

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

**DEFORMAÇÃO DA FASE DISPERSA E DEGRADAÇÃO DE BLENDS
POLIMÉRICAS EM EXTRUSORA DUPLA-ROSCA ABERTA E FECHADA**

Leonardo Zborowski Sobrinho

São Carlos
2011

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

**DEFORMAÇÃO DA FASE DISPERSA E DEGRADAÇÃO DE BLENDA
POLIMÉRICAS EM EXTRUSORA DUPLA-ROSCA ABERTA E FECHADA**

Leonardo Zborowski Sobrinho

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

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2011

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

S677df

Sobrinho, Leonardo Zborowski.

Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada / Leonardo Zborowski Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

143 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Blendas poliméricas. 2. Turbidez. 3. Processo de extrusão. 4. Degradação termomecânica. 5. Monitoramento. 6. Controle de processo. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha família, especialmente minha mãe Maurília, minha avó Enedina (*in memoriam*), e aos meus tios Nico e Ilza.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2007), Engenheiro Químico pela UNICAMP (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LEONARDO ZBOROWSKI SOBRINHO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 DE SETEMBRO DE 2011.

SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO JÚNIOR
ORIENTADOR
PPG-CEM/UFSCAR

MARCO-AURÉLIO DE PAOLI
IQ/UNICAMP

ANTONIO JOSÉ FÉLIX DE CARVALHO
EESC/USP

JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUSA
RPG-CEM/UFSCAR

ADHEMAR COLLÀ RUVOLO FILHO
PPG-CEM/UFSCAR

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior, pela orientação e colaboração neste trabalho.

Aos demais professores do PPG-CEM/UFSCar pelos ensinamentos

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de mestrado.

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa.

A Braskem e a INNOVA pelo fornecimento dos materiais.

Aos técnicos de funcionários do DEMa, especialmente Carlinhos, Lourival, Mário, Osvaldo, Fernando e Leomar (Alemão), pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos colegas de grupo de pesquisa, especialmente Carlos, Kinglston, Marcelo, Adillys, Kelen, Pablo, Laís, Diogo Vivaldini e Diogo Grillo, pelas enriquecedoras convivências e sugestões.

Ao demais colegas do laboratório, especialmente César, Juliano, Bruna, Fábio, Paulo, Henrique (Batata), Lidiane, Michelle, Marcus, Carol, Vanessa, Amanda (Gasguita), Marcinha, Tatu, Álvaro, Caio e Ana Catarina, pela convivência acadêmica e social.

Aos amigos da República Tudo Torto, pelo apoio, amizade e festas.

Aos vizinhos das kitnets do Tio Guga, especialmente Amanda, André, Guilherme (Pequim), Ângelo, Gabriel, Wesley (Sueco), Fábio (Verdinho),

Jéssica, Cris, Paulinha e Gustavo, pela convivência, amizade e refeições em grupo.

A todos os amigos que fiz em São Carlos durante a estadia na cidade. Por serem muitos, não vou colocar o nome de todos senão não vai ter espaço aqui.

RESUMO

De forma a flexibilizar o processamento em uma extrusora dupla-rosca e permitir sua operação como misturador interno, foram analisadas a dispersão e deformação de fase dispersa e a degradação durante processamento em uma extrusora dupla rosca aberta e fechada. Três misturas poliméricas binárias extremamente diluídas, com razões de viscosidades diferentes, foram reprocessadas por até três vezes consecutivas. Após cada reprocessamento, uma alíquota foi retirada para caracterização in-line na extrusora. Foram aplicados dois métodos de caracterização: para análise de deformação das gotas de segunda fase via turbidez, e para análise da degradação. Nos ensaios, a pressão no cabeçote foi controlada por um controlador proporcional-integral-derivativo, parte integrante de um software desenvolvido para flexibilização. Na análise de deformação, foram utilizados dois modos de descarga de aumento/redução de pressão no cabeçote. Durante o fluxo, foi observado o nível de deformação das gotas com o turbidímetro. Na mistura com a razão de viscosidade próxima a um, houve maior variação de turbidez com a pressão devido ao maior alongamento reversível das gotas. Com alta elasticidade da matriz, houve formação de histerese das gotas, devido ao alto tempo de relaxação das cadeias da matriz e, com alta razão de viscosidade houve baixa deformação das gotas. Na caracterização in-line da degradação, a matriz permaneceu bloqueada durante todo o ensaio e foram realizados três modos de processamento. Foram observadas variações de parâmetros de processo durante os ensaios, exceto durante processamento da mistura com alta viscosidade da matriz. Após cada ensaio de degradação, foi realizado um ensaio de fluidez durante descarga do fundido a pressão constante. Foram detectadas a ramificação do polietileno e a cisão de cadeia do polipropileno e do poliestireno.

DISPERSE PHASE DEFORMATION AND DEGRADATION OF POLYMER BLENDS DURING PROCESSING IN OPEN AND CLOSED TWIN-SCREW EXTRUDER

ABSTRACT

In order to obtain flexibility of the processing in a twin-screw extruder and operate it as an internal mixer, the second phase dispersion and deformation and degradation were analyzed during processing in an open and closed twin-screw extruder. Three polymer mixtures with different viscosity ratios were reprocessed up to three times. After each reprocessing, samples were collected to in-line characterization in the extruder. Two characterization methods were applied: analyses of second phase deformation via turbidity and degradation analyzes. During measurements, the die pressure was controlled by a PID controller inserted in a software developed to permit the flexibility. In characterization of second phase deformation two discharge methods were used: ramp and step pressure increase and decrease. The level of droplet deformation was observed with a turbidity sensor during the melt flow through the extruder die. In the polymer mixture with viscosity ratio close to 1, the most intense turbidity variation with the die pressure has been detected due to higher reversible droplet deformation, mainly in polypropylene/polystyrene mixture. With high matrix elasticity, it was observed a hysteresis formation of the droplets due to high relaxation time of the matrix chains and with high viscosity ratio the droplet deformation was lower. In in-line degradation characterization, the die remained closed in all experiments, and three modes were applied: constant screw rotation speed, constant die pressure and oscillatory die pressure. Process parameters shifts were observed during experiments, except during high viscosity mixture processing. Immediately after closed die processing, it was applied a melt flow characterization during the melt discharge at constant die pressure. It was detected branching of polyethylene and chain scission of polypropylene and polystyrene.

PUBLICAÇÕES

Congressos Internacionais

ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **Polymer Processing in a Closed System and Adapted Twin-Screw Extruder.** In XII International Macromolecular Colloquium. Anais in CD, Gramado – RS. Setembro, 2010.

ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **Polymer Reprocessing using blocked exit Twin-Screw Extruder,** In XII International Macromolecular Colloquium. Anais in CD, Gramado – RS. Setembro, 2010.

CANEVAROLO, S. V., ZBOROWSKI, L., **Characterization of polymer melt behavior using a twin-screw extruder, operating as an internal rheometer,** In 27th World Congress of The Polymer Processing Society, Anais in Mídia Eletrônica, Marrakesh. Maio, 2011.

ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **In-line Characterization of the second phase deformation during polymer blend extrusion,** In 27th World Congress of The Polymer Processing Society, Anais in Mídia Eletrônica, Marrakesh. Maio, 2011.

Periódicos Internacionais

ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **In-line monitoring of droplets deformation and recovering and polymer degradation during extrusion,** Polymer Testing, 2011 (submetido).

ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **In-line turbidity monitoring of the second phase droplets deformation during extrusion,** Polymer Engineering and Science, 2011 (submetido).

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3. 1. Influência dos Elementos de Rosca em Processamento.....	5
3. 2. Degradação de Polímeros.....	10
3. 2. 1. Degradação Térmica	11
3. 2. 2. Degradação Mecânica	12
3. 2. 3. Degradação Oxidativa	12
3. 2. 4. Degradação do polietileno durante a extrusão.....	13
3. 2. 5. Degradação do polipropileno durante a extrusão.....	15
3. 2. 6. Degradação do poliestireno durante a extrusão.....	16
3. 3. Reologia de Polímeros.....	17
3. 3. 1. Influência dos parâmetros nas propriedades reológicas.....	18
3. 3. 2. Propriedades reológicas.....	20
3. 3. 3. Reometria.....	20
3. 3. 3. 1. Reometria cone-placa e de placas paralelas.....	21
3. 3. 3. 2. Reometria capilar.....	22
3. 3. 3. 3. Reometria de torque.....	23
3. 4. Blendas Poliméricas.....	27
3. 4. 1. Microrreologia.....	27

3. 4. 1. 1. Influência da razão de viscosidades na morfologia.....	28
3. 4. 2. Influência da elasticidade dos polímeros fundidos.....	30
3. 5. Desenvolvimento Morfológico de Blendas Poliméricas na Extrusão	31
3. 6. Dispersão e Deformação da Segunda Fase em Blendas Poliméricas.....	34
3. 7. Interação luz-matéria.....	36
3. 8. Reometria de Torque na Análise de Degradação de Polímeros.....	39
3. 9. Reometria de Torque na Análise de Desenvolvimento de Blendas Poliméricas.....	40
3. 10. Medidas in-line em processamento de polímeros.....	43
3. 11. Controle de Processos Químicos.....	46
3. 11. 1. Controle de Processos em Ciência dos Polímeros.....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4. 1. Materiais.....	51
4. 2. Procedimento experimental.....	51
4. 3. Software.....	52
4. 3. 1. Coletar média.....	53
4. 3. 2. Rotação constante.....	53
4. 3. 3. Mostrar curva salva.....	54
4. 3. 4. Controle de pressão.....	55
4. 4. Caracterização Reológica dos Polímeros Puros.....	60
4. 5. Processamento das Misturas Poliméricas.....	61
4. 5. 1. Processamento em Sistema Aberto.....	61
4. 5. 2. Processamento em Sistema Fechado e Descarga após Processamento em Sistema Fechado.....	62
4. 5. 3. Análise In-Line de Dispersão de Segunda Fase.....	65
4. 5. 4. Descarga em Rampa e Degrau de Pressão.....	66
4. 6. Caracterização Off-Line de Degradação.....	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5. 1. Caracterização reológica dos polímeros puros.....	69
5. 1. 1. Cálculo das razões de viscosidades.....	70

5. 1. 2. Elasticidade de fundido dos polímeros puros.....	71
5. 2. Processamento em Sistema Aberto na Extrusora.....	73
5. 3. Processamento e Descarga em Rampa e Degrau de Pressão.....	77
5. 4. Processamento em Sistema Fechado.....	87
5. 4. 1. Mistura HDPE/PS.....	87
5. 4. 2. Mistura PP/PS.....	92
5. 4. 3. Mistura PS/HDPE.....	99
5. 5. Descarga após processamento em sistema fechado.....	105
5. 6. Caracterização Off-line por Reometria.....	108
6. CONCLUSÕES.....	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
APÊNDICE A.....	133
APÊNDICE B.....	141
APÊNDICE C.....	143

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3. 1. Efeito do passo do elemento de condução no material durante o fluxo.....	7
Tabela 3. 2. Influência do ângulo entre os lóbulos no transporte e no cisalhamento entre os elementos de malaxagem.....	8
Tabela 3. 3. Influência do ângulo entre os lóbulos na mistura entre os elementos de malaxagem.....	8
Tabela 3. 4. Efeito da largura dos discos dos elementos de malaxagem no transporte e cisalhamento.....	9
Tabela 3. 5. Efeito do comprimento do disco na capacidade de mistura distributiva e dispersiva.....	9
Tabela 4. 1. Parâmetros utilizados no processamento em sistema fechado e descarga pós processamento em sistema fechado.....	64
Tabela C. 1. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura HDPE/PS reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.	143
Tabela C. 2. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura PP/PS reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.	143
Tabela C. 3. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura PS/HDPE reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.	143

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3. 1. Esboço de uma região de rosca de extrusora e seus principais parâmetros geométricos.....	5
Figura 3. 2. Exemplos de elementos de rosca para construção de um perfil em uma extrusora dupla-rosca: (a) elementos de condução, (b) elementos de malaxagem e (c) elementos de turbina.....	6
Figura 3. 3. Ciclo auto-catalítico representando o processo de oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P· um macroradical alquila. Reproduzida de [12].....	13
Figura 3. 4. Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura. Estão indicadas as faixas de taxa de cisalhamento típicas dos processos de moldagem por compressão, calandragem, extrusão e injeção [24].....	18
Figura 3. 5. Influência do aumento de M_w na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [24].....	19
Figura 3. 6. Diagrama esquemático da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque. D_a = diâmetro da câmara de mistura; r_1 = raio da maior seção do rotor; r_2 = raio da menor seção do rotor; y_1 = menor distância entre o rotor e a câmara; y_2 = maior distância entre o rotor e a câmara; n_1 = velocidade de rotação do rotor 1; n_2 = velocidade de rotação do rotor 2 [26].....	23
Figura 3. 7. Curvas de torque e temperatura de fundido em função do tempo, obtidas em um reômetro de torque [24,26].....	25
Figura 3. 8. Efeito da razão de viscosidade na dispersão de segunda fase [34].....	30
Figura 3. 9. Diagrama esquemático do desenvolvimento morfológico de uma blenda polimérica em função da temperatura de fusão dos polímeros A e B, da composição, das viscosidades e do aumento de L/D em uma extrusora dupla rosca. η é a viscosidade do polímero	

fundido e ϕ é a fração em massa de um determinado polímero na blenda [47].....	33
Figura 3. 10. Diagrama básico de reflexão, absorção e espalhamento de luz através de um obstáculo [60].....	36
Figura 3. 11. Gráfico da turbidez específica em função do diâmetro da partícula para diversas razões de índice de refração. [62].....	38
Figura 3. 12. Representação das formas de medida utilizadas na análise de processos.....	43
Figura 3. 13. Resposta de um típico sistema de controle mostrando os efeitos dos vários modos de controle [95].....	48
Figura 4. 1. Tela de visualização do subprograma Coletar Média.....	53
Figura 4. 2. Tela de visualização do subprograma Rotação Constante.....	54
Figura 4. 3. Tela de visualização do subprograma Mostrar curva salva.....	55
Figura 4. 4. Tela de visualização do programa Controle de Pressão....	56
Figura 4. 5. Caixa de fórmulas utilizada no subprograma Rotação Constante com as fórmulas de conversão de voltagem medida nos canais em parâmetros de processo medidos.....	57
Figura 4. 6. Caixa de fórmulas utilizada no subprograma Controle de Pressão com as fórmulas de conversão de voltagem medida nos canais em parâmetros de processo medidos.....	57
Figura 4. 7. Diagrama de blocos do controlador PID inserido no subprograma Controle de Processos.....	58
Figura 4. 8. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida no transdutor em pressão no cabeçote.....	58
Figura 4. 9. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida no transdutor em pressão na zona 5 da extrusora....	59
Figura 4. 10. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida em valores de torque no painel da extrusora.....	59
Figura 4. 11. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida em valores de rotação da rosca no painel da	

extrusora.....	59
Figura 4. 12. Curva de correlação entre o torque no painel da extrusora em função da diferença de potencial medida correspondente à rotação da rosca.....	60
Figura 4. 13. Diagrama esquemático da extrusora contendo o perfil de rosca, um esquema simplificado do turbidímetro, localização dos transdutores de pressão, da placa coletora de medidas de torque e rotação e da válvula de bloqueio.....	62
Figura 4. 14. Diagrama esquemático da válvula de fechamento utilizada (a) quando fechada e (b) quando aberta. Em amarelo, está representado o polímero fundido.....	63
Figura 4. 15. Exemplo de normalização do sinal obtido pelo detector [105].....	65
Figura 4. 16. Pressão requerida nas descargas em rampa e degrau de pressão no cabeçote.....	67
Figura 5. 1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polímeros puros utilizados a 240°C.....	69
Figura 5. 2. Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para as misturas poliméricas: (a) HDPE/PS, (b) PP/PS, (c) PS/HDPE.....	71
Figura 5. 3. Primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento dos três polímeros puros.....	72
Figura. 5. 4. Razão de elasticidades das misturas processadas: (a) HDPE/PS e PP/PS, (b) PS/HDPE.....	72
Figura 5. 5. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura HDPE/PS 99,9/0,1 em massa.....	74
Figura 5. 6. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura PP/PS 99,9/0,1 em massa.....	75
Figura 5. 7. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura	

PS/HDPE 99,9/0,1 em massa.....	76
Figura 5. 8. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura HDPE/PS ($p \approx 0,25$).....	78
Figura 5. 9. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura PP/PS ($p \approx 1,0$).....	78
Figura 5. 10. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura PS/HDPE ($p \approx 4,0$).....	79
Figura 5. 11. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura HDPE/PS ($p \approx 0,25$).....	80
Figura 5. 12. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura PP/PS ($p \approx 1,0$).....	81
Figura 5. 13. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura PS/HDPE ($p \approx 4,0$).....	81
Figura 5. 14. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura HDPE/PS durante descarga em rampa ($p \approx 0,25$).....	82
Figura 5. 15. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PP/PS durante descarga em rampa ($p \approx 1,0$).....	82
Figura 5. 16. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PS/HDPE durante descarga em rampa ($p \approx 4,0$).....	83
Figura 5. 17. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura HDPE/PS durante descarga em degrau ($p \approx 0,25$).....	85
Figura 5. 18. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PP/PS durante descarga em degrau ($p \approx 1,0$).....	85
Figura 5. 19. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PS/HDPE durante descarga em degrau ($p \approx 4,0$).....	86

Figura 5. 20. Pressão no cabeçote (a) e na zona 5 da extrusora (b), e torque do material (c) em função do tempo para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de rotação constante.	88
Figura 5. 21. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.....	90
Figura 5. 22. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão oscilatória no cabeçote.....	91
Figura 5. 23. Pressão no cabeçote (a), na zona 5 da extrusora (b) e torque do material para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em função do tempo em modo de rotação constante.	93
Figura 5. 24. Pressão na zona 5 da extrusora (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.....	95
Figura 5. 25. Pressão na zona 5 da extrusora (a) e torque do material (b) para a mistura PP/PS em função da rotação obtida em processamento em modo de pressão constante no cabeçote.....	96
Figura 5. 26. Pressão na zona 5 da extrusora (a), torque do material (b) e rotação em função do tempo para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão oscilatória no cabeçote.	97
Figura 5. 27. Pressão na zona 5 da extrusora (a) e torque do material (b) para a mistura PP/PS em função da rotação obtida em processamento em modo de pressão oscilatória no cabeçote.....	98
Figura 5. 28. Pressão no Cabeçote (a), na zona 5 da extrusora (b) e torque do material (c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de rotação constante...	100
Figura 5. 29. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação	

(c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.....	102
Figura 5. 30. Pressão na zona 5 (a) e torque do material (b) em função da rotação para a mistura PS/HDPE em modo de processamento em pressão no cabeçote constante.....	102
Figura 5. 31. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote oscilatória.....	104
Figura 5. 32. Pressão na zona (5) e torque do material (b) em função da rotação durante processamento em modo de pressão no cabeçote oscilatória da mistura polimérica PS/HDPE.....	105
Figura 5. 33. Fluidez da mistura HDPE/PS em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento.....	106
Figura 5. 34. Fluidez (g/20s) da mistura PP/PS em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento em sistema fechado.....	107
Figura 5. 35. Fluidez da mistura PS/HDPE em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento em sistema fechado.....	108
Figura 5. 36. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura PP/PS.....	109
Figura 5. 37. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura HDPE/PS.....	110
Figura 5. 38. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura PS/HDPE.....	110
Figura A. 1. Diagrama de blocos do subprograma Coletar valor médio.....	134
Figura A. 2. Diagrama de blocos do subprograma Controle de Pressão.....	138
Figura A. 3. Diagrama de blocos do subprograma Mostrar curva salva.....	138

Figura A. 4. Diagrama de blocos do subprograma Rotação constante..	140
Figura B. 1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do polietileno de alta densidade.	141
Figura B. 2. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do polipropileno.	141
Figura B. 3. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do poliestireno.	142

SÍMBOLOS E ABREVIações

Ca: número capilar.

CSDf: Função Distribuição de Cisão de Cadeia.

EPDM: Elastômero etileno-propileno-dieno.

G': módulo de armazenamento em cisalhamento.

G'': módulo de perda em cisalhamento.

HDPE: Polietileno de alta densidade.

N: número de partículas monodispersas por unidade de volume.

N₁: primeira diferença de tensões normais.

N_{1r}: razão de elasticidades.

PP: Polipropileno.

PS: Poliestireno.

PE: Polietileno.

PDMS: Polidimetilsiloxano.

PIB: Poliisobutileno.

