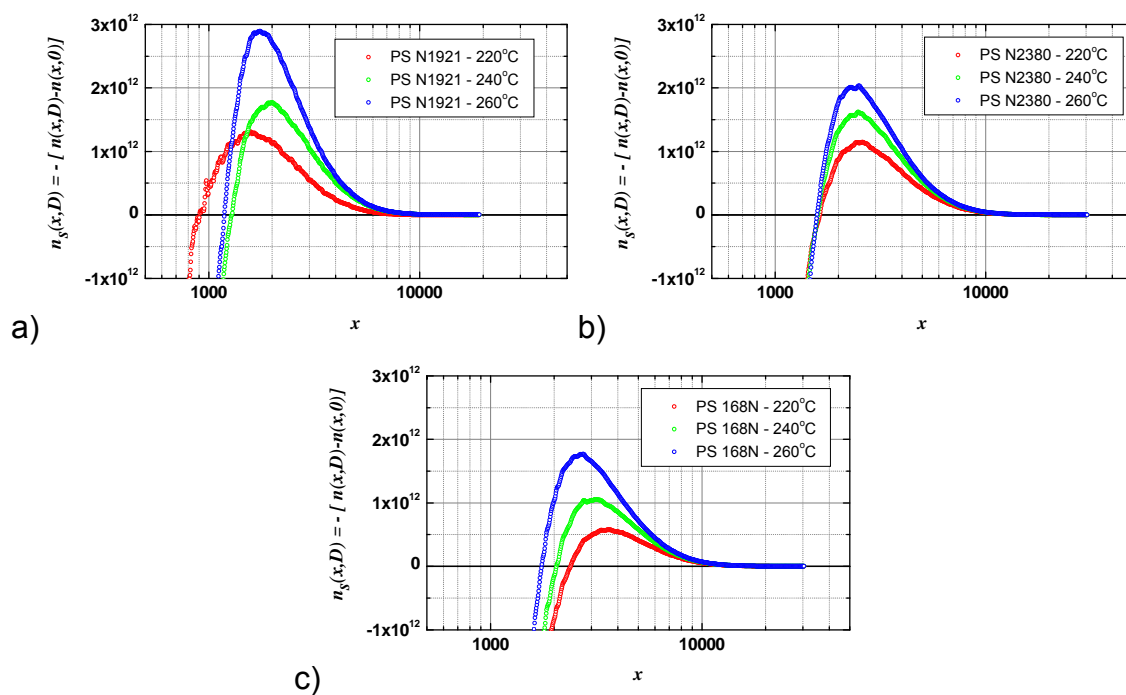
As distribuições de massa molar da Fig. 4.45 foram convertidas para distribuições numéricas de massa molar e são apresentadas na Fig. 4.47 na forma de distribuições numéricas de grau de polimerização ( $n(x,0)$ ).



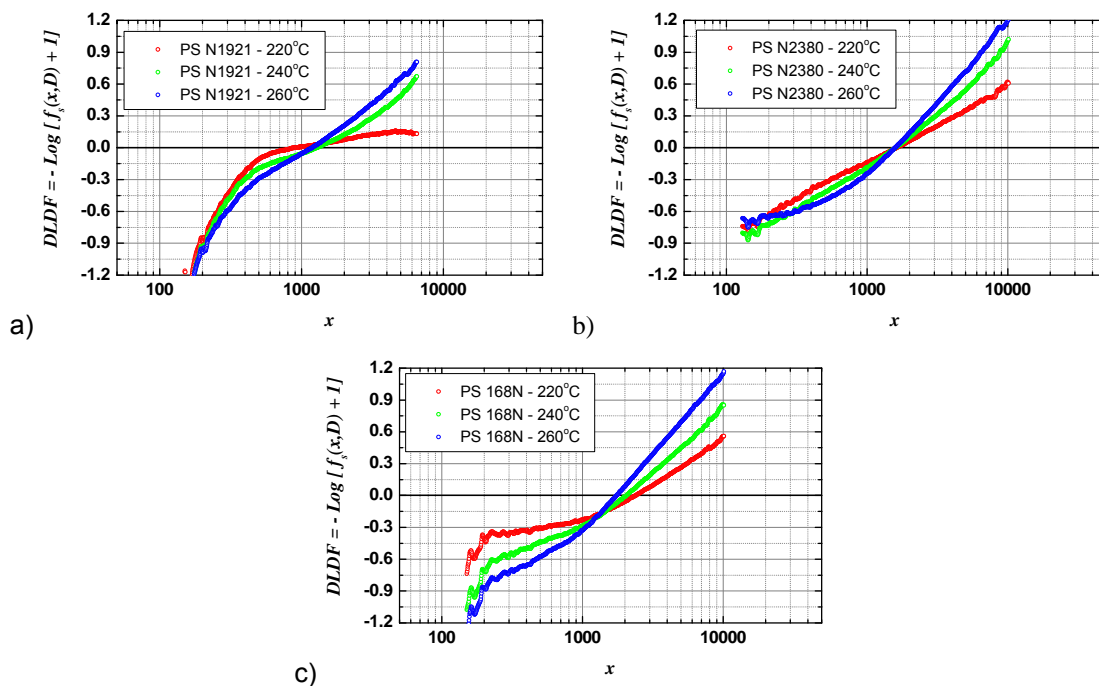
**Figura 4 47** Distribuições numéricas de grau de polimerização. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.

A distribuição do número de cisões de cadeia foi calculada em função do grau de polimerização inicial e as curvas são apresentadas na Fig. 4.48. As curvas de distribuição do número de cisões de cadeia permitem observar a região onde se produz a maior quantidade de cisões de cadeia em número. Os resultados mostram que o grau de polimerização crítico do poliestireno PS-N1921 fica em torno de 900 a 1.200 nas diferentes temperaturas extrusões utilizadas. No caso do PS-N2380 o grau de polimerização permaneceu em torno de 1.600 nas diferentes temperaturas de extrusão utilizadas. O PS-168N teve seu grau de polimerização crítico reduzido de 2.400 para 1.700 em função do aumento da temperatura de extrusão.