PBT: Polibutileno Tereftalato.

PP-g-MA: Polipropileno grafitizado com anidrido maleico.

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular.

\overline{M}_n : massa molar média numérica.

\overline{M}_w : massa molar média ponderal.

η : viscosidade.

η_0 : viscosidade no platô Newtoniano.

η_∞ : viscosidade quando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento.

τ : tensão de cisalhamento.

η' : viscosidade dinâmica.

η'' : viscosidade imaginária.

τ : turbidez (seção 2.7).

n : índice de refração.

m : razão de índice de refrações.

K : coeficiente de espalhamento.

α : razão de circunferência da partícula pelo comprimento de onda de luz no meio.

λ : comprimento de onda no meio.

PETA: pentaeritritol triacrilato.

HDI: hexametileno diisocianato.

SMA: estireno-anidrido maleico.

PI: controlador proporcional-integral.

FT-IR: espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.

$e(t)$: erro do sinal.

$y_{sp}(t)$: valor de referência.

$y_m(t)$: valor medido da variável.

$C(t)$: resposta do controlador.

PK_c : ganho do controlador proporcional.

τ_I : tempo integral.

τ_D : tempo derivativo.

PID: controlador proporcional-integral-derivativo.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da evolução morfológica de blendas poliméricas durante o processamento há muito tempo é tema muito importante na ciência e tecnologia de polímeros. Isso se deve ao fato de que a morfologia interfere nas propriedades dos produtos, particularmente em suas propriedades mecânicas. Diversos equipamentos são utilizados com esse objetivo, por exemplo, o reômetro de torque e a extrusora.

Um reômetro de torque é utilizado para fornecer informações sobre o material polimérico fundido durante o processamento, e opera em sistema fechado. Entretanto, apresenta limitações de capacidade de processamento e de flexibilidade de configuração dos rotores. Por outro lado uma extrusora é o equipamento comercial de produção de blendas poliméricas que possui grande capacidade de mistura e uma grande flexibilidade no acoplamento de técnicas de caracterização em tempo real. Entretanto, opera em sistema aberto.

Durante o processamento, os materiais poliméricos são submetidos a altas temperaturas e taxas de cisalhamento, o que leva à degradação, e, por conseguinte, à modificação das propriedades finais. Da mesma forma que na preparação de blendas poliméricas, são utilizadas técnicas de caracterização após o processamento, ou seja, técnicas off-line. Há tempos são feitos desenvolvimentos na caracterização de materiais poliméricos em tempo real.

Nosso grupo de pesquisa apresenta experiência no desenvolvimento de sistemas de detecção em tempo real para avaliação de propriedades de fluxo em extrusão. Para tanto foram desenvolvidos acessórios para serem instalados na extrusora tais como: válvula de três vias para refluxo de polímero fundido, um “dedo-frio” para coleta de voláteis na degasagem, detector óptico para a medida da turbidez (turbidímetro), para a medida da birrefringência do fluxo (reofotômetro) e para a medida do espalhamento de luz laser de baixo ângulo LALLS.

Baseados nesta infra-estrutura, nesse trabalho pôde-se flexibilizar a extrusora para operação em processamento tanto em sistema aberto, ou seja,

no método convencional, quanto em sistema fechado, através do acoplamento de uma válvula na saída do fundido.

Primeiramente foram preparadas via extrusão três misturas poliméricas definidas em função da razão de viscosidades de seus componentes e reprocessadas por até três vezes. Estas misturas foram submetidas a um novo processamento e caracterização em tempo real na extrusora, desta vez operando em sistema fechado. Foram aplicados dois métodos: um para análise de deformação de gotas de segunda fase e outro para estudo da degradação.

No método para análise de deformação de segunda fase, foram utilizados dois modos de descarga: de rampa de aumento e redução de pressão no cabeçote, e de degrau de aumento e redução de pressão no cabeçote; nessa análise, a matriz permaneceu bloqueada durante parte do ensaio. Ao sair o fundido passa através do turbidímetro, desenvolvido anteriormente, instalado na saída da extrusora. Com tal arranjo foi possível avaliar o grau de dispersão e deformação da segunda fase dessas misturas em função das variáveis de material (tipo do polímero usado nas misturas e suas razões de viscosidades) e de processo (pressão no cabeçote, e do número de extrusões que as misturas foram submetidas).

No método para estudo da degradação, foram realizados três modos de processamento: de rotação da rosca constante, de pressão constante no cabeçote e de pressão oscilatória no cabeçote. No estudo de degradação, a matriz permaneceu bloqueada durante todo o ensaio. Após o processamento em sistema fechado a válvula era aberta, permitindo a descarga do fundido a pressão constante para ensaio de fluidez imediatamente posterior.

Nos diversos modos de processamento a pressão no cabeçote era controlada pelo software através da manipulação da velocidade de rotação da rosca, seguindo uma programação prévia. Isso foi possível com o uso de um software contendo um sistema PID de controle de processo.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- Análise do efeito da razão de viscosidades e do reprocessamento na deformação das gotas de segunda fase.
- Avaliação do efeito do bloqueio da matriz da extrusora na dispersão de segunda fase e degradação em misturas poliméricas extremamente diluídas;

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. 1. Influência dos Elementos de Rosca em Processamento

Para a configuração de uma rosca de uma extrusora, são utilizados parâmetros geométricos para sua construção, que por sua vez influenciam na capacidade de transporte e mistura. Os principais parâmetros geométricos de uma rosca de extrusora estão apresentados na figura 3.1.

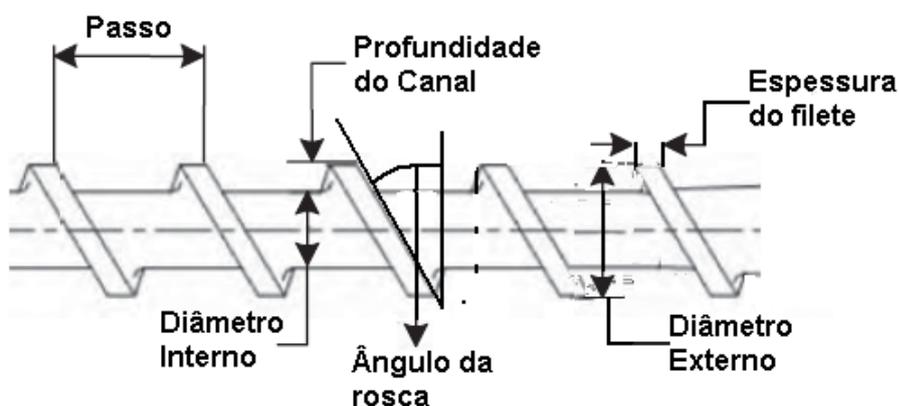


Figura 3. 1. Esboço de uma região de rosca de extrusora e seus principais parâmetros geométricos [1].

Extrusora de dupla rosca co-rotativas interpenetrantes comerciais têm projetos de roscas modulares. Isso significa que diferentes perfis de rosca podem ser construídos para obtenção de melhor controle na mistura e cisalhamento em extrusoras modulares. O desempenho desse tipo de equipamento depende de forma muito crítica da configuração da rosca. Num projeto modular, uma configuração de rosca desejada é obtida pela montagem de vários elementos de rosca no eixo da rosca. Os elementos de rosca podem ser classificados por suas funções em três principais tipos:

- Elementos de condução;
- Elementos de malaxagem;
- Elementos de turbina.

A Figura 3. 2 mostra um esquema dos tipos básicos destes elementos de rosca. Neste texto, serão apresentadas as características de transporte, cisalhamento e mistura dos dois primeiros tipos de elemento de rosca citados anteriormente.

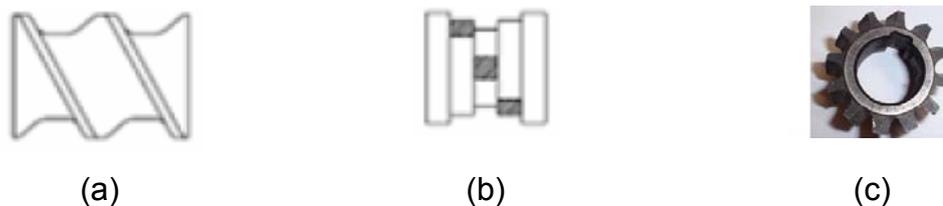


Figura 3. 2. Exemplos de elementos de rosca para construção de um perfil em uma extrusora dupla-rosca: (a) elementos de condução, (b) elementos de malaxagem e (c) elementos de turbina.

Os elementos de condução possuem filetes contínuos e sua função é direcionar e bombear o material para a matriz. São construídos com diferentes passos ou ângulos. Normalmente as extrusoras não operam com os canais totalmente preenchidos, e para definir a relação entre o volume ocupado pelo material e o volume livre do canal foi definido o grau de enchimento. Esse grau pode ser controlado com alimentação e velocidade de rotação constante usando-se o passo da rosca: passos mais largos criam baixo grau de enchimento e reduzem o tempo de residência. Os elementos de condução de passo mais largo são utilizados na região da rosca correspondente à alimentação e devolatilização.

Com passos mais estreitos, aumenta-se o grau de enchimento, pois aumenta o tempo de residência, fundindo mais facilmente o material e aumentam a eficiência de bombeamento na matriz. Elementos de condução de passo curto são mais utilizados na região da rosca referente à parte final da rosca antes da matriz ou imediatamente anterior à barreira de fundido, devido à capacidade de geração de pressão.

Os elementos de condução de passo reverso produzem fluxo de contrapressão por inverterm o sentido de condução do material e são usados

para assegurar o completo preenchimento do canal da rosca ou formar uma barreira de fundido. Os efeitos dos passos dos elementos de condução no material durante o fluxo estão apresentados na Tabela 3. 1.

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

	Elemento	Mistura	Cisalhamento	Transporte
	Passo Largo	Baixa	Baixo	Rápido
	Passo Curto	Baixa	Baixo	Lento
	Passo Reverso	Lacre	Médio	Contra-Pressão

Os elementos de malaxagem consistem de muitos discos de malaxagem com lóbulos que formam uma unidade geometricamente descontínua, ao contrário dos elementos de condução. Os elementos de malaxagem possuem alguma capacidade de transporte, porém muito menor que os elementos de condução. Por outro lado, proporcionam maior grau de mistura, além de altas taxas de cisalhamento e alongação e são constituídos por discos dispostos conjugadamente e perpendiculares ao eixo de rotação da rosca. Esses elementos têm suas características fornecidas pelo comprimento total, número de discos e o ângulo de deslocamento dos lóbulos entre os discos vizinhos. Entretanto, podem ser fornecidos como peças individuais para maior flexibilidade na configuração do perfil de rosca.

Quanto ao ângulo entre os lóbulos de malaxagem, esses elementos em neutro, direito ou reverso. O ângulo entre os discos dos elementos de malaxagem influencia o grau de transporte e cisalhamento. Os elementos neutros, que possuem ângulo entre os lóbulos de 90° não possuem capacidade de transporte e dependem de elementos de passo direito anterior para ultrapassar a barreira imposta por este elemento. Os elementos de malaxagem reversos produzem fluxo de contrapressão com conseqüente aumento no grau de preenchimento anterior. Entretanto, a diferença de pressão é menor que em

um elemento de condução de passo reverso como resultado do espaçamento formado pelo ângulo entre os lóbulos. A influência do ângulo entre os lóbulos está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2. Influência do ângulo entre os lóbulos no transporte e no cisalhamento entre os elementos de malaxagem.

	Elemento	Cisalhamento	Transporte
	Neutro (90°)	Alto	Baixo
	Direito (45°)	Baixo	Alto
	Reverso (45°)	Médio	Contra-Pressão

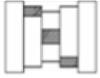
No que diz respeito à capacidade de mistura, os elementos de malaxagem direitos por apresentarem menor capacidade de cisalhamento em relação aos demais elementos de malaxagem, possui menor capacidade de mistura. Os elementos neutros e reversos fornecem maior grau de preenchimento do canal, resultando em melhor capacidade de mistura. A influência do ângulo entre os lóbulos na capacidade de mistura está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3. Influência do ângulo entre os lóbulos na mistura entre os elementos de malaxagem.

	Elemento	Mistura distributiva	Mistura dispersiva
	Direito (45°)	Médio	Médio
	Neutro (90°)	Alto	Alto
	Reverso (45°)	Muito alto	Baixo

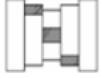
A largura dos discos dos elementos de malaxagem também é importante no processamento. Discos finos apresentam maior capacidade de transporte, além de menor cisalhamento que os discos largos, e na Tabela 3.4. estão apresentados os efeitos da largura dos discos no transporte e cisalhamento.

Tabela 3. 4. Efeito da largura dos discos dos elementos de malaxagem no transporte e cisalhamento.

	Característica	Cisalhamento	Transporte
	Discos Largos	Alto	Baixo
	Discos Médios	Médio	Médio
	Discos Finos	Baixo	Alto

O propósito deste tipo de elementos é induzir tanto mistura dispersiva quanto distributiva. O comprimento dos discos dos elementos de malaxagem influencia tanto na distribuição quanto na dispersão em uma mistura. No caso de elementos com mesmo ângulo entre os discos, lóbulos mais largos obtêm melhor dispersão da mistura, pois com o aumento da largura dos lóbulos aumenta-se o cisalhamento nas regiões interpenetrantes e na região entre o lóbulo e o barril. Enquanto isso, lóbulos mais finos fornecem melhor mistura distributiva, entretanto possuem baixa capacidade de dispersão. A Tabela 3.5 apresenta os efeitos da largura dos discos dos elementos de malaxagem na mistura distributiva e dispersiva [2-5].

Tabela 3. 5. Efeito do comprimento do disco na capacidade de mistura distributiva e dispersiva.

	Elemento	Mistura Distributiva	Mistura Dispersiva
	Disco Estreito	Alta	Baixa
	Disco Médio	Média	Média
	Disco Largo	Baixa	Alta

Babetto e Canevarolo [6] avaliaram a influência dos elementos do perfil de rosca na degradação termomecânica de polipropileno sob múltiplas

extrusões. Os elementos de malaxagem com ângulo entre os lóbulos de 90 graus apresentaram maior grau de cisão de cadeia que os elementos com ângulos de 45 graus, devido ao aumento no tempo de residência no bloco de malaxagem. Os elementos de malaxagem, por sua vez, apresentaram maior grau que os elementos de condução. Elementos de passo reverso reduziram o nível de oxidação devido à redução de disponibilidade de oxigênio no interior do barril.

Ambrósio [7], em sua tese de doutorado, analisou a influência de diversas variáveis na extrusão da blenda PBT/ABS, entre elas o perfil de rosca. De acordo com os resultados obtidos, com relação à espessura dos discos de malaxagem, com discos mais finos a resistência ao impacto da blenda tornou-se maior e a temperatura de transição dúctil-frágil tornou-se menor, devido à maior eficiência da mistura distributiva das partículas de polibutadieno presentes no ABS.

3. 2. Degradação de Polímeros

A degradação consiste em um processo constituído de um conjunto de reações envolvendo quebra de ligações primárias da cadeia principal e/ou de grupos laterais do polímero e formação de outras [8]. As mudanças ocorridas num polímero se manifestam em função do processo de degradação envolvido, sendo divididas em químicas (com transformação de grupos químicos que levam à formação de, por exemplo, insaturações, hidroxilas, carbonilas e hidroperóxidos) ou físicas (cisão das cadeias, com conseqüente variação nas propriedades mecânicas), e a relativa importância destas depende da estrutura do polímero e dos aditivos presentes.

Diversos fatores interferem na degradação de um polímero, como: estrutura química do polímero: presença de comonômeros; presença de aditivos; fatores morfológicos e físicos; condições de processamento. Em geral, há combinação de dois ou mais fatores [9].

Durante a extrusão freqüentemente a degradação é a combinação das degradações térmica, mecânica e oxidativa. Os fatores a serem considerados

na determinação da taxa de degradação são: tempo de residência, pois quanto maior o tempo de permanência, maior o tempo ao qual o material é submetido às altas temperaturas e taxas de cisalhamento; distribuição do tempo de residência, pois diferentes partes do fundido no interior do canal da rosca possuem velocidades diferentes, o que leva a níveis de degradação diferentes; perfil de temperatura da extrusora; perfil de deformação; presença de agentes de degradação, como oxigênio e água; concentração e espécie de agentes estabilizantes presentes. Os três primeiros fatores são fortemente influenciados pela geometria da máquina e pelas condições de operação.

A temperatura do material na extrusora e as taxas de deformação ao qual o material é submetido estão inter-relacionadas, e na extrusora há duas principais áreas de preocupação: o canal da rosca e o espaçamento entre o filete e o barril. Pode-se minimizar na extrusora a ação dos agentes promotores da degradação colocando a alimentação sob nitrogênio ou adicionando agentes estabilizantes [10].

3. 2. 1. Degradação Térmica

Esse tipo de degradação ocorre quando o material é submetido a altas temperaturas independentemente da presença ou não de agentes químicos, sendo que a estrutura química da cadeia polimérica e dos aditivos é fundamental para análise de sua resistência térmica. Esta análise pode ser feita pela comparação entre as energias de dissociação das ligações químicas presentes na cadeia. Há três tipos principais de degradação térmica: despolimerização, cisão aleatória de cadeias e ataques de grupos laterais.

A despolimerização é a redução do comprimento da cadeia principal pela eliminação seqüencial de monômeros, ocorrendo principalmente com o PMMA. A liberação de pequenas moléculas ocorre em polímeros que possuem grupos laterais com baixa energia de ligação, por exemplo: PVC e PAN. A cisão aleatória das cadeias ocorre principalmente em poliolefinas e em poliestireno devido à estrutura carbônica da cadeia principal [8,9].

3. 2. 2. Degradação Mecânica

A degradação mecânica consiste em ruptura de cadeia induzida mecanicamente, seja por cisalhamento, por alongamento, ou presença de ambos. Pode ocorrer no estado sólido; no estado fundido e em solução. Na extrusora, as tensões mecânicas são aplicadas principalmente no polímero fundido [11].

As diversas abordagens teóricas que têm sido desenvolvidas para descrever a degradação mecânica propõem que as macromoléculas são estiradas por cisalhamento na direção do movimento e que as principais reações ocorridas, as cisões de cadeia, tendem a ocorrer preferencialmente no meio da cadeia, portanto, não sendo um processo aleatório. Entrelaçamentos produzem tensão preferencial na seção central das cadeias, assim a cisão de cadeia tende a ocorrer no centro da cadeia. Com o aumento da massa molar, aumenta dramaticamente a ruptura da cadeia principal.

A degradação mecânica essencialmente é combinada com a degradação térmica pela elevada temperatura do fundido. Quando o polímero fundido é exposto à intensa deformação mecânica, a temperaturas locais podem aumentar substancialmente acima da temperatura da massa se a taxa de deformação não for uniforme [8,9,10]. Uma das técnicas utilizadas para analisar a redução da massa molar de um polímero é a cromatografia de exclusão por tamanho, usada para obtenção da curva de distribuição de massa molar e dos valores das massas molares médias [6].

3. 2. 3. Degradação Oxidativa

A degradação oxidativa é um tipo muito comum de degradação de polímeros, sendo que, na extrusora, ocorre a altas temperaturas, portanto, sendo termo-oxidativa [7]. A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas na polimerização. Iniciará a partir da reação de um radical alquila com

o O_2 , formando o primeiro radical peroxila, tanto na extremidade como no meio da cadeia, com uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral, formando o macroradical alquila.

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. O rompimento da ligação O-O por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcoxila e uma hidroxila. O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila. A terminação, ou interrupção do ciclo pode ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido [12]. A Figura 3. 3. mostra um diagrama básico da degradação oxidativa de polímeros.

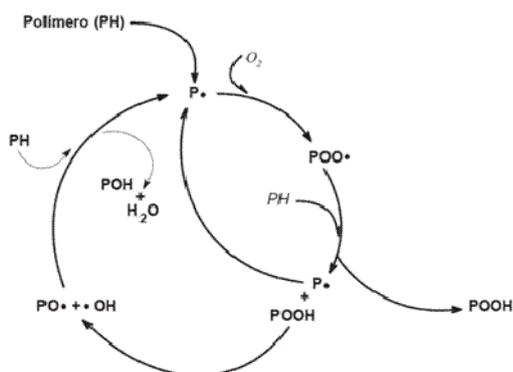


Figura 3. 3. Ciclo auto-catalítico representando o processo de oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P• um macroradical alquila. Reproduzido de [12].