As curvas da DLDF foram calculadas e são mostradas na Fig. 4.49. Os resultados mostram que o poliestireno, acima da  $M_c$ , sofre um processo de cisão de cadeia aleatório e com o aumento da temperatura de extrusão a probabilidade de cisão de cadeia se incrementa. Dependendo da massa molar inicial do poliestireno e presença de cadeias com menor massa molar (lubrificantes) o processo de cisão de cadeia é influenciado.



**Figura 4.48** Distribuição do número de cisões de cadeia dos poliestirenos após extrusão a diferentes temperaturas. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.



**Figura 4.49** Curvas da DLDF calculadas em função da massa molar inicial. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.

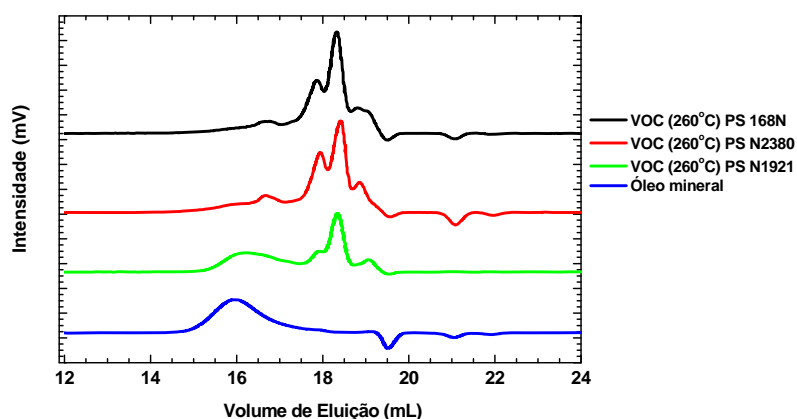
#### 4.1.4.2 VOC gerados durante a extrusão do poliestireno

Os compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão dos poliestirenos foram coletados e analisados por meio da FTIR-ATR e SEC. Na Tabela 4.6 se encontram os valores de perda de material, expressos em ppm, durante a extrusão, ou seja, a perda de massa em miligramas (mg) para cada kg de poliestireno extrudado. Os resultados mostram que o poliestireno com menor massa molar inicial (PS-N1921,  $\bar{M}_w = 190\text{kg/mol}$ ) foi o que apresentou a maior perda de material durante extrusão às temperaturas de 240 e 260°C. No entanto, o poliestireno com maior massa molar inicial (PS-N168,  $\bar{M}_w = 340\text{kg/mol}$ ) foi o que apresentou a menor perda de material durante a extrusão.

**Tabela 4.6** Perda de material por volatilização (expresso em ppm) durante a extrusão dos poliestirenos a diferentes temperaturas.

Tipos de poliestireno	Temperatura de extrusão			
	200°C	220°C	240°C	260°C
PS-N1921	62	46	830	1285
PS-N2380	25	118	278	800
PS -168N	76	241	258	675

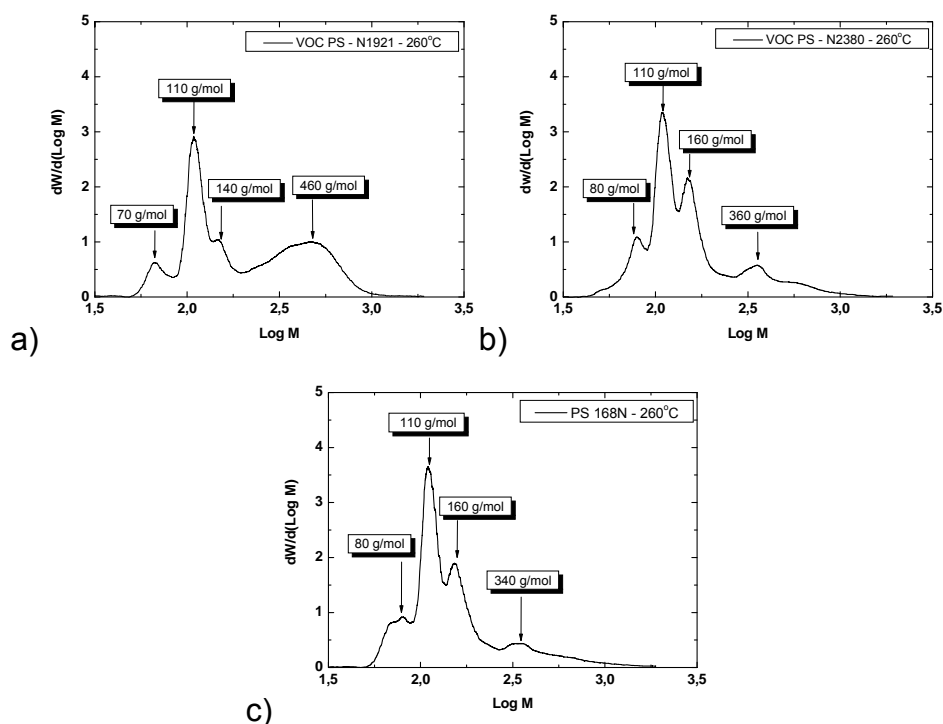
As amostras de VOC geradas durante a extrusão a 260°C foram coletadas e analisadas por meio da cromatografia de exclusão por tamanho e as curvas de volume de eluição mostradas na Fig. 4.50. Nesta figura também mostramos a curva de volume de eluição de uma amostra de óleo mineral virgem devido a que todas as amostras de PS contêm este produto como aditivo lubrificante. Os resultados mostram que o PS-N1921 apresenta uma maior concentração de compostos de baixa massa molar, próxima à massa molar do óleo mineral, indicando que à temperatura de extrusão de 260°C houve degradação e perda deste aditivo por volatilização. Os outros poliestirenos mostram uma maior concentração de oligômeros de poliestireno com menor massa molar que a do óleo mineral.