3. 2. 4. Degradação do polietileno durante a extrusão

A oxidação térmica do polietileno traz algumas semelhanças com a termo-oxidação do polipropileno, que será vista posteriormente, porém

apresenta algumas diferenças que chamam a atenção. As modificações químicas observadas na termo-oxidação do polietileno resultam principalmente na formação de cetonas, ácidos carboxílicos e voláteis. Em menor extensão ésteres e γ -lactonas também são formados, mas aldeídos de alto peso molecular não são detectados.

Em polietileno, a cisão de cadeias não é o fenômeno predominante. Geralmente, formação de ligações cruzadas são muito mais importantes que a cisão de cadeias.

Foi geralmente assumido que a formação de ligações cruzadas ocorre através da recombinação de radicais livres envolvendo radicais alquila, alcoxila e peroxila. Entretanto, evidências experimentais demonstraram a importância das reações de adição dos radicais às ligações duplas [13].

Moss e Zweifel [14] estudaram a influência do tipo de catalisador na degradação do polietileno de alta densidade sob múltiplas extrusões. Com o HDPE do tipo Phillips, houve aumento da massa molar com o número de extrusões, enquanto que no HDPE do tipo Ziegler houve uma pequena redução da massa molar. Isso se deve ao fato de que o HDPE Phillips apresenta maior número de insaturações que permitem maior número de ramificações.

Pinheiro et al. [15] estudaram a influência do tipo de catalisador e das condições de processamento na degradação do polietileno de alta densidade submetido a múltiplas extrusões. Observou-se que a degradação termo-mecânica é crescente com o aumento da extensão das cadeias, devido à maior probabilidade de entrelaçamento entre as mesmas, com a temperatura e com o nível de cisalhamento do perfil de rosca. Cadeias maiores são mais susceptíveis à cisão, enquanto que as cadeias menores são mais propensas à ramificação via ataques dos radicais gerados durante o processamento às ligações vinil e transvinilideno.

Kealy [16], em 2009, utilizou propriedades reológicas na análise de degradação durante o reprocessamento do HDPE, que foi reprocessado seis vezes. Os resultados indicaram que com o número de extrusões o índice de fluidez diminuiu, mostrando aumento da viscosidade, e o ponto de cruzamento entre G' e G'' ocorreu em frequências menores, indicando aumento de massa

molar devido à formação de ligações cruzadas que levam à ramificação das cadeias.

3. 2. 5. Degradação do polipropileno durante a extrusão

O polipropileno é um material que apresenta sensibilidade a termo-oxidação. Uma das primeiras tentativas de elucidar o mecanismo foi feita por Adams, citado por Gensler et al [17], que em 1970 apresentou um trabalho no qual atribuiu o decréscimo da massa molar do polímero devido à quebra monomolecular (cisão β) de radicais alcóxi formados no curso da oxidação.

Por causa da facilidade de extração do átomo de hidrogênio terciário, os hidroperóxidos terciários são os produtos primários, enquanto que a formação de hidroperóxidos secundários é significativamente menor. Os principais produtos resultantes da decomposição de hidroperóxidos secundários e terciários são álcoois terciários, cetonas, e radicais macroalquil, e álcoois secundários, aldeídos, e radicais macroalquil, respectivamente. O radical macroalquil de final de cadeia primário é oxidado para aldeído. Pequenas quantidades de álcool primário também podem ser formadas. A oxidação do radical macroalquil de final de cadeia secundário gera um grupo cetona.

A cisão oxidativa de cadeia do polipropileno isotático deveria resultar em quantidades iguais de grupos metila, cetona e aldeído em finais de cadeia. Entretanto, os principais produtos encontrados são hidroperóxidos secundários e terciários, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, γ -lactonas e γ -perlactonas. O fato de grupos aldeídos não terem sido detectados pode ser explicado por sua alta reatividade, sendo muito mais provável que sejam oxidados rapidamente posteriormente para formação de grupos perácidos [17].

González-González et al. [18] estudaram as cisões de cadeia e modificações na distribuição da massa molar de polipropileno sob múltipla extrusão em extrusora rosca simples, com temperatura variando de 230 a 270°C, e os materiais foram reprocessados em cada temperatura da matriz. A análise da distribuição da massa molar, através do número de cisões de cadeia, demonstra que houve aumento de cisão de cadeia na faixa de 230 a

250°C, enquanto que entre 250 e 270°C praticamente não houve aumento de cisão de cadeias. Os espectros em FT-IR demonstraram que praticamente não houve reações oxidativas durante a extrusão devido à ausência de oxigênio na extrusora.

Canevarolo [19] propôs um método para cálculo de cisão de cadeias: a Função Distribuição de Cisão de Cadeias, a CSDF, com base no método das intensidades. Com este método, pode-se calcular a variação da distribuição da massa molar, através de seu deslocamento horizontal, em função da degradação termo-mecânica do material polimérico, de forma a analisar não somente a massa molar média do mesmo. Para o reprocessamento em extrusora dupla rosca, foi utilizado polipropileno homopolímero. Verificou-se que com perfil 2KB45 houve maior degradação termomecânica que o perfil CON, constituído somente de elementos de condução.

Cáceres e Canevarolo [20] apresentaram um segundo método para cálculo de CSDF: o método das concentrações. Para os testes, foi estudado reprocessamento de polipropileno homopolímero em extrusora ZSK 30, sem estabilização extra, sob as mesmas condições de processamento utilizadas em [18]. Comparando-se os dois métodos, verificou-se que de modo geral, os dois métodos apresentam similaridade de comportamento, entretanto o espalhamento de dados com o método das concentrações foi muito baixo em relação ao método das intensidades, que por sua vez apresentou valores negativos de CSDF.

Costa et al [21] estudaram a variação das propriedades reológicas do PP submetido a múltiplas extrusões. Com o aumento da temperatura e do número de ciclos de extrusão, observou-se a perda da contribuição elástica na viscoelasticidade, além de aumento da deformação durante o ensaio de fluência devido à cisão de cadeias no reprocessamento.

3. 2. 6. Degradação do poliestireno durante a extrusão

As maiores mudanças físicas observadas na termo-oxidação do PS são cisões de cadeia. Sequências de hidroperóxidos adjacentes são formadas

através da abstração de hidrogênio intramolecular. Este processo é similar às reações observadas no polipropileno e pelos mesmos motivos.

O processamento de PS, da mesma forma que no PP, leva ao decréscimo da massa molar do polímero mesmo em uma quantidade limitada de oxigênio. A degradação pode ser então resultante da combinação de pura degradação termo-mecânica com uma pequena presença de degradação oxidativa. Com isso, o problema dos sítios fracos frequentemente associados com a degradação térmica do PS deve ser mencionado [13].

Peterson et al [22] estudaram o aspecto energético da degradação térmica do poliestireno sob atmosfera inerte e oxidativa. Nos termogramas obtidos sob atmosfera inerte, há uma endoterma que é característica de mecanismos de despolimerização e de cisão de cadeia em dímeros e trímeros. Sob ar, o poliestireno degrada a temperaturas mais baixas devido à redução da energia de ativação de despolimerização, e a intensidade da endoterma característica de despolimerização foi menor, devido às reações exotérmicas de termo-oxidação.

Cáceres e Canevarolo [23] avaliaram o grau de cisão de cadeia durante múltiplas extrusões do PS a 240 °C. Constatou-se que a redução da massa molar é independente do comprimento da cadeia, somente há aumento do nível de cisões de cadeia em função do reprocessamento.

Murzagaliev et al [24] analisaram as mudanças na distribuição da massa molar em função do processamento de PS utilizado para produção de poliestireno expandido. Os resultados mostram que, com o aumento do tempo de residência e da temperatura de processamento, houve redução na massa molar, na polidispersividade e aumento do índice de fluidez.

3. 3. Reologia de Polímeros Fundidos

A maioria dos polímeros apresenta a baixas taxas de cisalhamento um comportamento Newtoniano, enquanto que a altas taxas de cisalhamento há decréscimo da viscosidade com a taxa de cisalhamento, podendo ser modelado este comportamento como um fluido que obedece à Lei de

Potências. Isso ocorre devido ao desemaranhamento das cadeias poliméricas. Quando as taxas de cisalhamento são muito elevadas, os polímeros fundidos apresentam comportamento Newtoniano, não havendo mais desemaranhamento das cadeias poliméricas. A Figura 3. 4 apresenta uma curva típica de viscosidade por taxa de cisalhamento, indicando também as taxas de cisalhamento típicas para diversos métodos de moldagem de polímeros.

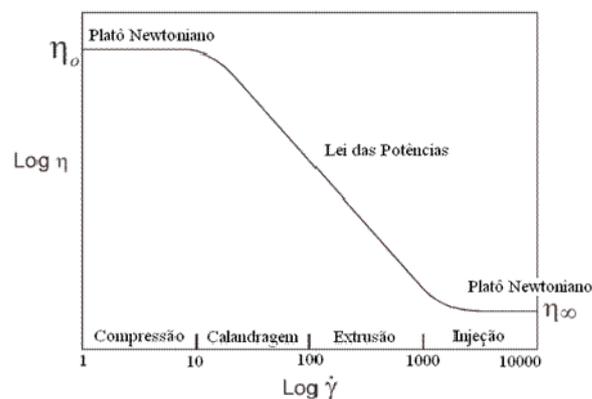


Figura 3. 4. Curva típica de viscosidade versus taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura. Estão indicadas as faixas de taxa de cisalhamento típicas dos processos de moldagem por compressão, calandragem, extrusão e injeção [25].

3. 3. 1. Influência dos parâmetros nas propriedades reológicas

As propriedades reológicas são influenciadas por diversos parâmetros de processo como temperatura e pressão, além de propriedades do polímero fundido como estrutura química, e massa molar e sua distribuição.

Em polímeros fundidos, a temperatura influencia muito mais fortemente a região do platô Newtoniano do que a região da Lei das Potências. Dois fatos devem ser analisados: a viscosidade diminui com o aumento de temperatura, pois se aumenta o volume livre e, portanto, diminui-se o atrito entre as cadeias; e a largura do platô Newtoniano aumenta com o aumento da temperatura, pois se aumenta a vibração molecular e a probabilidade de contatos

intermoleculares e, assim, as velocidades de emaranhamento e desemaranhamento das cadeias ficam similares por mais tempo.

Polímeros com diferentes estruturas químicas apresentam diferentes respostas às deformações. Um polímero alifático linear oferece menor resistência à deformação que um polímero com anéis aromáticos em sua cadeia. Isso ocorre devido à maior flexibilidade das cadeias do polímero alifático linear.

A variação da viscosidade com a pressão é um fator importante em reometria e processamento de polímeros, especialmente em moldagem por injeção. Um aumento de pressão normalmente aumenta a viscosidade, com exceção feita para o PS, que é pseudoplástico em relação à pressão.

Geralmente, com o aumento da distribuição da massa molar, a taxa de cisalhamento em que ocorre a transição entre o platô Newtoniano e a região da Lei de Potências diminui. Ademais, aumenta-se a pseudoplasticidade do material com o aumento da distribuição da massa molar. No caso de propriedades viscoelásticas no estado fundido, pode-se observar que $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ também variam com a massa molar e com sua distribuição. O ponto em que $G'(\omega) = G''(\omega)$ se desloca para frequências menores com o aumento da massa molar a uma distribuição constante. Se a distribuição aumenta, esse ponto de intersecção ocorre a níveis mais baixos. Há estudos que demonstram a dependência da viscosidade em função de M_w , como ilustrado na Figura 3. 5 e que estão citados em [25, 26].

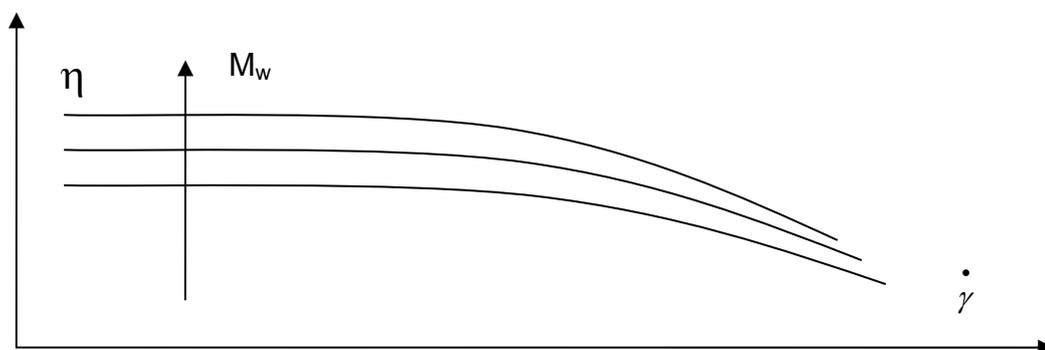


Figura 3. 5. Influência do aumento de M_w na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [25,26].

3. 3. 2. Propriedades reológicas [25,26]

Em operações de processamento de polímeros, como extrusão, esses materiais são submetidos a diversos tipos de deformações, por exemplo: cisalhamento no interior da extrusora, pela rotação da rosca, e alongação no início da matriz, assim gerando tensões e deformações que determinam a morfologia e as propriedades desses materiais. Portanto, é necessário conhecer o comportamento dos polímeros em fluxo, para poder prever e compreender suas propriedades e suas variações em função do processamento. Aqui são citados os regimes permanente e oscilatório de cisalhamento.

Um polímero, quando submetido a um campo de taxa de cisalhamento simples, apresenta uma resistência ao fluxo, cuja grandeza indicadora é conhecida como viscosidade. Esta é a propriedade reológica mais importante no processamento de polímeros, pois parâmetros importantes como quedas de pressão e aumentos de temperatura dependem diretamente da viscosidade.

No regime oscilatório de cisalhamento, a tensão de cisalhamento, ou a deformação, aplicada varia com a frequência. Para assegurar o regime de viscoelasticidade linear, a amplitude da tensão ou da deformação de cisalhamento deve ser de pequena amplitude. O módulo de armazenamento em cisalhamento, G' , o módulo de perda em cisalhamento, G'' , a viscosidade dinâmica, η' e a viscosidade imaginária, η'' são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares e são obtidas em regime oscilatório de pequena amplitude, portanto sendo sensíveis a pequenas alterações na estrutura molecular do polímero, como visto anteriormente. A seguir, estão apresentados conceitos sobre reometria e técnicas de medição de propriedades reológicas.

3. 3. 3. Reometria [25]

A parte da reologia cujo foco é a definição de geometrias adequadas para os equipamentos que realizam as medidas das propriedades reológicas e com as medidas em si, ou seja, a relação entre τ_{ij} e $\dot{\gamma}_{ij}$, é chamada de

reometria. Dentre as técnicas experimentais mais comuns estão a reometria capilar, de placas paralelas e cone-placa. Há também as técnicas baseadas em medidas obtidas a partir da birrefringência do polímero durante o fluxo, por sua vez influenciadas pela orientação das cadeias no fluxo, além de técnicas como de imagem por ressonância magnética nuclear. Através dessas medidas, pode-se obter o comportamento do material em função das condições de processamento e da estrutura molecular do polímero. A seguir estão apresentadas as técnicas de placas paralelas e de cone-placa, capilar e conceitos de reometria de torque. As aplicações da reometria de torque e das reometrias on-line e in-line estão apresentadas posteriormente.

3. 3. 3. 1. Reometria cone-placa e de placas paralelas

Na reometria de placas paralelas e cone-placa, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste, ou rotação. Esse reômetro é usado em medições de viscosidades a baixas taxas de cisalhamento, de diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e em regime oscilatório, permitindo, assim, uma caracterização reológica completa a baixas taxas de cisalhamento e correlacionar os resultados com a estrutura molecular do polímero. Apesar disso, é impossível medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características de processamento de polímeros.

No caso de discos paralelos, com o disco superior oscilando senoidalmente, a uma frequência ω e velocidade dependente do tempo $\Omega(t) = \theta_0 \text{Re}(i\omega e^{i\omega t})$, sendo θ_0 a amplitude angular, a viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$ também pode ser medida a partir das Equações 3.1 e 3.2:

$$\eta' = \frac{2 \cdot H \cdot T_0 \cdot \text{sen} \sigma}{\pi \cdot R^4 \cdot \omega \cdot \theta_0} \quad (3.1) \text{ e}$$

$$\eta'' = \frac{2 \cdot H \cdot T_0 \cdot \text{cos} \sigma}{\pi \cdot R^4 \cdot \omega \cdot \theta_0} \quad (3.2)$$

onde T_0 = amplitude do torque do prato inferior e σ = ângulo da fase.

3. 3. 3. 2. *Reometria Capilar*

A medida de vazão em um tubo em função da pressão é a técnica mais utilizada para o estudo de propriedades reológicas de polímeros fundidos, denominado fluxo capilar. Geralmente as medidas feitas com reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas, desenvolvidas no processamento de polímeros, sendo necessário o uso de outras técnicas para obtenção do patamar Newtoniano a baixas taxas de cisalhamento. Outras limitações no uso de reômetros capilares estão no aquecimento viscoso, na dependência da viscosidade com a pressão, nos efeitos na entrada no capilar e em instabilidades de fluxo.

O polímero, que está em repouso no reservatório ou barril, é empurrado por um pistão através de um tubo capilar de raio R_c e comprimento L_c . Pode-se considerar que o fluxo está em regime permanente de cisalhamento quando $L_c \gg R_c$. Para fluidos que seguem a Lei das Potências, a equação reológica de estado (Equação 3.3) pode ser escrita por:

$$\frac{\Delta P \cdot R_c}{2 \cdot L_c} = m \left(\frac{3 \cdot n + 1}{4 \cdot n} \right)^n \left(\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R_c^3} \right)^n \quad (3.3)$$

A partir dos dados experimentais pode-se construir um gráfico ($\log \Delta P R_c / 2 L_c$ versus $\log 4 Q / \pi R_c^3$) e se uma linha reta é obtida, a intersecção dessa linha com o eixo y será m, índice de consistência e a inclinação será n, índice de pseudoplasticidade. Entretanto, para representar efetivamente o comportamento reológico do polímero fundido, são necessárias correções, como de Rabinowitsch, de entrada no capilar e de atrito no barril.

3. 3. 3. 3. Reometria de Torque [25,27]

O reômetro de torque é um equipamento que utiliza geometrias que reproduzem, em menor escala, os equipamentos utilizados em processamento de polímeros, podendo utilizar um misturador interno, uma extrusora de rosca simples, ou uma extrusora rosca dupla. Neste, a velocidade é predeterminada e imposta ao sistema, medindo-se o torque necessário para a fusão, mistura e homogeneização da amostra. Assim, obtém-se gráfico de torque em função do tempo. Simultaneamente é obtido gráfico de temperatura em função do tempo de processamento. Os rotores são contracorrotantes, pois giram em direção contrária um do outro. Um diagrama interno de um reômetro de torque com a indicação de dimensões importantes e das velocidades de rotação está apresentado na Figura 3. 6.

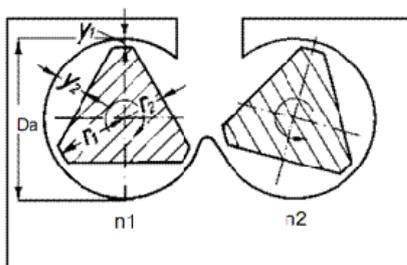


Figura 3. 6. Diagrama esquemático da geometria de um misturador interno utilizado no reômetro de torque. D_a = diâmetro da câmara de mistura; r_1 = raio da maior seção do rotor; r_2 = raio da menor seção do rotor; y_1 = menor distância entre o rotor e a câmara; y_2 = maior distância entre o rotor e a câmara; n_1 = velocidade de rotação do rotor 1; n_2 = velocidade de rotação do rotor 2 [27].

Neste tipo de câmara os rotores são contracorrentes e a razão de rotação, é de 3:2. Devido à configuração dos rotores, como mostrado na Figura, as taxas de cisalhamento podem ser calculadas somente nos pontos em que ocorre paralelismo das superfícies. No ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é y_1 , pode se calcular uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_1$, enquanto que no ponto em que a distância entre o rotor e a câmara é y_2 , pode

se calcular uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}_2$. Com as velocidades tangenciais nos raios r_1 e r_2 iguais a v_1 e v_2 , respectivamente, então as taxas de cisalhamento podem ser expressas pelas Equações 3. 4. e 3. 5.:

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{v_1}{y_1} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot n_1}{y_1} \quad (3.4) \text{ e}$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{v_2}{y_2} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot n_2}{y_2} \quad (3.5)$$

onde n_1 e n_2 correspondem à velocidade de rotação dos rotores 1 e 2, respectivamente.