**Figura 4.50** Curvas de volume de eluição dos VOC coletados durante a extrusão dos poliestirenos à temperatura de 260°C.



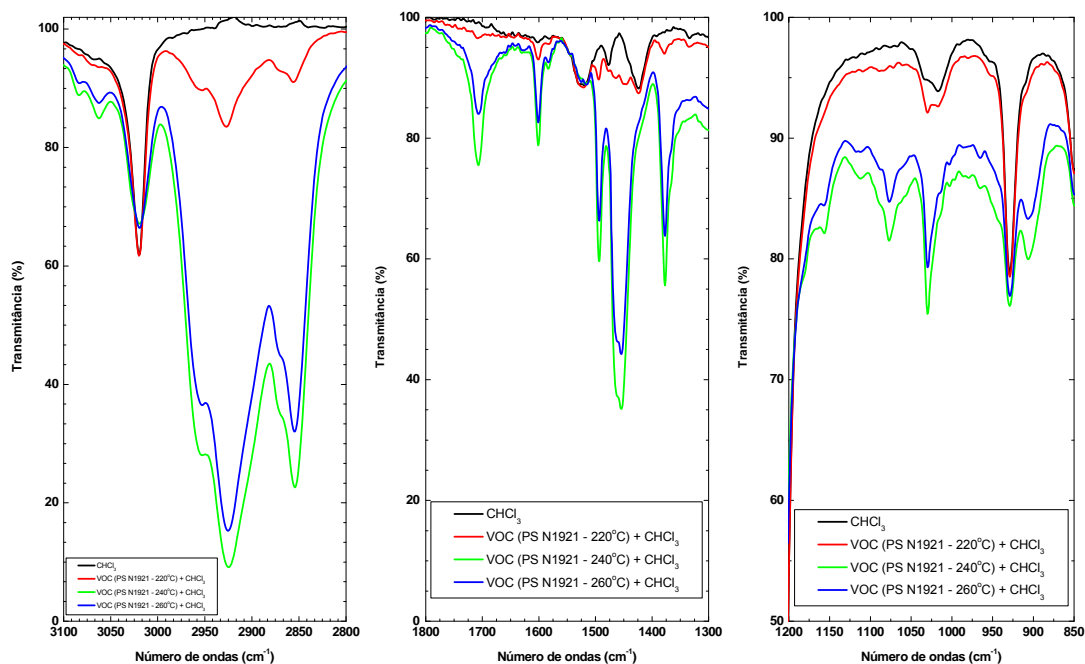
As curvas de volume de eluição dos VOC foram convertidas em curvas de distribuição de massa molar e mostradas na Fig. 4.51. Os resultados mostram que os VOC apresentam massas molares que variam desde 80 a 1.000g/mol. A massa molar em torno de 110g/mol pode ser relacionada a presença de monômero de estireno e a massa molar em torno de 460g/mol pode ser relacionada à do óleo mineral.



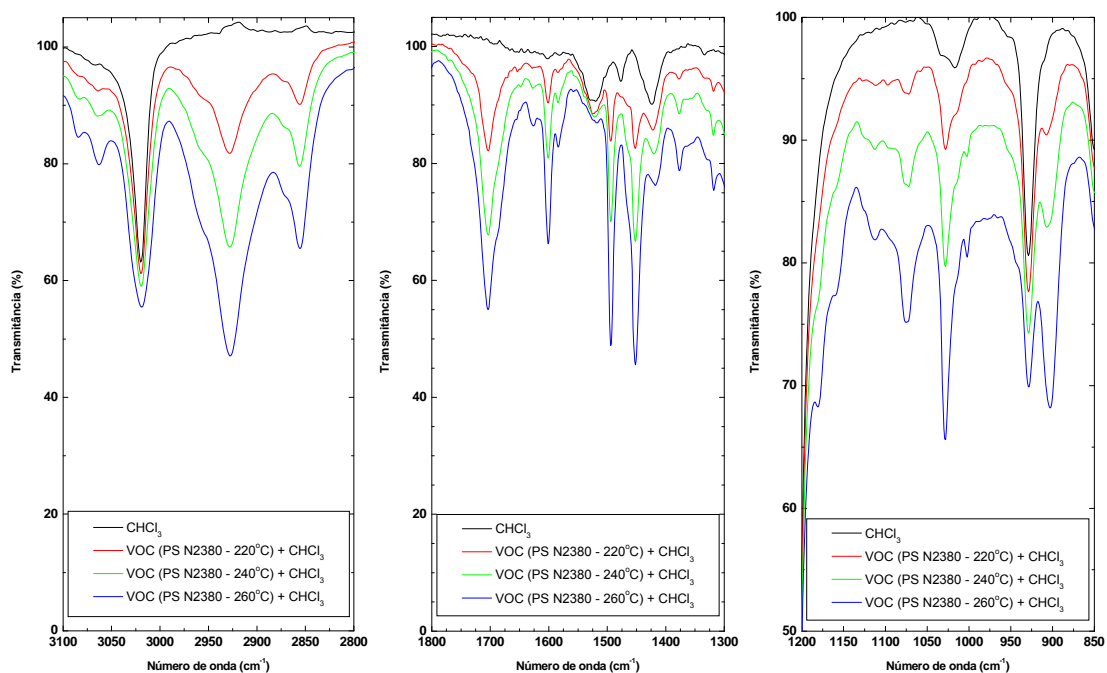
**Figura 4.51** Curvas de MMD dos VOC gerados durante a extrusão à temperatura de 260°C. a) PS N1921, b) PS N2380 e c) PS 168N.