Pelo fato da viscosidade de um polímero fundido ser dependente da taxa de cisalhamento, observa-se que em cada ponto diferente nos rotores, o polímero terá uma viscosidade diferente, e assim torna-se impossível a medição de um único valor de viscosidade a uma dada taxa de cisalhamento. Entretanto, é possível fazer um cálculo aproximado da viscosidade através da Equação 3. 6.:

$$\eta = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \cdot \frac{T}{N} \quad (3.6)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento em dina/cm², $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento em s⁻¹, T é o torque em Nm e N é a velocidade das pás em rpm. k_1 , k_2 e k são constantes geométricas dependentes das características do sistema. Com a geometria complexa dos rotores, que leva a uma variação da taxa de cisalhamento, portanto o cálculo da viscosidade é apenas aproximado.

Uma curva característica de um reograma de torque está apresentada na Figura 3. 7. Nesta curva, há a presença de dois picos: de carregamento, ponto de torque máximo e de fusão do material. O pico de carregamento representa o torque necessário para a compactação ou o carregamento do

material que se encontra no estado sólido. Após esse pico aparece um vale, que representa o torque necessário para comprimir e misturar o material. O segundo pico representa o torque necessário para fundir o polímero, sendo que a altura desse pico indica a quantidade de energia ou torque necessário para fundir o material. O tempo necessário para a fusão também é importante, pois quanto maior o tempo para a fusão, maior é o tempo de residência necessário na extrusora [25,27].

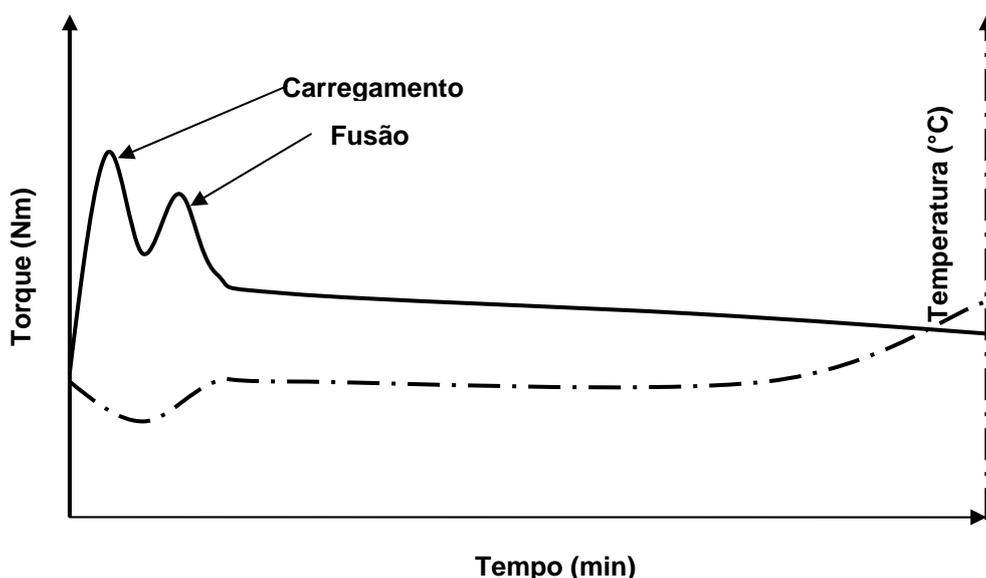


Figura 3. 7. Curvas de torque e temperatura de fundido em função do tempo, obtidas em um reômetro de torque [25,27].

Durante o processamento, podem se observar duas situações distintas: redução do valor de torque devido à redução da viscosidade devido à redução da massa molar por cisão de cadeias, como no caso de degradação do polipropileno ou poliestireno, ou aumento do valor de torque devido ao aumento da viscosidade por formação de ligações cruzadas, no caso de degradação do polietileno.

Freakley e Wan Idris [28] estudaram a influência do nível de preenchimento de um misturador interno que funciona como um reômetro de torque na capacidade de mistura do equipamento. Durante o processamento de compostos de borracha natural e SBR foi usada uma câmera que filmou o

processo de mistura para a visualização de fluxo. Foi observado que o máximo de homogeneidade das amostras foi obtido quando o fator de preenchimento da câmara de mistura foi entre 70% e 80% do volume total.

Campanelli et al [29] desenvolveram modelos de temperatura, torque e dispersão em um misturador interno. Estes modelos foram testados na mistura de borracha natural com negro de fumo em diversas concentrações diferentes. Os modelos desenvolvidos apresentaram boa correlação com os dados experimentais, podendo ser utilizados para controle de processo.

Toh et al [30] avaliaram a uniformidade da mistura durante processamento de borracha butírica com óxido de zinco em um reômetro de torque em função da velocidade de rotação e do sentido de rotação relativo entre os rotores. Com os rotores girando no mesmo sentido, obteve-se um maior grau de dispersão do óxido de zinco que com os rotores contracorrentes.

Ito [31], em sua tese de doutorado, utilizou um reômetro de torque para avaliação microrreológica da blenda PBT/SAN na presença ou não de compatibilizantes. De acordo com os resultados obtidos, a razão de viscosidades é o efeito mais importante para o desenvolvimento morfológico da blenda durante o processamento, e com a presença de compatibilizantes, houve aumento do torque do material devido à reação do PBT com o compatibilizante, o terpolímero metacrilato de metila - metacrilato de glicidila - acrilato de etila (MMA-GMA-EA), assim o produto dessa reação, um copolímero enxertado (PBT-*g*-(MMA-GMA-EA)), atua como um compatibilizante com as partículas de SAN, obstruindo a coalescência.

Adragna et al [32] desenvolveram um modelo de mistura em um reômetro de torque na dispersão de ϵ -caprolactona em policarbonato. O modelo utilizado foi o de um ciclo interligado por fluxo entre um tanque de mistura contínuo conectado a um espaçamento onde ocorre o fluxo duplo Couette. Os resultados obtidos demonstraram a plausibilidade deste modelo.

3. 4. Blendas Poliméricas

Blendas, ou ligas, ou misturas poliméricas, consistem em uma mistura física ou mecânica de pelo menos dois polímeros ou copolímeros, sem que haja elevado grau de reações químicas entre eles. O componente minoritário da blenda deve estar presente em pelo menos 2% em peso, para que seu volume ocupado e o efeito da interação entre os componentes passem a influenciar nas propriedades da mistura. As blendas tornaram-se uma importante área da ciência e engenharia de polímeros, pois permitem a obtenção de materiais a custos menores e concomitantemente as propriedades podem ser modificadas conforme a necessidade de um determinado setor.

As principais formas de preparação de blendas são: mistura mecânica de polímeros fundidos; dissolução em solvente comum a todos os componentes; dissolução de um dos componentes por um solvente utilizado como monômero para posterior polimerização, como no caso da produção industrial de HIPS. Por razões econômicas, é predominante a mistura mecânica. Para estimar a morfologia e as propriedades das blendas, dois critérios são utilizados: a termodinâmica e a microrreologia. A termodinâmica analisa as interações químicas entre os componentes da blenda podendo ser: miscível, quando há uma mistura íntima entre as cadeias, como se houvesse uma única fase; imiscível, quando não há mistura em nível molecular e há segregação entre as fases [33]. A seguir, será detalhada a influência da microrreologia na formação da segunda fase.

3. 4. 1. Microrreologia

A microrreologia é uma divisão da reologia que estuda fenômenos relacionados a fluxo e processamento de blendas poliméricas, relacionando propriedades reológicas de fluxo com a morfologia, que por sua vez, é determinada pela composição, razão de viscosidades, elasticidade e tensão interfacial entre os fluídos e, também, taxa e tensão de cisalhamento, e esses

fatores, em conjunto, determinam qual das fases é dispersa e contínua descrevendo a deformação, tamanho e dispersão da fase minoritária [33].

3. 4. 1. 1. *Influência da razão de viscosidades na morfologia*

Durante o processamento de extrusão de blendas poliméricas, a formação da morfologia se inicia quando o material funde e a ação do cisalhamento da rosca faz com que o material fundido se alongue na forma de lamelas. Como em blendas poliméricas imiscíveis a fase minoritária é deformável, existe uma variedade de tamanhos e formas que podem ser obtidas para a fase dispersa durante o processamento. Um dos importantes fatores que determinam a deformação do material é o número capilar (Ca) ou número de Weber, que é a relação entre a tensão de deformação imposta pelo fluxo e as forças interfaciais que tendem a estabilizar a fase dispersa. A relação de Ca está apresentada na Equação 3.7.

$$Ca = \tau \cdot \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{-1} = \eta_m \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

onde τ é a tensão de deformação, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, σ a tensão superficial e R o raio da fase dispersa. Observa-se que há uma concorrência entre as forças que tendem a deformar o material e as forças que tentam manter a integridade de sua forma. Outro fator crítico que também influencia no Ca é a razão de viscosidades, que corresponde à razão entre as viscosidades da fase dispersa e da matriz, como mostrado na Equação 3.8:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3.8)$$

Devido à concorrência entre as forças que geram a deformação e as forças que tentam manter a estabilidade das gotas, existe um valor crítico de

quebra que ocorre quando um valor de Ca , Ca_{crit} , é excedido. Nota-se que a quebra da gota é mais fácil de ocorrer para o fluxo elongacional que o fluxo cisalhante. Para razões de viscosidade próximas a 1, a quebra ocorre em tensões mais baixas, enquanto que para $p > 4$, é praticamente impossível haver quebra em fluxos cisalhantes. Quando $Ca < Ca_{crit}$, as partículas são estáveis e o fluxo elongacional é mais efetivo para cominuição de partículas que o fluxo cisalhante [33].

Taylor [34] apresentou um trabalho sobre o comportamento de gotas de segunda fase em função da razão de viscosidades em fluxo. Para razões de viscosidade muito baixas, as gotas de segunda fase se deformam, mas não se quebram, mesmo a altas velocidades. A razão de viscosidade mais propícia à ruptura das gotas de segunda fase foi 1. Para razões de viscosidade mais altas, em fluxo elongacional houve ruptura das gotas, enquanto que em fluxo cisalhante, houve deformação das gotas, todavia não houve quebra. Os fluidos utilizados neste trabalho são Newtonianos.

Grace [35] estudou o fenômeno de dispersão de segunda fase em sistemas de alta viscosidade, com amplo intervalo de razões de viscosidades. A Figura 3. 7 mostra um resumo da influência da razão de viscosidade e da viscosidade da fase contínua (μ_c) e do fluxo na capacidade de quebra das gotas de segunda fase. Para razões de viscosidade maiores que 4, não é possível haver a quebra em fluxo exclusivamente cisalhante, enquanto que com fluxo elongacional, mesmo a razões de viscosidade maiores, sempre é possível haver quebra de gotas de segunda fase.

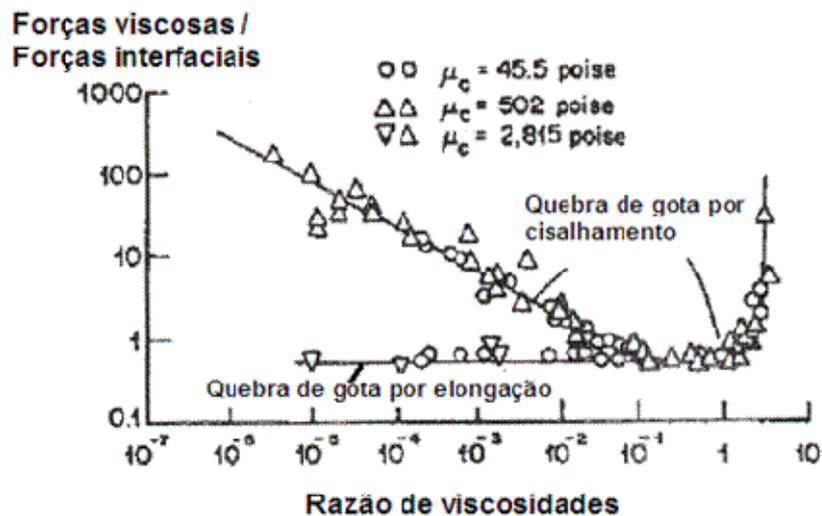


Figura 3. 8. Efeito da razão de viscosidade na dispersão de segunda fase [35].

3. 4. 2. Influência da elasticidade dos polímeros fundidos

Não é somente a razão de viscosidades que influencia a quebra e a deformação de gotas de segunda fase em blendas poliméricas. Como os polímeros são viscoelásticos, a elasticidade do fundido também influencia o desenvolvimento morfológico da blenda.

Sundararaj e Macosko [36] utilizaram um misturador interno, além de duas extrusoras dupla rosca (uma co-rotativa e outra contra-rotativa) para avaliar a influência dos efeitos viscoelásticos na cominuição e coalescência das gotas de segunda fase polimérica. Em baixas concentrações de segunda fase, 0,1% em peso, o diâmetro médio das partículas era de 3 a 8 vezes maior que o diâmetro calculado com o modelo de Taylor, devido à elasticidade dos polímeros fundidos.

Levitt e Macosko [37] aplicaram um aparato de visualização para observação do comportamento das gotas de segunda fase em função da diferença de tensões normais dos constituintes da blenda. Mesmo com razões de viscosidade altas, é possível obter a deformação das gotas de segunda fase. À medida que a elasticidade da matriz aumenta, as gotas de segunda fase são alongadas na direção de fluxo.

Ghodgaonkar e Sundararaj [38], através do uso de blendas poliméricas na faixa de 2 a 20% de fase dispersa e com as mais variadas razões de viscosidade, discutiram a influência da elasticidade na predição de diâmetro de gotas de segunda fase. Foi observado que quando a elasticidade da gota de segunda fase é significativamente maior que a elasticidade da matriz, há uma resistência maior na deformação das gotas de segunda fase.

Lerdwitijitjard et al [39] avaliaram a influência da razão da primeira diferença de tensões normais na morfologia de blendas de polietileno de alta densidade e poliestireno sem compatibilizantes. Para definição da influência da elasticidade, foi definida a razão de elasticidades, apresentada na Equação 2.9.:

$$N_{1r} = \frac{N_{1d}(\gamma)}{N_{1m}(\gamma)} \quad (2.9)$$

onde N_{1d} é a primeira diferença de tensões normais da fase dispersa e N_{1m} é a primeira diferença de tensões normais da matriz. Observou-se que com o aumento da razão de elasticidades, para uma mesma razão de viscosidades, aumenta-se o diâmetro médio de gotas de segunda fase e o número capilar da blenda.

3. 5. Desenvolvimento Morfológico de Blendas Poliméricas na Extrusão

A compreensão do desenvolvimento morfológico de blendas poliméricas é uma ferramenta fundamental durante o processamento. Através da morfologia pode-se compreender o comportamento de um material, portanto sendo crucial para a qualidade do produto final [40].

Sundararaj et al [41] fizeram a comparação entre o comprimento inicial de uma extrusora dupla rosca e os tempos iniciais de um misturador interno no desenvolvimento morfológico de blendas poliméricas. De acordo com os resultados obtidos, nos pontos iniciais da rosca da extrusora, onde há a fusão, ou amolecimento, dos polímeros, há formação de filmes muito finos, que se

rompem com facilidade devido ao cisalhamento. Na saída da extrusora, apesar de ainda haver partículas grandes, o que predomina é a presença de partículas cominuídas. Já no misturador interno, houve cominuição significativa das gotas até 2,5 minutos de processamento. Após este tempo, não há mais dispersão significativa de segunda fase.

Utracki e Shi [42], em um conjunto de três artigos, avaliaram o desenvolvimento morfológico de uma blenda polimérica durante processamento em uma extrusora dupla rosca. No primeiro artigo, foi feita uma revisão sobre dispersão e coalescência das gotas de segunda fase. Nessa revisão, conclui-se que o melhor intervalo de razão de viscosidade para a quebra de gotas de segunda fase é entre 0,3 e 1,5 e acima 3,8 não é possível haver quebra de gotas de segunda fase por cisalhamento.

No segundo artigo [43], Shi e Utracki avaliaram a influência dos parâmetros de operação da extrusora na morfologia de blendas poliméricas. Não foi considerada a região da matriz. Foi constatado que rotações maiores ou taxas de alimentação menores levam a uma morfologia mais refinada.

No terceiro artigo, Bordereau et al. [44] desenvolveram e acoplaram um sistema de resfriamento rápido em uma extrusora dupla rosca para acompanhamento do desenvolvimento morfológico em blendas poliméricas. Através deste sistema, foi possível mostrar a influência dos elementos de malaxagem na evolução morfológica de blendas poliméricas. Esse efeito é potencializado com aumento da rotação da rosca.

Delamare e Vergnes [45] utilizaram um software desenvolvido para cálculo de parâmetros de fluxo, nos cálculos de desenvolvimento morfológico ao longo de uma extrusora dupla rosca. O fluxo foi dividido em zonas fortes, com alta pressão, e em zonas fracas, sem presença de pressão, e foram analisados parâmetros como tempo de residência local em relação ao tempo de quebra das gotas. O modelo desenvolvido apresentou boa corroboração com os dados experimentais.

Moon e Park [46] desenvolveram um modelo computacional, de Lee e Park, para predição do desenvolvimento morfológico de blendas poliméricas em uma extrusora dupla rosca. As blendas utilizadas para comprovação dos

dados experimentais com o modelo foram PS/LDPE 10/90 e LDPE/PS 10/90. Foi simulada a influência da temperatura, da taxa de alimentação e da velocidade de rotação no diâmetro médio de partícula.

Potente et al [47] investigaram a influência de diversos parâmetros de operação em uma extrusora dupla rosca no desenvolvimento morfológico de blendas poliméricas nas regiões finais da rosca. Foram utilizadas diversas configurações de rosca, além de diversos parâmetros de processo. Foi observado um aumento da coalescência das gotas de segunda fase em regiões de gradiente de pressão praticamente nula devido ao aumento da probabilidade de contato entre as gotas de segunda fase.

Lee e Han [48] utilizaram blendas poliméricas com diferentes temperaturas de fusão e amolecimento e razões de viscosidade, com o objetivo de investigar a evolução morfológica das blendas ao longo de uma extrusora dupla rosca. Um diagrama esquemático mostrando o comportamento observado em função do aumento da relação L/D de uma determinada extrusora dupla rosca está apresentado na Figura 3.9.

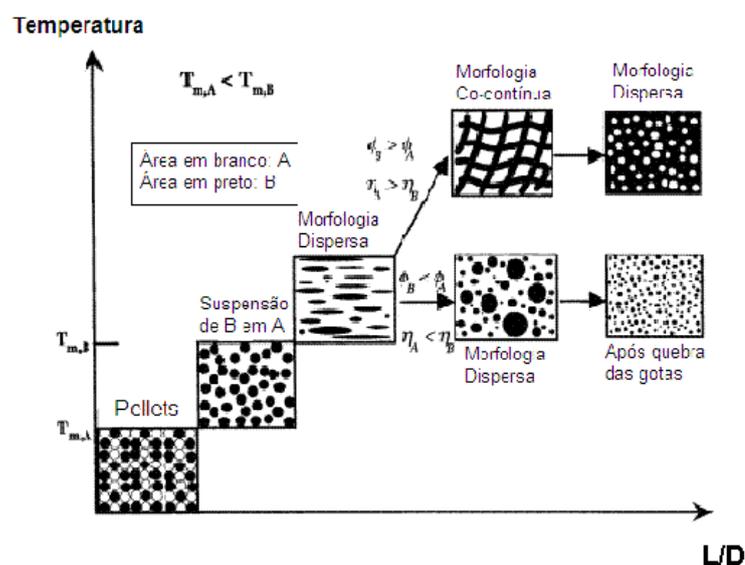


Figura 3. 9. Diagrama esquemático do desenvolvimento morfológico de uma blenda polimérica em função da temperatura de fusão dos polímeros A e B, da composição, das viscosidades e do aumento de L/D em uma extrusora dupla rosca. η é a viscosidade do polímero fundido e ϕ é a fração em massa de um determinado polímero na blenda [48].

Kallel et al [49] avaliaram a efetividade de compatibilizantes e de modos de processamento na compatibilização de blendas PE/PS e PE/PP. Comparando-se os equipamentos, observou-se que a morfologia obtida na extrusora, tanto de rosca simples quanto de dupla rosca, foi de partículas esféricas com baixa variação de tamanho, enquanto que no misturador interno, foi de partículas com distribuição de tamanho de partícula mais ampla e com forma elipsoidal. Isso se deve ao fato de que na extrusora, embora o tempo de cisalhamento ao qual o fundido é submetido seja menor, o nível de cisalhamento é maior que em um misturador interno, o que facilita a cominuição das gotas.