Os VOC gerados durante a extrusão foram analisados por espectroscopia no infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR). A Fig. 4.52 mostra os espectros relativos às amostras de VOC coletadas durante a extrusão do PS-N1921. Os resultados mostram a presença de bandas de absorvância relativa à deformação axial assimétrica do grupo metileno em  $2926 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ ) e simétrica em  $2854 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ ). As bandas de absorvância observadas em  $2952 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ ) e  $2870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ ) relativa às deformações C-H do grupo metila que podem ser relacionadas à presença

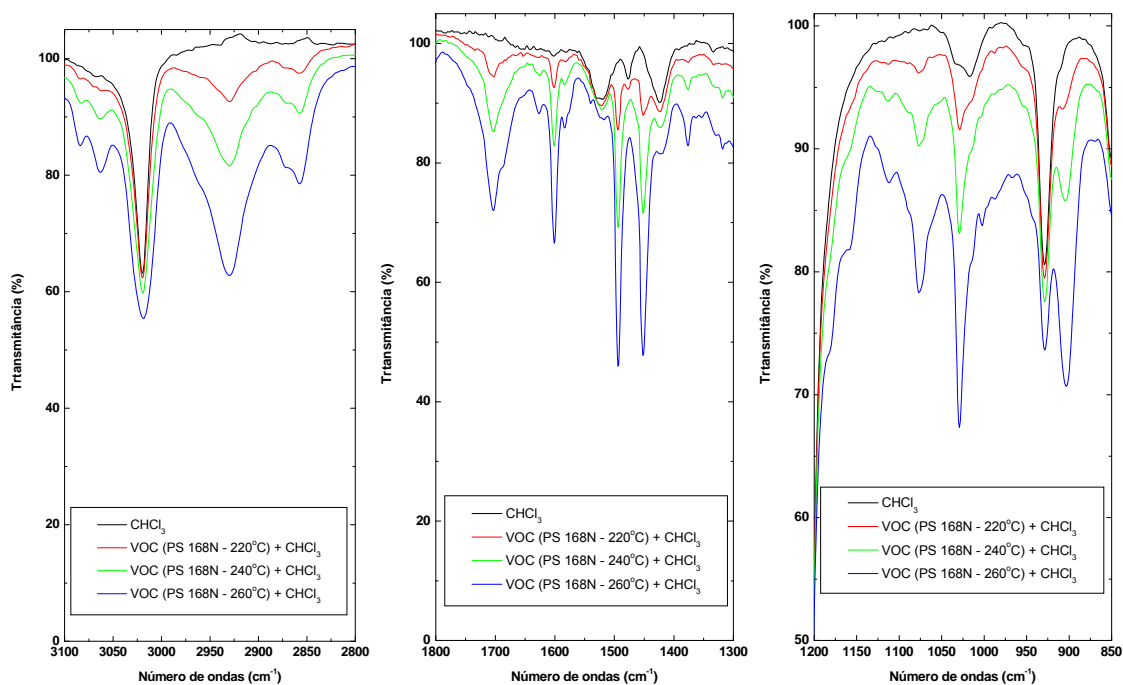
de óleo mineral. A banda de absorbância em  $1707\text{ cm}^{-1}$  mostra a presença de compostos oxidados na forma de ácidos carboxílicos. A presença de oligômeros de poliestireno pode ser relacionada à presença de bandas de absorbância em  $1601$  e  $1493\text{ cm}^{-1}$  que são característicos de ligações  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático. As Figuras 4.53 e 4.54 mostram os espectros relativos aos VOC coletados durante a extrusão do PS N2380 e PS 168N, respectivamente. Os resultados mostram as mesmas bandas de absorbância comentadas anteriormente, no entanto a diferença se encontra na intensidade da absorbância que esta relacionada à concentração de VOC coletados durante a extrusão. Os resultados mostram que durante a extrusão do poliestireno se geram compostos orgânicos voláteis com massa molar entre 100 a  $1.000\text{g/mol}$ . Os compostos são formados por oligômeros de poliestireno, compostos oxidados e produtos olefinicos provenientes do aditivo de óleo mineral.



**Figura 4.52** Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-N1921 a diferentes temperaturas.



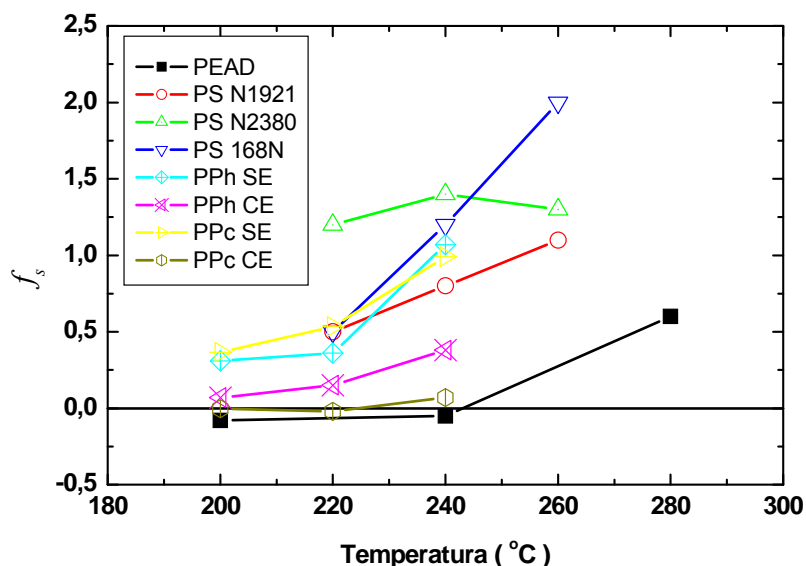
**Figura 4.53** Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-N2380 a diferentes temperaturas.