Gallego et al [50] realizaram a comparação entre dois equipamentos de mistura, o misturador interno e a extrusora dupla rosca, na tenacificação de poliamida 6 com EPDM metalocênico utilizando EPDM grafitizada como compatibilizante. Em comparação com o misturador interno, a extrusora dupla rosca apresentou melhor dispersão de segunda fase tanto para a blenda não compatibilizada quanto a compatibilizada.

Wu et al [51] estudaram a influência da composição e da velocidade de rotação da rosca na evolução morfológica de blendas PP/PS. Quando o PS é a matriz da blenda, por seu sua T_g menor que a T_m do PP, a taxa de fusão é muito mais alta que a taxa de dispersão a baixas rotações, há redução das gotas de segunda fase. Com o aumento da rotação, a situação é invertida. Quando o PP é a matriz da blenda, altas velocidades de rotação e/ou altas concentrações de fase dispersa levam à maior tendência à coalescência.

3. 6. Dispersão e Deformação da Segunda Fase em Blendas Poliméricas

Delaby et al [52] estudaram a influência da razão de viscosidades na deformação de gotas de segunda fase durante fluxo elongacional de blendas poliméricas imiscíveis. Segundo os resultados obtidos, à medida que aumenta a razão de viscosidade, diminui-se a deformação da gota de segunda fase. Este comportamento foi confirmado tanto experimentalmente quanto numericamente por simulação por elementos finitos.

Mlghri et al [53] estudaram a influência das propriedades elásticas na deformação de gotas de segunda fase em fluxo elongacional. Observou-se que com o aumento da elasticidade da gota de segunda fase, a deformação da gota é reduzida, e com o aumento da elasticidade da matriz, a deformação da gota de segunda fase aumenta.

Migler et al [54] acoplaram um microscópio óptico na saída de uma extrusora dupla rosca para acompanhamento in-line da deformação de gotas de segunda fase de mistura diluída HDPE/PS. Em baixas taxas de cisalhamento, observa-se que as gotas de segunda fase deformadas em forma de elipsóides, enquanto que a altas taxas de cisalhamento, a quebra foi suprimida havendo formação de fibrilas devido ao fato da elasticidade da segunda fase ser maior que a da matriz.

Meller et al [55] utilizaram um reômetro capilar acoplado a diferentes matrizes para analisar a deformação de gotas de segunda fase em blendas com altas razões de viscosidade em fluxo convergente. Foi observado que a mistura dispersiva foi obtida a maiores fluxos, maior alongação do fundido e em perfis cônicos de fluxo convergente.

Tanpaiboonkul et al [56] aplicaram deformações durante fluxo em estado estacionário e em estado transiente de blenda HDPE/PS. Os experimentos foram realizados em um aparato contendo discos de quartzo e as imagens foram obtidas por microscópio acoplado a este aparato. De acordo com os resultados obtidos, a viscoelasticidade das gotas de segunda fase impede a deformação e quebra na direção de fluxo, enquanto que a elasticidade tanto da matriz quanto da fase dispersa aumenta o valor do número capilar necessário para a dispersão de segunda fase.

Mechbal e Bousmina [57] estudaram a influência da razão de viscosidade na faixa até um pouco acima de 1 na deformação de gotas em blendas de PDMS e PIB. Os resultados obtidos mostraram que a elasticidade da gota diminui sua capacidade de deformação, enquanto que a elasticidade da matriz aumenta a capacidade de deformação da gota.

Velhurst et al [58] analisaram a influência das propriedades viscoelásticas dos componentes de blendas poliméricas na deformação e

orientação de gotas de segunda fase em estado estacionário de cisalhamento. Os dados obtidos experimentalmente foram comparados com as simulações matemáticas realizadas utilizando equação constitutiva de Giesekus. De acordo com os resultados, observou-se que a elasticidade da matriz promove a orientação da gota de segunda fase.

3. 7. Interação luz-matéria

Toda a matéria consiste de átomos, que por sua vez são constituídos de cargas negativas e positivas. Para descrever a interação entre luz e matéria, há de ser considerado que a luz possui comportamento tanto de onda quanto de partícula. Quanto tratada como radiação eletromagnética, essa mesma vai interagir com as cargas presentes na matéria, que por sua vez ficam sujeitas a um movimento ondulatório devido ao campo elétrico da radiação incidente [59].

Com essa interação, uma parte das cargas elétricas é acelerada é irradiada por todas as direções. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento. Outra parte do feixe incidente pode ser transformada em outro tipo de energia, por exemplo, térmica, em um fenômeno chamado de absorção. [60] O diagrama da Figura 3. 10. mostra um esquema básico destes fenômenos ocorrendo em um obstáculo [61].

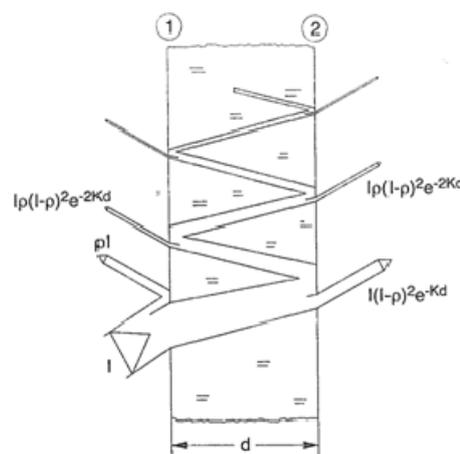


Figura 3. 10. Diagrama básico de reflexão, absorção e espalhamento de luz através de um obstáculo [61].

A Teoria de Mie de espalhamento de luz por partículas esféricas indica que a turbidez é uma função da concentração de fase dispersa, tamanho de partículas, da razão de índices de refração das fases, e do comprimento de onda da luz. Para partículas esféricas de raio R , a turbidez é dada pela Equação 3. 10.:

$$\tau = N \cdot \pi \cdot R^2 \cdot K \quad (3.10)$$

onde $N = \phi_1 / (4/3 \cdot \pi \cdot R^3)$ é o número de partículas monodispersas por unidade de volume em fração volumétrica ϕ_1 de fase dispersa e K é o coeficiente de espalhamento.

A turbidez específica pode assim ser definida como:

$$\frac{\tau}{\phi_1} = \frac{3 \cdot K}{2 \cdot d} \quad (3.11)$$

onde d é o diâmetro da partícula.

Se K é independente de ϕ_1 , $\frac{\tau}{\phi_1}$ não depende da concentração. Assim, a estimativa do diâmetro de partícula a partir de medidas de turbidez requer apenas o conhecimento de K . Entretanto, devido à complexidade do problema, esta simplificação está muito aquém da realidade.

A solução de Mie para o coeficiente de espalhamento está na forma

$$K = f(m, \alpha) \quad (3.12)$$

onde $m = \frac{n_1}{n_2}$ é a razão do índice de refração da partícula n_1 em relação ao índice do meio n_2 , e $\alpha = \frac{\pi \cdot d}{\lambda}$ é a razão entre a circunferência da partícula e o

comprimento de onda da luz no meio $\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0}$, onde λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo.

A solução completa consiste numa soma infinita de termos envolvendo funções esféricas de Bessel e polinômios de Legendre associados. É trabalhosa mesmo com o auxílio de computadores. Detalhes da teoria de Mie podem ser encontrados em diversas referências. Kerker, em 1969, apresenta uma revisão compreensiva da função K e apresenta gráficos tridimensionais de K em função de m e α . Há, todavia, algumas expressões simplificadas que fornecem valores adequados de K em certas regiões de domínio m- α [62].

Conaghan e Rosen [63] estudaram a influência do diâmetro de partícula de segunda fase na turbidez em blendas poliméricas. As partículas de segunda fase estudadas estavam na faixa de 0,1 a 10 μm de diâmetro. Observou-se que até 0,6 μm de diâmetro de partícula de segunda fase, há aumento da turbidez específica em função do diâmetro de partícula, enquanto que para valores acima há redução, como demonstrado na Figura 3. 11.

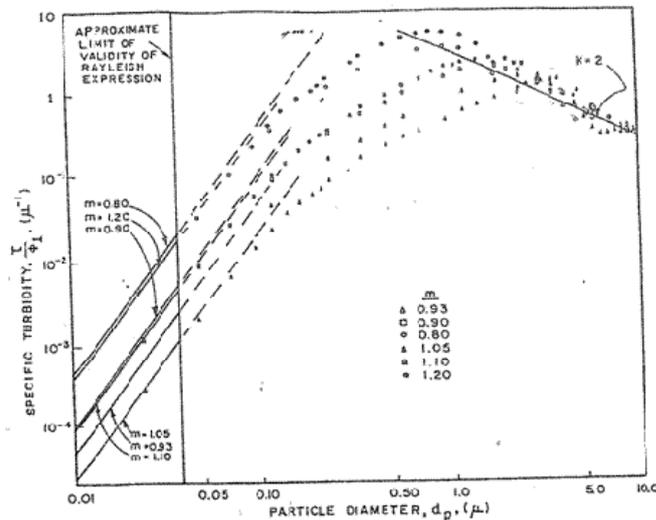


Figura 3. 11. Gráfico da turbidez específica em função do diâmetro da partícula para diversas razões de índice de refração. [63]

3. 8. Reometria de Torque na Análise de Degradação de Polímeros

A reometria de torque tem sido utilizada em diversas áreas de processamento de polímeros, entre elas para avaliar a degradação e modificação de polímeros através da variação de torque com o tempo,

Waldman e De Paoli [64] analisaram a degradação termo-mecânica de LDPE, PP e blenda destes polímeros 50/50 em um reômetro de torque. Foi observado um aumento do índice de carbonila maior no LDPE que no PP em relação aos materiais virgens. As curvas de torque não apresentaram variação com o tempo, entretanto essa variação decorreu-se pela compensação de efeitos de degradação do PP, cujo mecanismo principal é o de cisão de cadeia, e do LDPE, cujo mecanismo é o de ramificação.

Hoang et al [65] estudaram a degradação termo-oxidativa de polietilenos metalocênicos em um reômetro de torque do tipo Brabender. Com exceção do polietileno de alta distribuição de peso molecular, todos os materiais apresentaram aumento de torque nas etapas iniciais de processamento, indicando formação de ligações cruzadas, que por sua vez foram iniciadas em insaturações vinílicas. O tempo máximo de processamento utilizado foi de 120 minutos, considerado muito longo em processamento de polímeros, e a rotação considerada baixa, de 15 rpm.

Tian et al [66] utilizaram um reômetro de torque para preparação de PP com longas ramificações. Com a presença de pentaeritritol triacrilato (PETA) houve um surgimento de um segundo pico na curva de torque em função do tempo, e com o aumento da concentração de PETA, o segundo pico tornou-se mais intenso, indicando reação de ramificação e formação de ligações cruzadas.

Pinheiro et al [67] estudaram o nível de degradação do polietileno de alta densidade em um reômetro de torque em função do tipo de catalisador utilizado na polimerização, da temperatura de processamento e do nível de preenchimento da câmara do misturador interno. Com o polietileno do tipo Phillips há maior formação de ramificações que o polietileno do tipo Ziegler, e

com o preenchimento parcial da câmara de mistura, devido à maior presença de oxigênio, há maior nível de degradação termo-mecânica.

Al-Malaika et al [68] utilizaram um reômetro de torque para avaliar a influência do teor de co-monômero 1-octeno no copolímero metalocênico com etileno na degradação termo-mecânica e oxidativa no processamento. Observou-se que com baixas concentrações de co-monômero, predominou a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, enquanto que as reações de cisão de cadeia foram favorecidas a altas temperaturas em polímeros com alta concentração de co-monômero.

3. 9. Reometria de Torque na Análise de Desenvolvimento de Blendas Poliméricas

O estudo do desenvolvimento morfológico de blendas poliméricas com o tempo de processamento em um misturador interno utilizando-se reometria de torque tem sido utilizado por diversos grupos de pesquisa.

Scott e Macosko [69] analisaram, através do uso de um reômetro de torque, o desenvolvimento morfológico nos estágios iniciais de processamento de diversas blendas poliméricas. Segundo os resultados obtidos, a maior redução do tamanho dos domínios de segunda fase ocorre simultaneamente com a fusão ou amolecimento dos componentes. Primeiramente há a formação de folhas e fitas de fase dispersa. Com as forças de fluxo e interfaciais, essas estruturas são fragilizadas, com formação de buracos até a estruturação em forma de renda. Essa renda, por sua vez, é quebrada em formas irregulares para depois haver a formação de partículas esféricas.

Tselios et al [70] estudaram a compatibilização in-situ de blendas de PP/LDPE em um reômetro de torque, utilizando como co-compatibilizantes o PP-g-MA e o poli(etileno-co-álcool vinílico). Com a presença do compatibilizante, aumentou-se o valor de torque durante a mistura, indicando a reação de compatibilização, com a melhoria de propriedades mecânicas devido ao aumento da adesão interfacial entre os componentes da blenda.

Lee e Han [71] estudaram a evolução morfológica de cinco blendas durante o processamento em um reômetro de torque. Observou-se que, considerando um polímero A com menor ponto de fusão que um polímero B, primeiramente o sistema se transforma em uma suspensão de B em A. Com o aumento do tempo de mistura, a morfologia torna-se dispersa, e em seguida, para frações volumétricas de B maiores ou viscosidades de A maiores, o componente B pode-se tornar a fase contínua e A se torna a fase dispersa a um tempo suficiente de mistura. O comportamento obtido da morfologia em relação ao tempo de processamento corresponde ao comportamento da morfologia obtido em relação ao comprimento da extrusora dupla rosca.

Kim e Lee [72] avaliaram a influência de ondas ultrasônicas na degradação de blenda PP/PS durante a mistura em um reômetro de torque, com o objetivo de realizar uma compatibilização *in situ*. Foram obtidos copolímeros grafitizados pela combinação de macrorradicais de PP e PS com a aplicação de ultra-som de forma mais eficiente que a adição de um peróxido. Como consequência, o tamanho médio de partículas de fase dispersa foi reduzido e uma maior estabilidade morfológica.

Marguerat et al [73] estudaram a evolução morfológica e sua influência nas propriedades reológicas de blendas de PP com elastômeros reativos. Utilizando-se blendas reativas, foi obtida maior dispersão de segunda fase em relação às blendas não reativas, com consequente aumento da viscosidade complexa devido à compatibilização da blenda.

Wang et al [74] desenvolveram um sistema oscilatório de rotação em um reômetro de torque convencional e utilizaram este equipamento na preparação de blendas UHMWPE/PP. Foi obtida uma morfologia mais refinada em relação ao reômetro de torque convencional devido ao efeito de compressão/descompressão induzido que facilitou a dispersão pelo aumento de cisalhamento no material e, consequentemente nas propriedades das blendas, por exemplo resistência à ruptura, em função da variação da taxa de cisalhamento com o tempo de processamento.

Díaz et al [75] utilizaram a análise de propriedades mecânicas para acompanhar o efeito da compatibilização *in-situ* de blenda de PP/PS. Para a

compatibilização, foi utilizado como catalisador estireno misturado com AlCl_3 . A compatibilização ótima foi obtida com 0,7% de AlCl_3 . Para porcentagem maior, houve maior cisão de cadeias, portanto tendo propriedades mecânicas inferiores, apesar de melhor adesão entre as fases.

Jose et al [76] utilizaram um reômetro de torque Brabender para análise morfológica e de propriedades mecânicas de blendas de poliamida 12 e polipropileno em presença ou ausência de compatibilizante reativo. Quando as blendas não foram compatibilizadas, a morfologia apresentada foi instável e não-uniforme, devido aos efeitos da tensão interfacial e da coalescência. Já com a presença de compatibilizante, houve melhor dispersão de segunda fase, e na presença de 10 % de compatibilizante (PP-g-MA), foram obtidas as melhores propriedades mecânicas.

Ao et al [77] utilizaram um reômetro de torque para análise da influência do EPDM epoxidado na compatibilização de blendas PBT/PP. A temperatura do fundido das blendas PBT/PP com o EPDM epoxidado tornou-se maior que com a blenda sem EPDM e com EPDM não funcionalizado, devido além do aquecimento viscoso, teve influência do calor de reação liberado durante o processamento. O maior torque obtido foi com a blenda contendo 15% de EPDM epoxidado. Este compatibilizante também reduziu o tamanho médio de partículas da fase dispersa e aumentou a resistência ao impacto da blenda.

Mohammadian-Gezaz et al [78] realizaram a polimerização aniônica do ϵ -caprolactama utilizando como catalisador o caprolactamato de sódio, como micro-ativador o hexametileno diisocianato (HDI) e macro-ativador o estireno-anidrido maleico (SMA). O equipamento utilizado foi um reômetro de torque HAAKE a 200°C. Com o aumento da concentração de SMA houve aumento do tempo de iniciação da polimerização, além de redução da taxa de reação. Apesar disso, houve um pequeno aumento da porcentagem de conversão do monômero.

3. 10. Medidas in-line em processamento de polímeros

A tecnologia analítica de processos diferencia as medidas em: in-line, on-line e off-line. As medidas in-line são implementadas diretamente na linha de processamento, resultando em um atraso muito curto (ou inexistente) na amostragem, apesar da possibilidade de interferência do sensor no processo e da influência da pressão e da temperatura nos sensores. As medidas on-line requerem uma corrente para amostragem que seja desviada do fluxo de processo e transferida para o sistema de medida. Assim, essa corrente é isolada do fluxo de processo e facilita o trabalho de manutenção sem necessidade de interrupção do processo para manutenção do sistema de medição, apesar de possíveis atrasos devido à estocagem de material no desvio. As medidas off-line, que ainda predominam na análise de processos, apresentam alto custo e grandes atrasos entre a ocorrência do defeito ou instabilidade do processo e sua detecção [79]. Um diagrama representando as formas de medida está apresentado na Figura 3. 12.

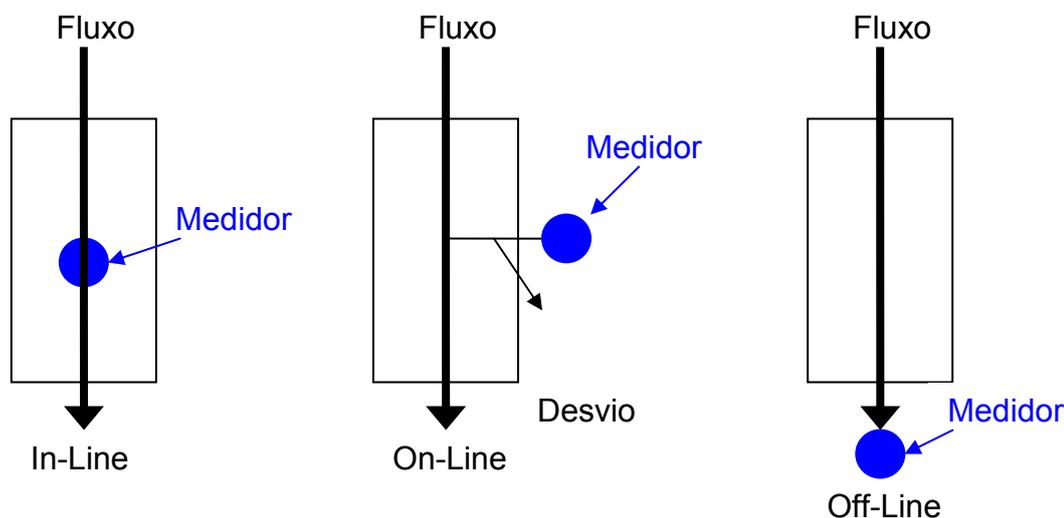


Figura 3. 12. Representação das formas de medida utilizadas na análise de processos.

Diversos trabalhos apresentam desenvolvimento de medidas acopladas diretamente à extrusora, que possuem aplicações em monitoramento de processos, controle de qualidade, controle automático e otimização de processos. Podem ser utilizadas medidas reométricas, espectroscópicas, microscópicas e de espalhamento de luz. Como exemplos de aplicações estão citados extrusão reativa, preparação de blendas e compósitos, análise de desenvolvimento morfológico, com diversas vantagens como: aumento do controle de qualidade, redução na geração de resíduos, além de aumento de produtividade [79, 80].

Chiu e Pong possuem diversos trabalhos de reometria in-line. Em 1997 [81], aplicaram um reômetro in-line no processamento de LDPE a três temperaturas diferentes, obtendo a mesma tendência de comportamento em função do cisalhamento em relação a um reômetro capilar off-line, entretanto com discrepâncias de valores devido à instabilidade do medidor de cisalhamento e do medidor de fluxo. Em 1998, [82] desenvolveram um reômetro in-line acoplado a uma extrusora mono rosca, e realizaram experimentos durante o processamento de LDPE, utilizando um controlador PI, com aplicação em controle de qualidade. Em [83] o reômetro on-line consistiu em um sistema com dois capilares, e o sistema foi utilizado para processamento de LDPE, com correções de Rabinowitsch e Bagley, e o reômetro apresentou a mesma tendência de medida do reômetro off-line. Um dos motivos alegados está no erro do cálculo de n no reômetro on-line.