**Figura 4.54** Espectro no infravermelho dos VOC coletados durante a extrusão do PS-168N a diferentes temperaturas.

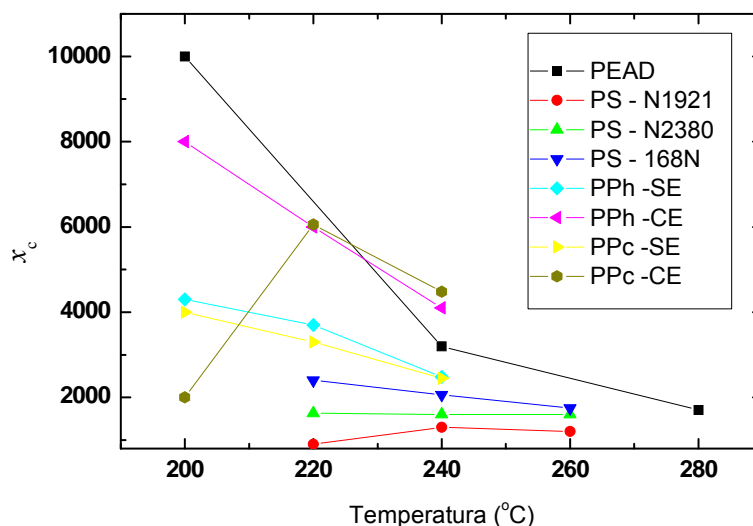
#### 4.2.5 Número médio de cisões de cadeia e massa molar crítica durante a extrusão de polímeros

A Fig. 4.55 mostra a fração do número médio de cisões de cadeia em função da temperatura de extrusão nos polímeros. No caso do polipropileno homopolímero e copolímero aleatório propeno-eteno, ambos sem aditivação, observamos valores similares de número médio de cisões de cadeia. No entanto, a presença de estabilizantes, nos polímeros comerciais, contribuiu para uma redução do número médio de cisões de cadeia durante a extrusão. No caso do HDPE se observou que nas menores temperaturas de extrusão utilizadas, o processo de ramificação e/ou ligações cruzadas é predominante sobre a cisão de cadeia ( $f_s > 0$ ). Na temperatura de extrusão a 280°C o mecanismo de cisão de cadeia se tornou muito intenso e predominante sobre o processo concomitante. No caso dos poliestirenos o óleo mineral utilizado como lubrificante, em concentrações comerciais, influenciou o mecanismo de cisão de cadeia durante a extrusão. Os poliestirenos mostraram valores de  $n_s$  mais elevados em comparação ao PP e HDPE.



**Figura 4.55** Fração do número de cisões de cadeia do HDPE, PP e PS em função da temperatura de extrusão.

A Fig. 4.56 mostra os graus de polimerização críticos ( $x_c$ ) em função da temperatura de extrusão. Os resultados mostraram que todos os polímeros apresentam uma redução do  $x_c$  com o aumento da temperatura de extrusão. O PP e HDPE mostraram valores de  $x_c$  mais elevados em relação ao PS. O grau de polimerização crítico do PPcCE à temperatura de extrusão de 200°C teve um valor muito baixo, provavelmente tenha sido causado por um erro no cálculo da metodologia devido a que a curva da MMD da amostra degradada fica muito próxima à MMD do polímero virgem.



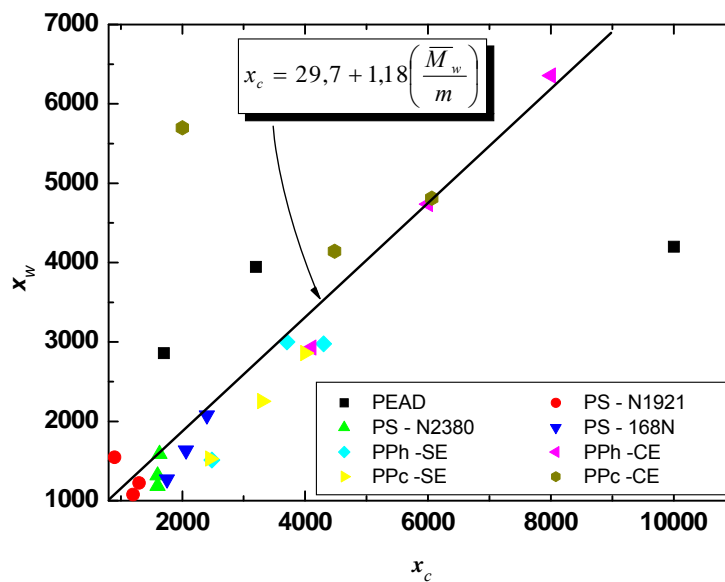
**Figura 4.56** Grau de polimerização crítico do HDPE, PP e PS em função da temperatura de extrusão.

Na Fig. 4.57 podemos observar que o grau de polimerização crítico, no processo de extrusão dos polímeros, apresenta uma correlação linear com a massa molar ponderal média expresso na forma de grau de polimerização ( $\bar{x}_w$ ). Através desta correlação obtemos a Eq. 4.1 que permite calcular a  $x_c$  conhecendo apenas o valor da massa molar ponderal média do polímero após ter sofrido degradação termomecânica. Existe dos valores neste gráfico que se afastam da correlação linear e são relativos às amostras do PPcCE e HDPE

processadas à temperatura de 200°C. Estes resultados podem ser relacionados a um provável erro de cálculo devido a que as MMD destas amostras deslocam muito pouco com relação à curva de MMD da amostra virgem.

$$x_c = 29,7 + 1,18 \left( \frac{\bar{M}_w}{m} \right) \quad (4.1)$$

Sendo  $m$  a unidade monomérica e  $\bar{M}_w$  a massa molar ponderal média do polímero.



**Figura 4.57** Correlação linear entre o grau de polimerização crítico e o grau de polimerização ponderal médio.

## 5 CONCLUSÕES

O detector óptico, instalado na saída da extrusora, operando no modo de luz polarizada mostrou sensibilidade às mudanças do fluxo polimérico ocasionado pela degradação com o peróxido Trigonox 101 e as variáveis de processamento como temperatura e taxa de alimentação. As medidas obtidas em tempo real (in line) através deste dispositivo são relacionadas ao fenômeno de birrefringência por fluxo do polímero no estado fundido.

Os resultados mostraram de forma geral que a degradação termomecânica dos polímeros durante a extrusão varia em função do tipo de estrutura química (olefínica ou estirênica), aditivação (óleo mineral, estabilizantes, etc.), distribuição de massa molar e temperatura de processamento.

A metodologia para obter o número médio de cisões de cadeia ou ramificações (e/ou ligações cruzadas) mostrou que esse valor só pode ser calculado a partir na massa molar numérica média por ser a única média que pode ser relacionada com o número total de moléculas e não outra média de ordem superior.

A perda em massa por volatilização durante a extrusão foi na faixa de 25 até 850 ppm no caso dos poliestirenos e no caso dos polímeros poliolefinicos foi inferior a 100ppm (perda em miligramas por quilograma de polímero processado). A concentração e tipo de compostos orgânicos voláteis (VOC) gerados durante a extrusão variam em função do tipo de estrutura química do polímero, aditivacao, distribuição de massa molar e temperatura de extrusão.

A perda em massa dos polímeros durante a extrusão é muito baixa o que corrobora a hipótese assumida pela metodologia da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF). Portanto, valida a metodologia da

CSDF para estudar a degradação termomecânica de polímeros durante a extrusão.

As curvas de CSDF permitem seguir de melhor forma os deslocamentos das curvas de MMD dos polímeros após degradação termomecânica. Através da metodologia foram definidos três tipos de deslocamento das curvas de MMD. O deslocamento do tipo uniforme e preferencial são relacionados aos processos de cisão de cadeia aleatório e preferencial, respectivamente. O terceiro deslocamento é definido como um processo misto pela combinação dos processos de cisão de cadeia aleatória e preferencial.

A metodologia da Função de Distribuição do Nível de Degradação (DLDF) permite quantificar o número de cisões de cadeia para cada fração de massa molar que compõe a curva de MMD. Através desta metodologia foi possível também obter a massa molar crítica (ou grau de polimerização crítico) acima da qual o processo de cisão de cadeia se torna predominante nos processos de degradação termomecânica de polímeros.

Os resultados mostraram que as maiores massas molares sempre apresentam maior probabilidade de cisão de cadeia, devido à maior quantidade de ligações químicas na cadeia polimérica. Portanto, o processo aleatório definido pela CSDF seria na verdade um processo pseudo-aleatório, e a curva de DLDF se apresentam na forma de uma curva linear com inclinação positiva. As curvas de DLDF relacionadas a processos de cisão de cadeia preferencial se apresentam como curvas exponenciais acima da  $x_c$  mostrando que a cisão de cadeia se incrementa de forma muito intensa com o aumento da massa molar. A probabilidade de cisão de cadeia acima da massa molar crítica é relacionada com a inclinação da curva de DLDF, quando maior a probabilidade de cisão de cadeia maior será a inclinação da curva de DLDF.

A massa molar crítica ou grau de polimerização crítico ( $x_c$ ), durante a degradação termomecânica de polímeros, varia em função do tipo de polímero e temperatura de extrusão. Os polímeros poliolefinicos apresentaram valores mais elevados de  $x_c$  que os poliestirenos utilizados. A partir da correlação



linear entre  $M_c$  e  $\bar{M}_w$  sugere-se que a massa molar crítica pode ser calculado a partir dos valores conhecidos de  $\bar{M}_w$  após ter sofrido degradação termomecânica no processo de extrusão.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Desenvolver uma metodologia para correlacionar os sinais obtidos pelo detector ótico operando no modo de luz polarizada com o fenômeno de birrefringência por fluxo polimérico no estado fundido durante a extrusão.

Estudar a degradação com reologia controlada de polímeros por meio das metodologias da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) e Função de Distribuição de Nível de Degradação (DLDF) e avaliar a sua influência na geração de compostos orgânicos voláteis.

Estudar a degradação de polímeros com diferentes de concentrações de aditivos (estabilizantes, antioxidantes, lubrificantes, etc.) durante a extrusão e avaliar a sua influência nos processos de cisão e/ou ramificação de cadeia por meio da CSDF e DLDF e analisar os VOC gerados a partir da matriz polimérica e/ou aditivos.

Analisar quantitativamente a geração de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros e verificar a influência das condições de processamento da extrusora dupla rosca na geração de compostos poluentes e tóxicos ao meio ambiente.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WU, C. S. **Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
2. TOBOLSKY, A. V.; KOTLIAR, A. M.; LEE, T. C. P. Random Scission Processes. In: CONLEY, R. T. **Thermal Stability of Polymers**. New York: Marcel Dekker, 1970.
3. REICH, L.; STIVALA, S. S. **Elements of Polymer Degradation**. New York: McGraw-Hill, 1971.
4. DAVID, C.; TROJAN, M.; DARO, A.; DEMARTEAU, W. Photodegradation of Polyethylene: Comparison of Various Photoinitiators in Natural Weathering Conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 37, n. 3, p. 233-245, 1992.
5. SHYICHUK, A. V.; LUTSIAK, V. S. A Determination of Rates Ratio of Simultaneous Crosslinking and Scission from MWD Shape. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 7, p. 631-634, 1995.
6. GIROIS, S.; AUDOUIN, L.; VERDU, J.; DELPRAT, P.; MAROT, G. Molecular Weight Change During the Photooxidation of Isotactic Polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, n. 2, p. 125-132, 1996.
7. SHYICHUK, A. V. Viscosity-Average Molecular Weight Changes under Crosslinking of Macromolecules. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 437-439, 1997.