Covas et al. [84] desenvolveram um sistema de reometria capilar on-line para aplicação ao longo do comprimento da extrusora, no monitoramento de degradação de PP induzida por peróxido. Os resultados obtidos apresentaram erro reduzido em relação aos resultados obtidos off-line.

Cassagnau et al [85] publicaram, em um trabalho, um resumo de desenvolvimento em reometria aplicado no processamento reativo de poli(ϵ -caprolactona), obtendo-se boa relação de dados de variação de pressão com a variação da massa molar do polímero.

Benhadou et al [86] desenvolveram um sistema de reometria in-line acoplado em uma injetora e aplicaram para processamento de PP com fibra de

vidro curta. Foi observado um aumento da viscosidade devido à presença da fibra de vidro. Não está apresentada a validação com um método off-line.

Covas et al. [87] utilizaram um sistema de reometria capilar on-line para avaliação de desenvolvimento de morfologia em blendas à base de nylon 6, LDPE e como compatibilizante o PE-g-MA, ao longo da extrusora. Foram analisados pontos distintos ao longo da extrusora. As medidas on-line apresentaram maior corroboração dos resultados com as imagens obtidas na microscopia das amostras obtidas durante o processamento que as medidas off-line, principalmente para a blenda sem compatibilizante. Isso ocorreu devido à instabilidade morfológica da blenda não compatibilizada, além da necessidade de um novo aquecimento para a caracterização reológica da amostra quando caracterizada com reometria off-line.

Pinheiro et al [88], em trabalho do grupo do Prof. Canevarolo, utilizaram um detector óptico de turbidez em uma matriz do tipo fenda para medir os parâmetros morfológicos durante a extrusão em estado transiente de blendas PP/poliamida 6, ou seja, quando uma pequena quantidade de material é adicionado como um pulso ao fluxo principal. Observou-se que o tamanho médio de partículas, com o aumento da concentração de poliamida 6, variou numa faixa de 0,5 a 2,0 μm . O aumento do teor de compatibilizante no pulso diminuiu o diâmetro médio de partícula, portanto havendo maior intensidade do sinal detectado.

Canevarolo et al [89] apresentaram exemplos de medidas in-line na caracterização de dispersão de segunda fase de uma blenda polimérica, no acompanhamento de fusão durante a extrusão e na dispersão de montmorilonita durante a preparação de nanocompósitos com polipropileno na extrusão.

Rajan et al [90] monitoraram, através de FT-IR on-line, a degradação térmica do polioximetileno durante a extrusão via coleta de formaldeído gerado. Foi utilizada também a reometria on-line para medição da viscosidade na matriz. Observou-se que a emissão de formaldeído aumenta de forma drástica a partir de um ponto crítico de rotação. Isso é devido ao aquecimento adicional do fundido pelo cisalhamento e pela elongação. A partir deste ponto crítico,

também há uma redução mais drástica da viscosidade, confirmando a degradação por cisão no meio e em final de cadeia.

Li et al [91] utilizaram um sistema de espalhamento de luz laser acoplado em um misturador interno para avaliação do desenvolvimento morfológico de blendas de polipropileno e poliestireno. Os resultados obtidos com o sistema de detecção foram comparados com os resultados obtidos por microscopia. Observou-se que houve uma boa correlação entre os dados a baixas concentrações de segunda fase.

Fang et al [92] utilizaram a fluorescência como técnica de monitoramento de fluxo online em extrusora dupla rosca, tanto em fluxo de polímeros puros quanto de blendas poliméricas. Obteve-se linearidade de sinal em função da concentração de traçador. No caso de blendas miscíveis, obteve-se linearidade do sinal do tempo de residência médio e da intensidade de sinal em relação à composição das blendas.

3. 11. Controle de Processos Químicos [93-95]

Antes de compreender o comportamento de uma variável em uma determinada operação unitária, é fundamental entender sua dinâmica, e para isso são elaborados modelos matemáticos teóricos, a partir de princípios físicos, químicos e biológicos, empíricos, a partir de ajuste de dados experimentais, ou semi-empíricos, que são combinações de modelos teóricos e dados experimentais.

No controle de processos o objetivo é reduzir o erro para zero. O erro é apresentado na Equação 3. 13.:

$$e(t) = y_{sp}(t) - y_m(t) \quad (3.13)$$

onde $e(t)$ é o erro do sinal, $y_{sp}(t)$ é o valor de referência e y_m é o valor medido da variável controlada ou sinal equivalente oriundo do sensor/transmissor. Apesar de sugerir que o set point possa variar com o tempo, em diversos processos, este é mantido constante por longos períodos de tempo.

Há basicamente três modos de controle utilizados, e que a partir da fusão destes podem ser desenvolvidos diversos controladores: o controle proporcional, o controle integral e o derivativo.

No controle proporcional, a resposta do controlador é proporcional ao erro, de acordo com a Equação 3. 14.:

$$C(t) = C + PK_c \cdot e(t) \quad (3.14)$$

onde $C(t)$ é a resposta do controlador, C é o valor do estado estacionário e PK_c é o ganho proporcional do controlador.

No controle integral, a saída do controlador é dependente da integral do erro em função do tempo, de acordo com a Equação 3. 15.:

$$C(t) = C + \frac{1}{\tau_I} \cdot \int_0^t e(t^*) dt^* \quad (3.15)$$

onde τ_I , um parâmetro ajustável referido como tempo integral, tem unidade de tempo. A ação do controle integral é amplamente usada porque fornece uma importante vantagem prática: a eliminação do desvio final resultante da ação do controle proporcional.

A função do controle derivativo é antecipar o comportamento futuro do erro através da taxa de mudança.

Para uma ação do controle derivativo, tem-se que:

$$C(t) = C + \tau_D \cdot \frac{de(t)}{dt} \quad (3.16),$$

onde τ_D , o tempo derivativo, tem unidade de tempo. Nota-se que a saída do controlador é igual ao valor nominal C à medida que o erro torna-se constante, ou seja, quando $de(t)/dt = 0$. Consequentemente, a ação derivativa nunca é usada por si só. É sempre usada em conjunção com o ganho proporcional ou proporcional-integral. Através da ação antecipatória, o ganho derivativo tende a

estabilizar o processo controlado. Assim, é frequentemente usado para neutralizar a tendência desestabilizante do ganho integral.

O controle do tipo PID (proporcional-integral-derivativo) corresponde à conjunção das ações proporcional, integral e derivativa, de forma a obter a otimização do desempenho do controlador. O controlador PID é o mais utilizado em controle de processos químicos. As curvas que estão apresentadas na Figura 3. 13 mostram o comportamento de um típico sistema de controle do tipo realimentação utilizando diferentes modos de controle apresentados anteriormente

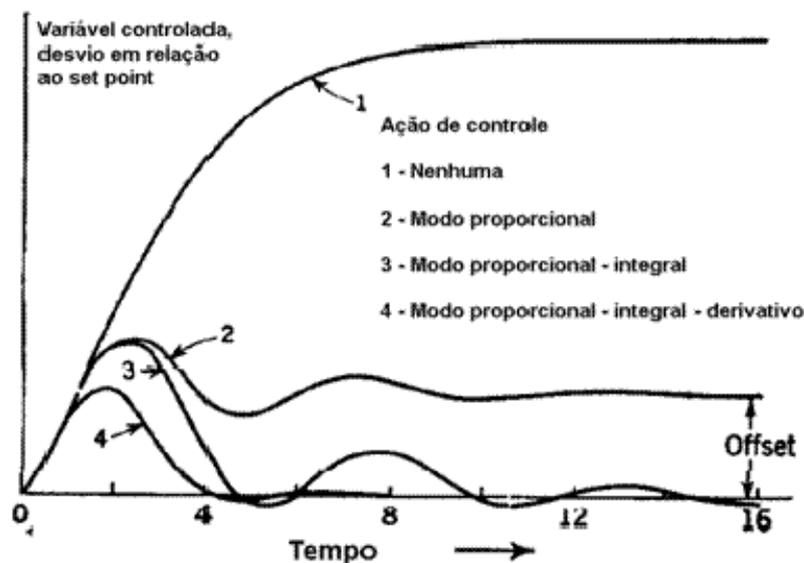


Figura 3. 13. Resposta de um típico sistema de controle mostrando os efeitos dos vários modos de controle [95].

3. 11. 1. Controle de Processos em Ciência dos Polímeros

Em ciência dos polímeros, são encontrados muitos exemplos da aplicação de sistema de controle, tanto na polimerização quanto no processamento.

Gao et al [96] estudaram o comportamento dinâmico e o controle da pressão de cavidade utilizando um controlador de pressão auto-ajustável durante injeção de polietileno de alta densidade. Foram testadas as fases de

preenchimento e de empacotamento do molde. Os resultados obtidos comprovaram a eficácia deste tipo de controlador na moldagem por injeção.

Nield et al [97] acoplaram uma matriz utilizada como reômetro in-line em extrusora dupla rosca para controle de extrusão reativa de LDPE. A adição de peróxido e as condições de operação foram monitoradas e controladas por um sistema que também obteve os sinais de pressão para medição das propriedades reológicas, através de um reômetro in-line instalado na matriz. O sistema de controle implementado apresentou resultados plausíveis, entretanto apenas para uma pequena janela de processamento.

Xiao et al [98] aplicaram dois tipos de controladores para controle da resistência do fundido durante processamento do polietileno de baixa densidade em uma extrusora dupla rosca. O controlador com modelo preditivo, ou seja, que tenta prever os possíveis distúrbios do processo, superou o desempenho do controlador do tipo PI.

Altinten et al [99] aplicaram um controlador PID com parâmetros auto-ajustáveis no controle de um reator de polimerização em batelada durante polimerização do estireno. Foi utilizado algoritmo genético, algoritmo matemático inspirado no mecanismo de evolução natural para obtenção e manutenção dos ganhos proporcional, integral e derivativo de forma a otimizar o controle do processo. Com os parâmetros do algoritmo genético otimizados foram testadas diferentes condições do sistema de polimerização. O melhor controle da polimerização foi obtido com menor concentração de iniciador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4. 1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Polipropileno homopolímero, HP500N, da Quattor, com índice de fluidez de 11 g/10 min;
- Poliestireno cristal, N1841 da Innova, com índice de fluidez de 11 g/10 min;
- Polietileno de alta densidade, BT003, da Braskem, com índice de fluidez de 0,33 g/10 min.

4. 2. Procedimento experimental

Os polímeros puros utilizados tiveram suas propriedades reológicas medidas por reometria capilar para determinação das razões de viscosidades e por reometria de placas paralelas para determinação das razões de elasticidades.

Foram preparadas e reprocessadas por até três vezes misturas poliméricas diluídas com 0,1% em peso de segunda fase em uma extrusora dupla rosca com perfil de temperatura constante ao longo de toda a extrusora de 240°C, velocidade de rotação da rosca de 70 rpm, taxa de alimentação de 2,0 kg/h e perfil de rosca contendo apenas elementos de condução. Durante o reprocessamento, mediu-se a pressão no cabeçote, torque e intensidade luminosa do detector de turbidez via software especialmente desenvolvido para este trabalho e que será apresentado posteriormente. Após cada reprocessamento retirou-se suficiente quantidade de amostra para caracterização posterior para análise de dispersão e deformação de gotas de segunda fase e degradação das misturas poliméricas.

A dispersão e deformação de gotas de segunda fase durante a extrusão foram realizadas através de dois métodos de descarga das misturas: em forma de rampa de pressão e em forma de degraus de pressão. Na forma de rampa

de pressão, a pressão no cabeçote é ciclada através do aumento linear da pressão de zero a 200 psi durante um intervalo de tempo de um minuto, após atingir 200 psi diminui até zero durante outro intervalo de um minuto, permanecendo zero por mais um minuto, perfazendo um tempo total de três minutos por ciclo. Após esse tempo o ciclo se repete até o final do ensaio. Assim, o período completo de tempo de compressão, descompressão e relaxação é de três minutos. Para possibilidade de comparação, a pressão máxima de descarga foi de 200 psi, tanto em rampa quanto em degrau de pressão, a mesma para todas as misturas poliméricas utilizadas.

Outra técnica de caracterização aplicada é o processamento das misturas na extrusora em sistema fechado para a avaliação da degradação termo-mecânica das misturas poliméricas em tempo real. Isto foi possível graças ao acoplamento de uma válvula de bloqueio que permitiu o fechamento da saída da extrusora. Com a utilização do software, foram desenvolvidos três métodos de operação da extrusora em sistema fechado: processamento com rotação constante, processamento com pressão constante no cabeçote e processamento com pressão oscilatória (senoidal) no cabeçote. Nesses casos o tempo total de operação da extrusora com a válvula fechada foi de cinco minutos.

Após o material ser processado na extrusora em sistema fechado, ele foi descarregado a pressão constante no cabeçote. Durante a descarga, coletaram-se amostras que foram resfriadas em água, secas e pesadas, como forma a caracterizar a variação da fluidez do polímero durante a extrusão devido à degradação termo-mecânica.

4. 3. Software

Para o controle da extrusora e execução de todos os experimentos, foi desenvolvido um software denominado Rheotorque, na plataforma LabView 8.6, da National Instruments. Este software possui quatro sub-rotinas, que permitem a coleta de informações diretamente da extrusora de forma a permitir medições de propriedades de processamento em tempo real, tanto em sistema

aberto quanto em sistema fechado. Este possui controlador de pressão do tipo PID de maneira a possibilitar o controle da pressão do cabeçote durante o processamento [100-103]. Este software possui quatro subprogramas que são apresentados a seguir.

4. 3. 1. Coletar média

Com esse subprograma, é possível coletar média de dados do detector óptico. Através dele, foi possível coletar os dados de linha de base e de saturação do detector. A Figura 4. 1. apresenta o painel frontal do subprograma. Os diagramas de blocos de todos os subprogramas estão apresentados no Apêndice A.

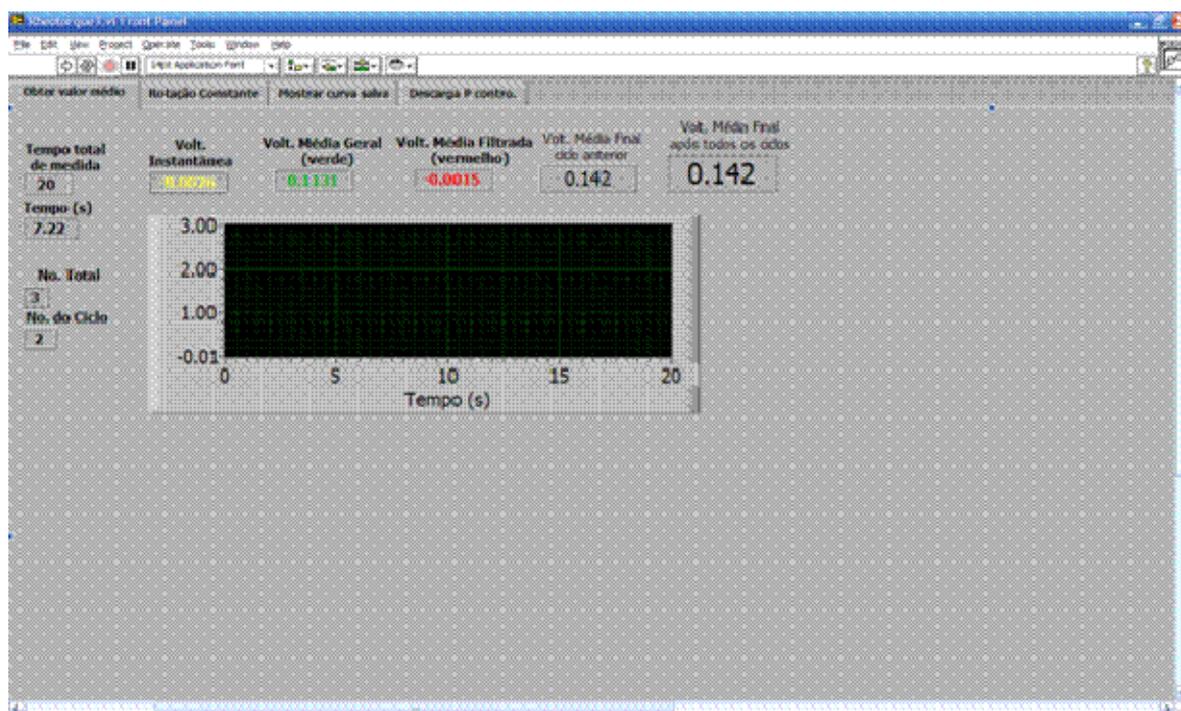


Figura 4. 1. Tela de visualização do subprograma Coletar Valor Médio.

4. 3. 2. Rotação constante

Com esse subprograma, foi possível coletar dados durante o processamento em sistema aberto e de processamento em sistema fechado no

modo de rotação constante. As informações mais importantes foram intensidade normalizada, pressão na zona 5 de aquecimento da extrusora, pressão no cabeçote e torque. Através deste subprograma também foi possível medir a voltagem em cada canal utilizado. A Figura 4. 2. apresenta o painel frontal do subprograma.

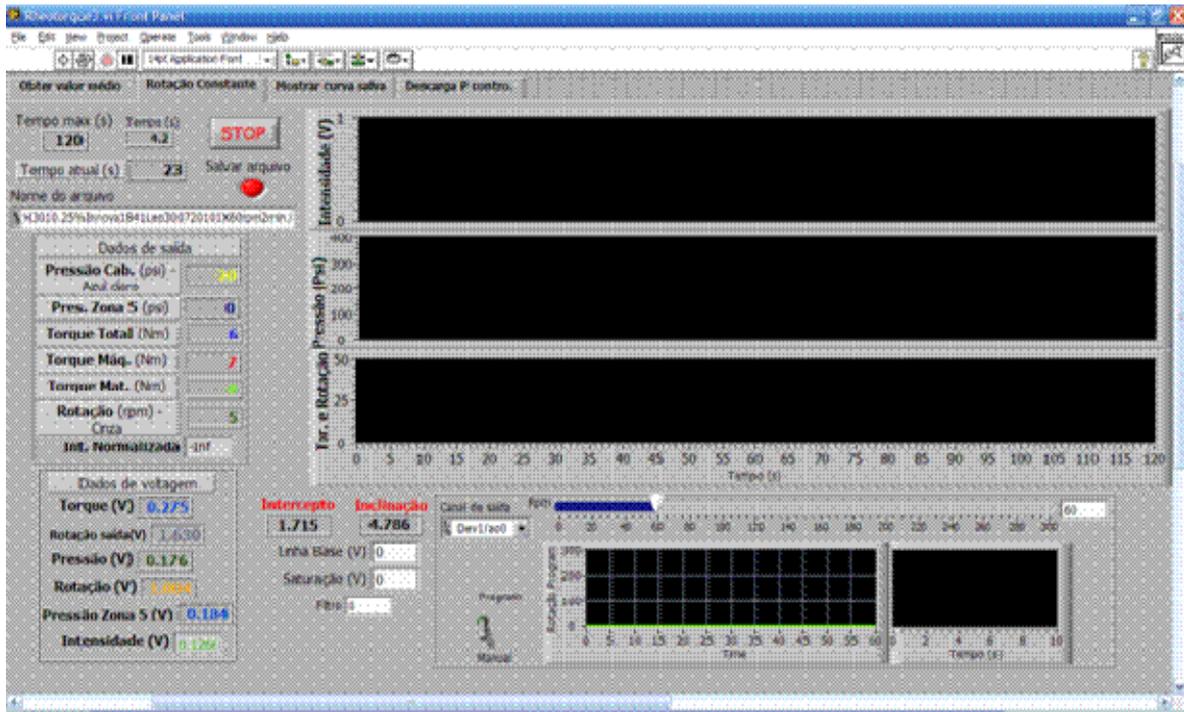


Figura 4. 2. Tela de visualização do subprograma Rotação Constante.

4. 3. 2. *Mostrar curva salva*

Através desse subprograma, é possível abrir um arquivo salvo anteriormente para análise das medidas obtidas. A Figura 4. 3 apresenta o painel frontal.