8. SHYICHUK, A. V. Polymer Degradation with Simultaneous Scission and Crosslinking. Weight-average Molecular Weight Changes in the Case where Crosslinking Rate Surpasses Scission Rate. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 1, p. 113-115, 1998.
9. BUECHE, F. Mechanical Degradation of High Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 4, n. 10, p. 101-106, 1960.
10. KELEN, T. **Polymer Degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
11. OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Materials Science of Polymer for Engineers**. 2. ed. Munich: Hanser Publishers, 2003.
12. ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M.; DÍAZ, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M.; TABAK, D. **Compêndio de Nomenclatura Macromolecular**. Rio de Janeiro: E-Paper, 2002.
13. ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
14. PEEBLES, L. H. **Molecular Weight Distribution in Polymer**. New York: Interscience Publishers, 1971.
15. EMANUEL, N. M.; BUCHACHENKO, A. L. **Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization**. Utrecht: VNU Science Press, 1987.
16. CHANDA, M. **Introduction to Polymer Science and Chemistry**. Boca Raton: CRC press, 2006.
17. SUN, S. F. **Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

18. MEHTA, K.; MADRAS, G. Dynamics of Molecular Weight Distributions for Polymer Scission. **AIChE Journal**, v. 47, n. 11, p. 2539-2547, 2001.
19. MADRAS, G.; McCoy, J. Time Evolutions to Similar Solutions for Polymer Degradations. **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, p. 647-655, 1998.
20. DAVID, C.; BAEYENS, V. D. Statistical Theories of Main Chain Scission and Crosslinking of Polymer – Application to the Photolysis and Radiolysis of Polystyrene Studied by Gel Permeation Chromatography. **European Polymer Journal**, v. 14, n. 1, p. 29-38, 1978.
21. FRIEDMAN, E. M. Modality of molecular weight distributions. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, n. 10, p. 569-570, 1990.
22. SHASHOUA, Y. **Conservation of Plastics: Materials Science, Degradation and Preservation**. Slovenia: MKT, 2008
23. RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. 4. ed. Munich: Hanser Publishers, 2001.
24. BUECHE, F. **Physical Properties of Polymer**. New York: Interscience Publishers, 1979.
25. ALLEN, N. S.; EDGE, M. **Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization**. New York: Elsevier Science Publishers, 1992.
26. JELLINEK, H. H. G. **Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
27. POSPISIL, J; KLEMCHUK, P. P. **Oxidation Inhibition in Organic Materials**. Boca Raton: CRC Press, 1990.
28. AI-MALAIIKA, S. Effects of Antioxidants and Stabilizers. In: GEOFFREY, A. **Comprehensive Polymer Science**. New York: Pergamon Press, 1989.

29. BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. **Chemical Kinetic: Degradation of Polymers**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. v. 14.
30. RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2000.
31. PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal Degradation of polymeric Materials**. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005.
32. TRIPATHI, D. **Practical Guide to Polypropylene**. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2002.
33. MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene the Definitive User's Guide and Databook**. New York: Plastics Design Library, 1998.
34. BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
35. BILLMAYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 2. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1975.
36. MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**. New York: Hanser Publishers, 1996.
37. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J. R.; ZWEIFEL, H. Degradation of Polyolefins During Melt Processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, n. 1, p. 279-293, 1992.
38. GUGUMUS, F. Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers<sup>3</sup>. Various reactions in polyethylene and polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n. 1, p. 147-155, 2002.



39. GONZÁLEZ, V. A.; VELÁSQUEZ N. G.; ANGULO-SÁNCHEZ, J. L. Polypropylene Chain Scission and Molecular Weight Changes in Multiple Extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 1, p. 33-42, 1998.
40. CANEVAROLO, S. V.; BABETTO, A. C. Effect of the Screw Element Type in the Degradation of Polypropylene upon Multiple Extrusions. **Advance in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 243-249, 2002.
41. CANEVAROLO, S. V. Chain Scission Distribution Function for Polypropylene Degradation During Multiple Extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 1, p. 71-76, 2000.
42. MACHADO, A. V.; MAIA, J. M.; CANEVAROLO, S. V.; COVAS, J. A. Evolution of Peroxide-Induced Thermomechanical Degradation of Polypropylene along The Extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 44, p. 2711-2720, 2004.
43. TZOGANAKIS, J.; TANG, Y.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A. E. Measurements of Time Distribution for the Peroxide Degradation of Polypropylene in Single-Screw Plasticating Extruder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 681-693, 1989.
44. XIANG, Q.; MITRA, S.; XANTHOS, M.; DEY, S. K. Evolution and Kinetics of Volatile Organic Compounds Generated during Low-Temperature. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 52, n. 1, p. 95-103, 2002.
45. HOFF, A.; JACOBSSON, S. Thermal Oxidation of Polypropylene Close to Industrial Processing Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 7, p. 2539-2551, 1982.

46. BERNSTEIN, R.; THORNBERG, S. M.; ASSINK, R. A.; IRWIN, A. N.; HOCHREIN, J. M.; BROWN, J. R.; DERZON, D. K.; KLAMO, S. B.; CLOUGH, R. L. The Origins of Volatile Oxidation Products in the Thermal Degradation of Polypropylene, Identified by Selective Isotopic Labeling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 11, p. 2076-2094, 2007.
47. BARLOW, A.; CONTOS, D. A.; HOLDREN, M.W.; GARRISON, P.J.; HARRIS, L.R.; JANKE, B. Development of Emission Factors for Polyethylene Processing. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 46, n. 6, p. 569-580, 1996.
48. BARLOW A. ; MOSS P. ; PARKER E. ; SCHROER T. ; HOLDREN M. ; ADAMS K. Development of Emission Factors for Ethylene-Vinyl Acetate and Ethylene-Methyl Acrylate Copolymer Processing. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 47, n. 10, p. 1111-1118, 1997.
49. ADAMS, K.; BANKSTON, J.; BARLOW, A.; HOLDREM, M. W.; MEYER, J.; MARCHESANI, V. J. Development of Emission Factors for Polypropylene processing. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 49, n. 1, p. 49-56, 1999.
50. ZITTING, A. Thermal Degradation Products of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene, Polyvinylchloride and Polytetrafluoroethylene in the Processing of plastics. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals, 1998. Disponível em: <[http://www.inchem.org/documents/kemi/kemi/ah1998\\_12.pdf](http://www.inchem.org/documents/kemi/kemi/ah1998_12.pdf)>.
51. PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.
52. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