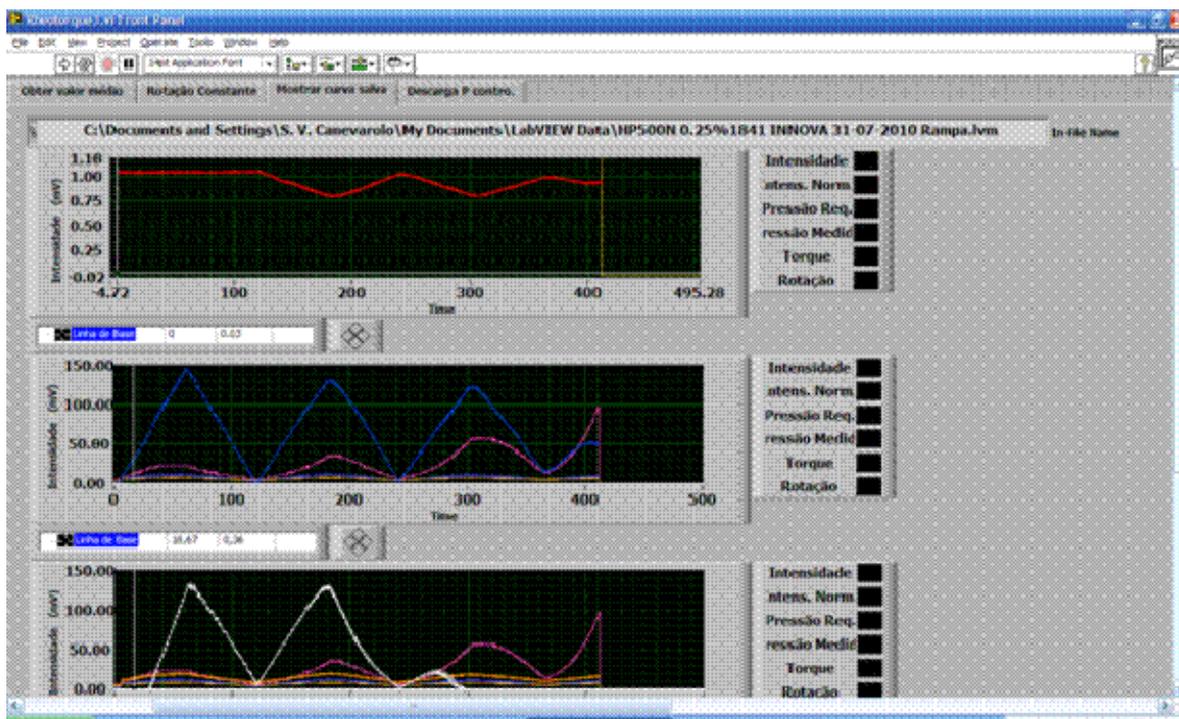


Figura 4. 3. Tela de visualização do subprograma Mostrar curva salva.

4. 3. 4. Controle de Pressão

Este subprograma possui um controlador de pressão com o qual é possível desenvolver diversos métodos de processamento. Durante o processamento, podem ser medidos a rotação, a pressão na zona 5 de aquecimento e no cabeçote, o torque e a intensidade luminosa na matriz. A Figura 4. 4 apresenta o painel frontal deste subprograma.

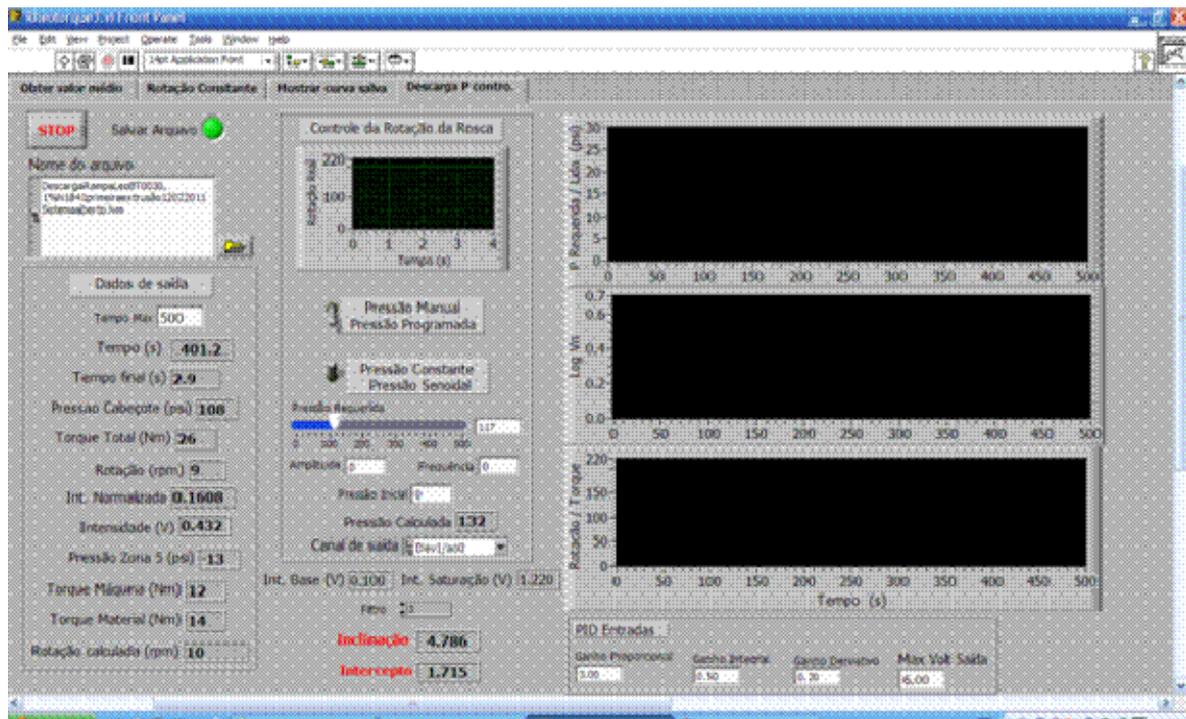


Figura 4. 4. Tela de visualização do programa Controle de Pressão.

Os dois subprogramas mais utilizados foram: rotação constante e controle de pressão. As caixas de conversão, que convertem os valores de voltagem dos canais em valores das medidas através de equações de correlação obtidas por calibração destes dois subprogramas estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6.

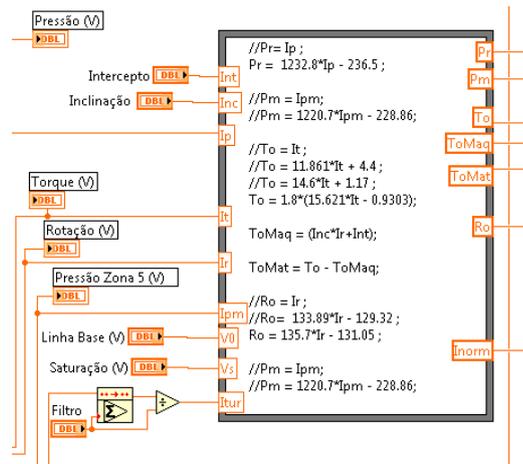


Figura 4. 5. Caixa de fórmulas utilizada no subprograma Rotação Constante com as fórmulas de conversão de voltagem medida nos canais em parâmetros de processo medidos.

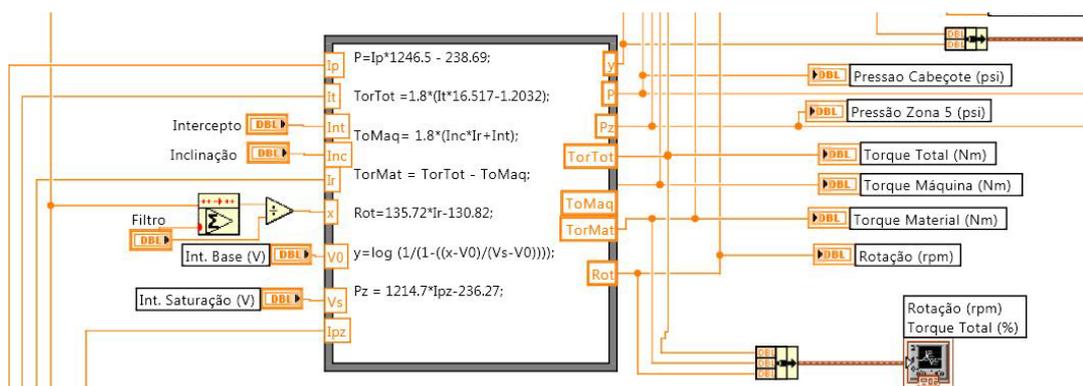


Figura 4. 6. Caixa de fórmulas utilizada no subprograma Controle de Pressão com as fórmulas de conversão de voltagem medida nos canais em parâmetros de processo medidos.

No subprograma Controle de Pressão também há uma parte do diagrama de blocos relacionada à atuação do controlador do tipo PID. Nessa região, a diferença entre a pressão medida no cabeçote (em voltagem) e a pressão requerida (em voltagem simulada) é utilizada na realização dos cálculos, junto com as constantes e os ganhos, no controle da pressão no cabeçote durante o processamento. A Figura 4. 7. apresenta, em detalhes, a parte do diagrama de blocos correspondente ao controlador de pressão inserido no programa.

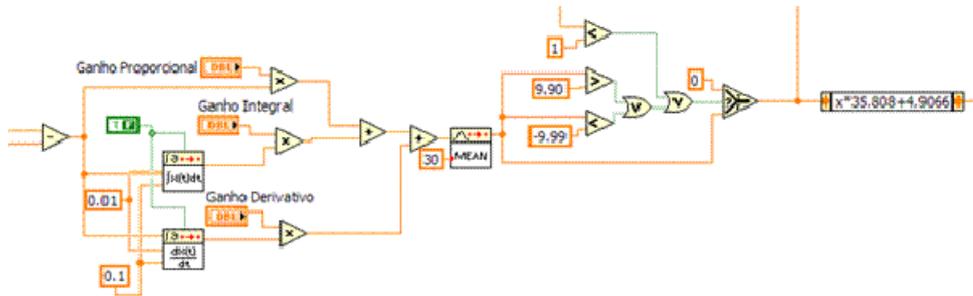


Figura 4. 7. Diagrama de blocos do controlador PID inserido no subprograma Controle de Processos.

As equações inseridas nas caixas de fórmulas matemáticas foram obtidas através de calibração de valores de pressão, torque e rotação em função da diferença de potencial. As Figuras 4. 8 a 4. 11 apresentam exemplos de curvas de calibração e conversão obtidas para cada uma destas variáveis.

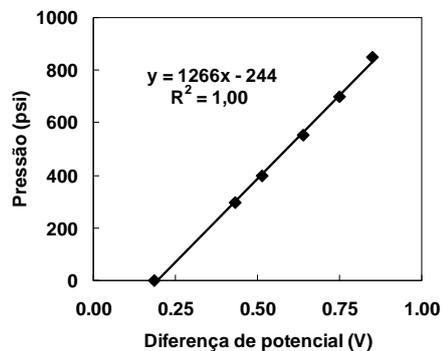


Figura 4. 8. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida no transdutor em pressão no cabeçote.

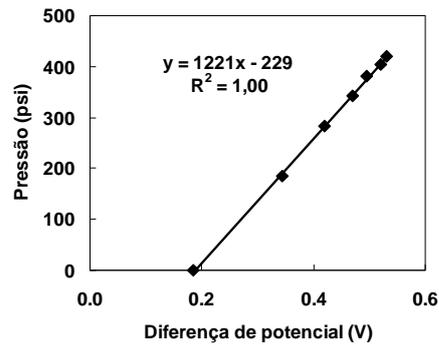


Figura 4. 9. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida no transdutor em pressão na zona 5 da extrusora.

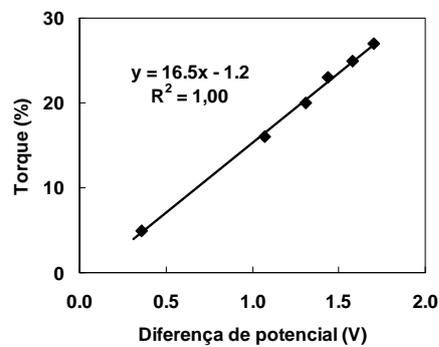


Figura 4. 10. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida em valores de torque no painel da extrusora.

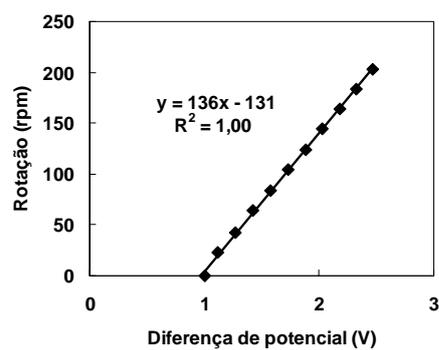


Figura 4. 11. Curva de calibração e conversão da diferença de potencial medida em valores de rotação da rosca no painel da extrusora.

Além disso, foi realizada a calibração do torque da máquina em função da diferença de potencial medida na conexão correspondente à rotação da

rosca, de forma a descontar a influência da máquina, e o torque do material é calculado da diferença entre o torque total e o torque da máquina. Essa calibração foi realizada com a extrusora vazia. Os valores do torque durante a calibração foram obtidos em porcentagem. Para a obtenção do valor de torque em Nm, basta multiplicar o valor em porcentagem por 1,8 pois 100% de torque da extrusora utilizada nos experimentos corresponde a 180 Nm. A calibração com a extrusora vazia está apresentada na Figura 4. 12.

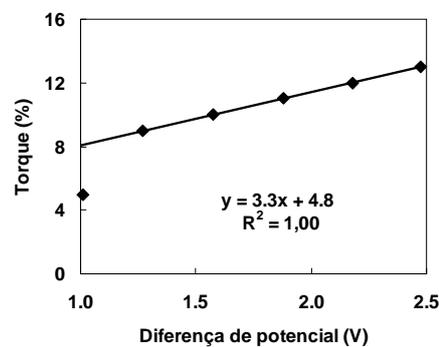


Figura 4. 12. Curva de correlação entre o torque no painel da extrusora em função da diferença de potencial medida correspondente à rotação da rosca.

Com o uso desses quatro subprogramas, foi possível realizar diversos modos de processamento na extrusora, tanto com a extrusora aberta quanto com a extrusora fechada, como será visto posteriormente.

4. 4. Caracterização Reológica dos Polímeros Puros

Para a caracterização reológica dos polímeros puros e posterior cálculo da razão de viscosidades foi utilizado um reômetro capilar computadorizado marca Instron. As temperaturas utilizadas para as medidas foram 200, 240 e 260°C. O capilar utilizado para a caracterização tem as seguintes dimensões: diâmetro de 0,0762 mm e comprimento de 2,62 mm, portanto tendo uma relação $L/D = 33$.

Para a obtenção da primeira diferença de tensões normais dos polímeros utilizados, foi utilizado um reômetro de placas paralelas modelo

ARES, da Rheometric Scientific, de deformação controlada. Os parâmetros de ensaio utilizados foram: diâmetro de placas de 25 mm, distância entre as placas utilizada de 1,0 mm. Foi utilizado regime permanente de cisalhamento, em uma faixa de 0,01 a 100 s⁻¹, em atmosfera inerte de N₂. A temperatura de ensaio foi de 240°C.

4. 5. Processamento das Misturas Poliméricas

Foram preparadas três misturas poliméricas com mesma concentração da fase dispersa em massa: 0,1%, variando-se a razão de viscosidades. A seleção foi baseada em dados de viscosidade medidos em reômetro capilar. As misturas processadas são:

- Polietileno de alta densidade, como matriz, com poliestireno, como fase dispersa. Essa mistura possui $p \approx 0,25$;
- Polipropileno com dispersão de poliestireno, essa mistura possui $p \approx 1,0$;
- Poliestireno com polietileno de alta densidade, essa mistura possui $p \approx 4,0$.

As misturas poliméricas foram processadas por dois métodos aplicados em extrusora: sistema aberto e sistema fechado.

4. 5. 1. Processamento em Sistema Aberto

O processamento das misturas poliméricas em sistema aberto foi realizado em uma extrusora Werner & Pfleiderer ZSK-30, com o perfil de temperatura constante de 240°C ao longo de todo o barril. A rotação de rosca utilizada foi de 70 rpm e a taxa de alimentação de 2,0 kg/h. O perfil de rosca utilizado foi o 0MALAX, contendo apenas elementos de condução. As misturas foram reprocessadas até três vezes, sendo que em cada reprocessamento, uma alíquota de amostra foi coletada para processamento em sistema fechado e caracterização off-line. Com a utilização do software Rheotorque, foram coletados dados de pressão no cabeçote, torque e de dispersão de segunda

fase, este através das medidas de turbidez. O detector óptico, desenvolvido por Melo [104], é constituído de uma matriz do tipo fenda, fonte de luz, célula fotoresistiva do tipo LDR (“light dependent resistor”), fonte, condicionador de sinais, placa, e um computador portátil para coleta, armazenamento e apresentação de dados. A Figura 4. 13 apresenta um diagrama esquemático da extrusora, do turbidímetro e do perfil de rosca 0MALAX, além da localização dos transdutores de pressão, da zona 5 de aquecimento da extrusora, matriz tipo fenda (slit die), e válvula de bloqueio.

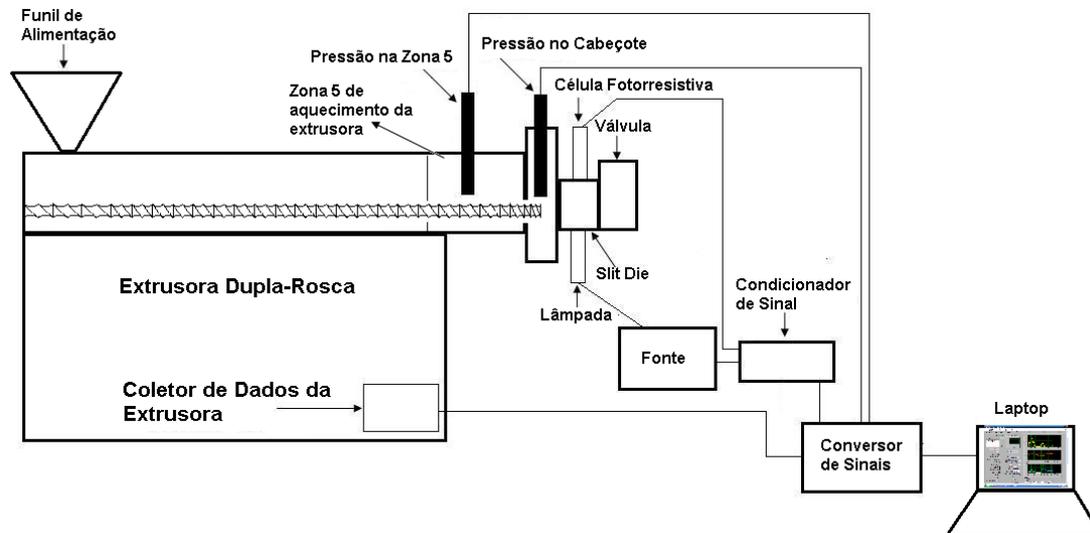


Figura 4. 13. Diagrama esquemático da extrusora contendo o perfil de rosca, um esquema simplificado do turbidímetro, localização dos transdutores de pressão, da placa coletora de medidas de torque e rotação e da válvula de bloqueio.

4. 5. 2. Processamento em Sistema Fechado e Descarga após Processamento em Sistema Fechado

O processamento das misturas poliméricas em sistema fechado pôde ser realizado na mesma extrusora com o mesmo perfil de rosca e de temperatura utilizada para processamento em sistema aberto devido ao acoplamento de uma válvula de bloqueio. Essa válvula foi desenvolvida por

Jakelaitis [105], e a Figura 4. 14. mostra um diagrama básico de posicionamento da mesma quando aberta e fechada.



Figura 4. 14. Diagrama esquemático da válvula de fechamento utilizada (a) quando fechada e (b) quando aberta. Em amarelo, está representado o polímero fundido.

Para análise da degradação das misturas poliméricas, foram utilizados três modos em sistema fechado: processamento em rotação constante, processamento em pressão do cabeçote constante e processamento com variação senoidal da pressão do cabeçote. Em todos os casos, o tempo de processamento foi de cinco minutos.

Durante o processamento em rotação constante aplicada às misturas PP/PS e PS/HDPE, a velocidade de rotação foi de 70 rpm, enquanto que para a mistura HDPE/PS a velocidade de rotação foi de 15 rpm. Durante o processamento foram coletados dados de pressão no cabeçote e na zona 5 de aquecimento da extrusora, além do torque do material.

Durante o processamento em pressão constante, para as misturas HDPE/PS e PP/PS a pressão no cabeçote foi mantida constante em 500 psi. Na mistura PS/HDPE, a pressão no cabeçote foi mantida em 200 psi. Durante o processamento foram coletados dados de pressão na zona cinco de aquecimento da extrusora, além da rotação e do torque do material.