53. MOSS, S.; ZWEIFEL, H. Degradation and Stabilization of High Density Polyethylene during Multiple Extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, n. 2, p. 217-245, 1989.
54. GUGUMUS, F. Re-examination of the Thermal Oxidation Reactions of Polymer 2. Thermal Oxidation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 2, p. 329-340, 2002.
55. PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The Role of Chain Scission and Chain Branching in High Density Polyethylene during Thermo-mechanical Degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 445-453, 2004.
56. CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Calculating the Chain Scission Distribution Function (CSDF) Using the Concentration Method. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 437-444, 2004.
57. PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. Evaluation of Philips and Ziegler–Natta High Density Polyethylene Degradation during Processing in an Internal Mixer using the Chain Scission and Branching Distribution Function Analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2324-2332, 2006.
58. GUGUMUS, F. Thermooxidative Degradation of Polyolefins in the solid state-7. Effect of Sample Thickness and Heterogeneous Oxidation Kinetics for Polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, n. 2, p. 245-257, 1998.
59. EL'DAROV, E. G.; MAMEDOV, F. V.; GOL'DBERG, V. M.; ZAIKOV, G. E. A kinetic model of polymer degradation during extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, n. 3, p. 271-279, 1996.

60. ANDERSSON, T.; STALBOM, B.; WESSLEN, B. Degradation of Polyethylene During Extrusion. II. Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear Low-Density Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1525-1537, 2004.
61. SCHEIRS, J; PRIDDY, D. B. **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. West Sussex: John Wiley and Sons, 2003.
62. HOWELL, B. A. The Utilization of TG/GC/MS in the Establishment of the Mechanism of Poly(styrene) Degradation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 2, p. 393-398, 2007.
63. ANGLO IRANIAN OIL CO LTD. Musther, F. E. W.; Norah, M. **Polystyrene-Mineral Oil Extract Plastic Composition**. C08K5/01; H01B3/44; C08K5/00. United States Patent 2455890. 27 Jan, 1944; 12 Jul. 1948.
64. GUPTA, M. C.; NATH, J. D. Thermal Degradation of Polystyrene. I. Chain Scission at Low temperature in Air. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 25, n. 6, p. 1017-1027, 1980.
65. PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Polypropylene. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n.6, p.775-784, 2001.
66. NGUYEN, T. Q. Kinetics of Mechanochemical Degradation by Gel Permeation Chromatography. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46, n. 1, p. 99-111, 1994.
67. MCNEILL, I. C.; ZULFIQAR, M.; KOUSAR, T. A Detailed Investigation of the Products of the Thermal Degradation of Polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 28, n. 2, p. 131-151, 1990.

68. CARNITI, P.; BELTRAME, P. L.; ARMADA, M.; GERVASINI, A.; AUDISIO, G. Polystyrene Thermodegradation 2. Kinetics of Formation of Volatile Products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 7, p. 1624-1629, 1991.
69. TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. New York: John Wiley and Sons, 1979.
70. WHITE, J. L. **Twin Screw Extrusion: technology and principles**. Munich: Hanser Publishers, 1991.
71. ROSATO, D. V. **Extruding Plastics a Practical Processing Handbook**. London: Chapman and Hall, 1998.
72. KOHLGRUBER, K. **Co-Rotating Twin Screw Extruder Fundamentals, technology, and Applications**. Munich: Carl Hanser Publishers, 2007.
73. OBERLEHNER, J.; CASSAGNAU, P.; MICHEL, A. Local Residence Time Distribution in a Twin Screw Extruder. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 23, p. 3897-3907, 1994.
74. LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1999.
75. SANTOS, D. M.; CANEVAROLO, S. V. Sistema Portátil para Medida On-line da Distribuição de Tempo de Residência na Extrusão. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 60-69, 1999.
76. MELO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. Determinação da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real no Processamento Reativo de Blendas Poliméricas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 255-264, 1999.

77. RAUWENDAAL, C. **Mixing in Polymer Processing**. New York: Marcel Dekker, 1991.
78. KERKER, M. **The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation**. New York: Academic Press, 1969.
79. TRÄGER, F. **Handbook of Laser and Optics**. New York: Springer Science, 2007.
80. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Taylor and Francis Groups, 2003.
81. MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. New York: Elsevier Science Publishing, 1986.
82. XU, R. **Particle Characterization: Light Scattering Methods**. New York: Kluber Academic Publishers, 2002.
83. BORN, M., WOLF, E. **Principles of Optics: Eletromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light**. 7. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
84. HECHT, E. **Optics**. 4. ed. San Fransisco: Addison Wesley, 2002.
85. WHITE, J.; CHOI, D.D. **Polyolefins: Processing, Structure Development, and Properties**. Munich: Hanser Garder Publications, 2005.
86. TRATHNIGG, B. Size Exclusion Chromatography of Polymer. In: MEYER, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2000.
87. MEYER, V. R. **Practical High Performance Liquid Chromatography**. New York: John Wiley and Sons, 2004.

88. NEUE, U. D. Waters Columns for Size Exclusion Chromatography. In: WU, C. S. **Column Handbook for size exclusion chromatography**. New York: Academic Press, 1999.
89. CAZES, J. **Encyclopedia of Chromatography**. New York: Marcel Dekker, 2004.
90. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. E. ed. New York: John Wiley and Sons, 2005.
91. CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004.
92. STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. West Sussex: John Wiley and Sons, 2004.
93. NYQUIST, R. A. **Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra**. London: Academic Press, 2001.
94. DONG, D.; TASAKA, S.; INAGAKI, N. Thermal Degradation of Monodisperse Polystyrene in Bean Oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 2, p. 345-351, 2001.
95. GRIFFITHS, P. R. HASETH, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.
96. STUART, B. H. **Polymer Analysis**. West Sussex: John Wiley and Sons, 2002.
97. Perkim Elmer. **Espectrômetro por Transformada de Fourier (FTIR) - modelo Spectrum 1000**: catálogos.
98. KOENG, J. L. **Spectroscopy of Polymer**. 2. ed. New York: Elsevier Science, 1999.