Durante o processamento com variação senoidal de pressão, para as misturas HDPE/PS e PP/PS a pressão no cabeçote foi mantida oscilando senoidalmente, com amplitude de 250 psi e pressão inicial de 500 psi. O período da oscilação foi de 30 segundos. Para a mistura PS/HDPE, a pressão

no cabeçote foi mantida oscilando senoidalmente, com amplitude de 100 psi e pressão inicial de 200 psi. O período da oscilação foi de 30 segundos. Da mesma forma que no modo de pressão constante, durante o processamento foram coletados dados de pressão na zona cinco de aquecimento da extrusora, além da rotação e do torque do material. A Tabela 4. 1 mostra os parâmetros de rotação e pressão no cabeçote utilizados no processamento em sistema fechado e na descarga após o processamento.

Após o processamento em sistema fechado, a válvula de bloqueio foi aberta e iniciada a descarga do fundido, com controle de pressão do cabeçote via Rheotorque. As descargas foram realizadas em regime constante de pressão. No caso da mistura HDPE/PS, a pressão no cabeçote foi de 54 psi, o que corresponde a 20% da média de pressão medida durante o processamento em sistema aberto. No caso da mistura PP/PS, a pressão de descarga foi de 14 psi, e na mistura PS/HDPE, a pressão de descarga foi de 12 psi.

Durante essa descarga, amostras de fundidos foram coletadas, resfriadas com água a temperatura ambiente, secas e pesadas, de forma a caracterizar a fluidez do polímero após ele ter sido submetido ao processamento em sistema fechado.

Tabela 4. 1. Parâmetros utilizados no processamento em sistema fechado e descarga pós processamento em sistema fechado.

	HDPE/PS	PP/PS	PS/HDPE
Rotação Constante	15 rpm	70 rpm	70 rpm
Pressão no Cabeçote Constante	500 psi	500 psi	200 psi
Pressão no Cabeçote Oscilatória	250 – 750 psi	250 – 750 psi	100 – 300 psi
Descarga pós Processamento	54 psi	14 psi	12 psi

4. 5. 3. Análise In-Line de Dispersão de Segunda Fase

O turbidímetro foi utilizado para caracterização in-line da dispersão da segunda fase das blendas processadas durante o processamento das misturas poliméricas durante a descarga em rampa e degrau de pressão.

O sinal em milivolts produzido pelo detector óptico, visto na Fig 4.15a deve ser normalizado para valores entre 0 e 1, visto na Fig 4.15b com o objetivo de eliminar a linha de base, colocando todos os resultados em uma única escala, permitindo-se a comparação entre diferentes medidas

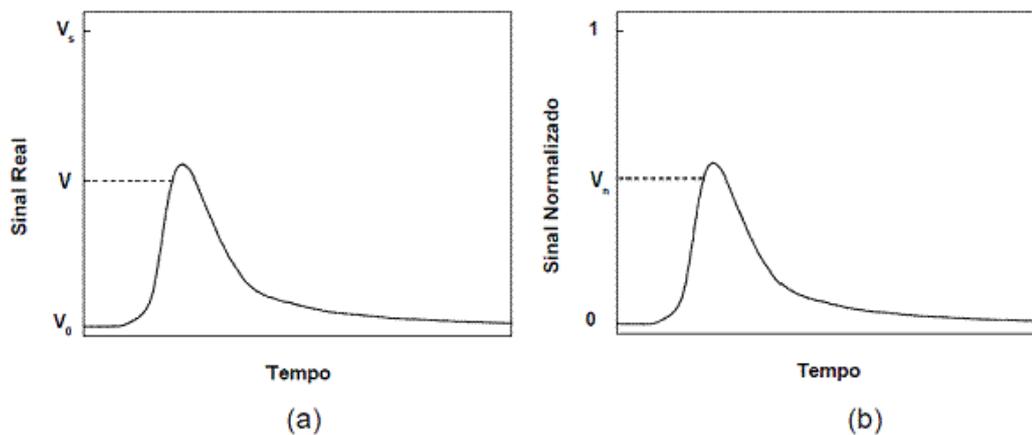


Figura 4. 15. Exemplo de normalização do sinal obtido pelo detector [106].

Matematicamente o sinal em milivolts do detector V é normalizado utilizando-se a Equação 4. 1.

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

sendo: V a voltagem medida pelo detector, V_0 a voltagem da linha de base, V_s a voltagem de saturação e V_n a voltagem normalizada.

Neste trabalho, foi considerado que a redução da intensidade luminosa, que está relacionada a um aumento do potencial na fotocélula, é diretamente relacionada à transmitância. Assim sendo, tem-se:

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

onde T é a transmitância. Com essa relação, tem-se que $V_n = 0$ quando $T = 1$. Essa equação indica que quando a transmitância é máxima a voltagem medida é a mesma que da linha base, portanto V_n é igual a zero. No outro extremo, quando a transmitância é reduzida, pelo fato de haver um meio que atenua totalmente a transmissão de luz, T se torna zero e V_n é igual a um, ou seja, o valor de saturação. Substituindo a equação 4.1 em 4.2 e aplicando-se o logaritmo na base decimal, tem-se que:

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

4. 5. 4. Descarga em Rampa e Degrau de Pressão

Para avaliação da dispersão e deformação de gotas de segunda fase das três misturas poliméricas processadas, foram realizadas duas formas de descarga na extrusora: em rampa de pressão e em degrau de pressão. Em ambos os casos, a pressão requerida máxima no cabeçote foi de 200 psi. A Figura 4. 16 mostra como a pressão requerida nas descargas em rampa e em degrau de pressão no cabeçote varia com o tempo.

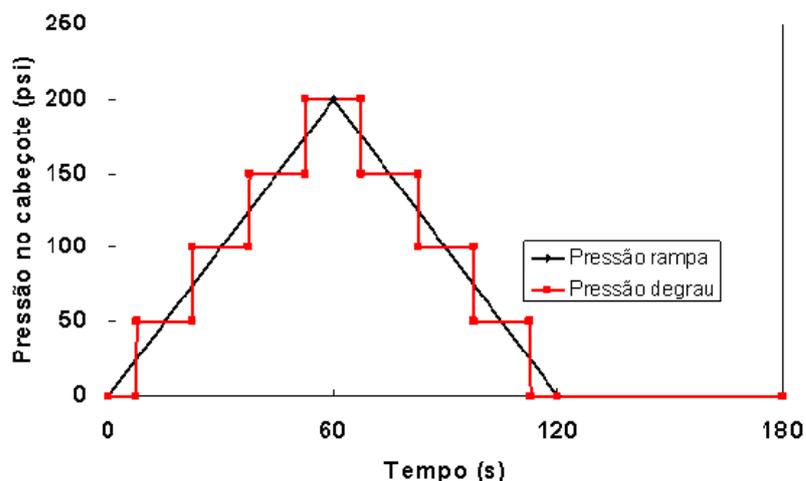


Figura 4. 16. Pressão requerida nas descargas em rampa e degrau de pressão no cabeçote.

Na descarga em rampa, o ciclo de ascensão e queda da pressão no cabeçote dura dois minutos. Após esse ciclo, durante um minuto, a pressão é mantida nula para permitir o relaxamento do polímero antes da aplicação do próximo ciclo. Assim sendo, o ciclo completo é de três minutos. Esse ciclo completo se repete até o esvaziamento total da extrusora.

Um peso fixo de grânulos das misturas poliméricas previamente processadas foi bombeado pela extrusora até o cabeçote. Para a mistura HDPE/PS, a quantidade de mistura utilizada em cada descarga foi de 60 g, enquanto que para a mistura PP/PS, a quantidade foi de 180 g, e da mistura PS/HDPE, a quantidade foi de 220 g.

No primeiro ciclo de ascensão e queda da pressão, a extrusora é mantida fechada em operação por dois minutos. Após esse período, a válvula é aberta e assim permanece até que a extrusora bombeie todo o polímero fundido de seu interior. Durante essa descarga, faz-se a leitura com o detector óptico de turbidez para análise de dispersão e deformação de segunda fase das misturas poliméricas.

4. 6. Caracterização Off-Line de Degradação

As misturas reprocessadas foram caracterizadas em reometria a baixas taxas de cisalhamento. O equipamento utilizado foi um reômetro de placas paralelas, modelo AGR2, da TA Instruments, com diâmetro de placas de 25 mm. A distância entre as placas utilizada foi de 1,0 mm. Foi utilizado regime permanente de cisalhamento, em uma faixa de 0,01 a 100 s⁻¹, em atmosfera inerte de N₂. A temperatura de ensaio foi de 240°C para as três misturas poliméricas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. 1. Caracterização reológica dos polímeros puros

A Figura 5. 1 apresenta dados de viscosidade dos polímeros puros utilizados nesta tese em função da taxa de cisalhamento a 240°C obtidos no reômetro capilar. Os dados da viscosidade em função da temperatura estão apresentados no Apêndice B.

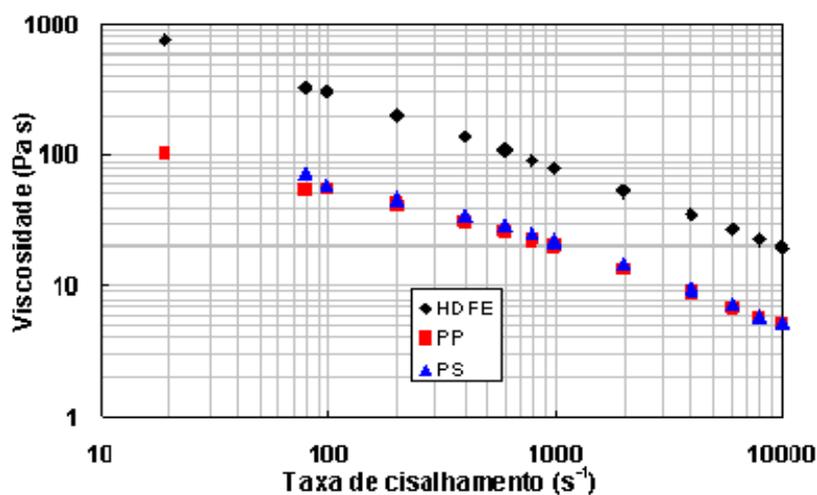


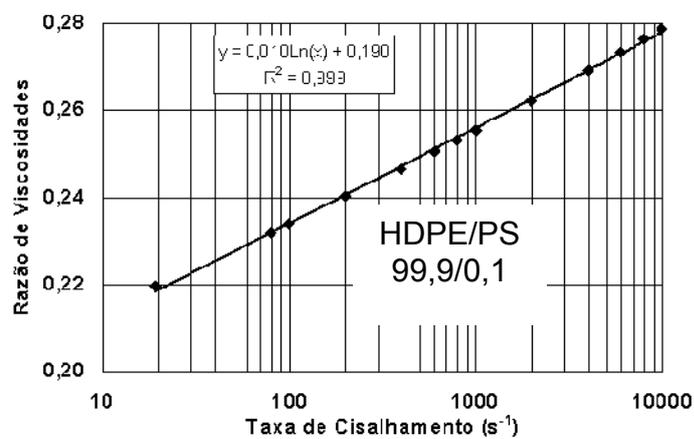
Figura 5. 1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polímeros puros utilizados a 240°C.

Dentre os materiais analisados, observou-se que o polietileno de alta densidade apresentou maior viscosidade, enquanto que o poliestireno e o polipropileno apresentaram viscosidades semelhantes.

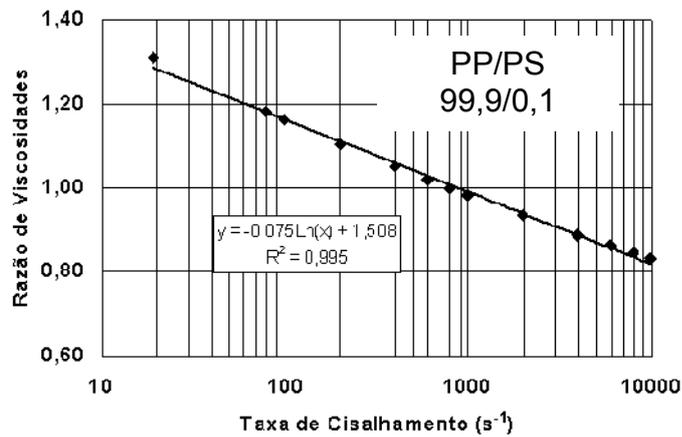
Com esses resultados, foi decidido que a temperatura a ser utilizada no processamento na extrusora seria de 240°C. Abaixo desta temperatura, as viscosidades eram muito altas para o processamento em sistema fechado na extrusora, enquanto que acima dessa temperatura as misturas que seriam produzidas seriam submetidas a um maior grau de degradação, o que também dificultaria o processamento em sistema fechado.

5. 1. 1. Cálculo das razões de viscosidades

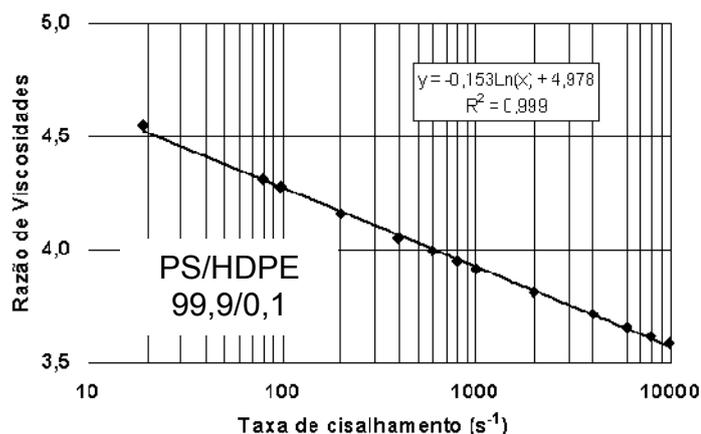
Com as medidas de viscosidades obtidas no reômetro capilar, foram calculadas as razões de viscosidades das misturas poliméricas que foram processadas. Os gráficos das razões de viscosidades em função da temperatura e da taxa de cisalhamento a 240°C estão apresentados na Figura 5. 2.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 2. Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para as misturas poliméricas: (a) HDPE/PS, (b) PP/PS, (c) PS/HDPE.

Com os resultados obtidos, concluiu-se que as misturas a serem processadas seriam: polietileno com poliestireno como fase dispersa (razão de viscosidade menor que 1); polipropileno com poliestireno como fase dispersa (razão de viscosidade próxima de 1) e poliestireno com polietileno como fase dispersa (razão de viscosidade próxima de 4, com maior dificuldade de dispersão das gotas de segunda fase).

Observa-se que na mistura HDPE/PS, em que a fase dispersa é o poliestireno, há um aumento da razão de viscosidades, enquanto que nas demais misturas, há uma redução da razão de viscosidade com a taxa de cisalhamento. Isso se deve à diferença de pseudoplasticidade entre os componentes. Apesar dessa variação, não há uma mudança de comportamento das misturas em relação às suas capacidades de dispersão.

5. 1. 2. Elasticidade de fundido dos polímeros puros

De forma a fazer uma análise preliminar da influência da elasticidade na dispersão de segunda fase para as misturas, foi medida também a primeira diferença de tensões normais dos polímeros puros. A Figura 4. 3 mostra os gráficos da primeira diferença de tensões normais dos polímeros puros em função da taxa de cisalhamento.

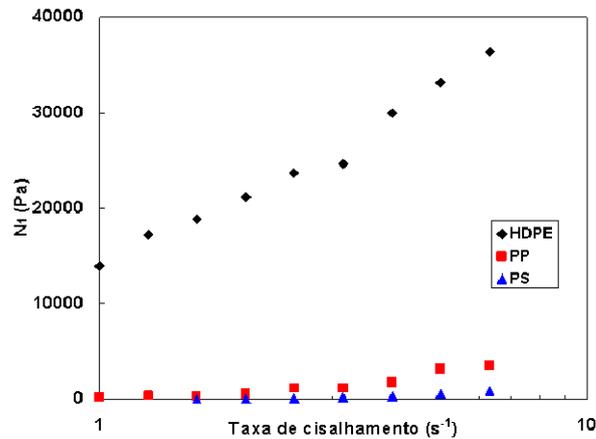


Figura 5. 3. Primeira diferença de tensões normais em função da taxa de cisalhamento dos três polímeros puros.

Observa-se que a primeira diferença de tensões normais do polietileno de alta densidade possui valores pelo menos 20 vezes superiores aos valores medidos para os outros dois polímeros. Isso indica alta elasticidade do polietileno de alta densidade, ocasionada pelo entrelaçamento de suas cadeias mais longas que as dos demais polímeros analisados. A partir dos dados da primeira diferença de tensões normais pôde-se calcular a razão de elasticidades das misturas processadas. Esses dados estão apresentados na Figura 5. 4.

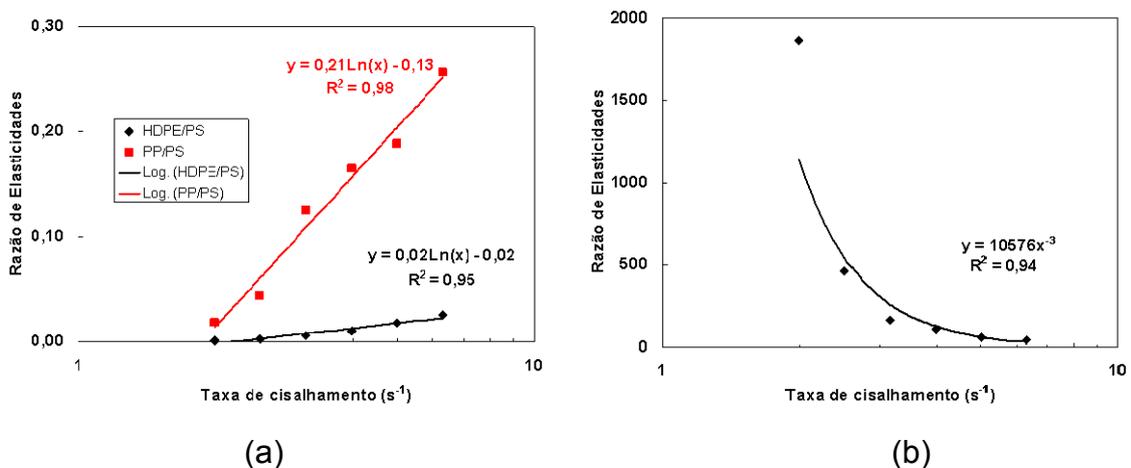
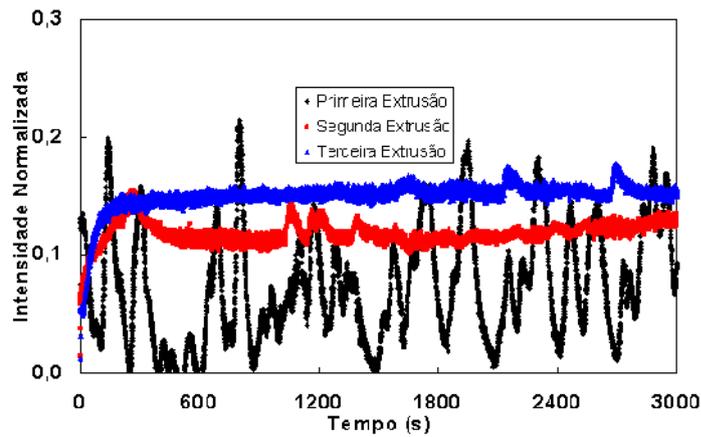


Figura 5. 4. Razão de elasticidades das misturas processadas: (a) HDPE/PS e PP/PS, (b) PS/HDPE.

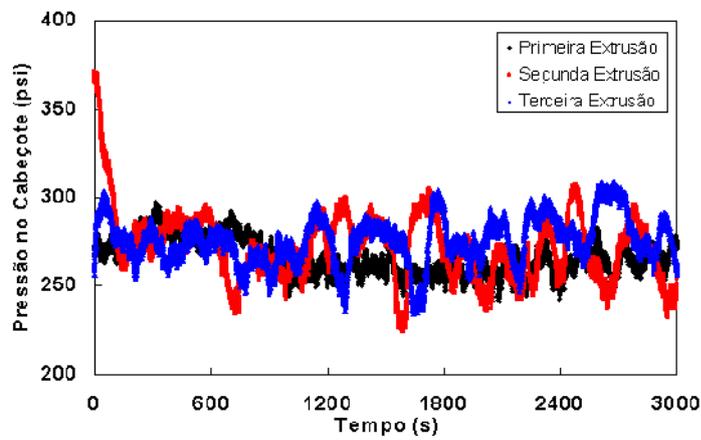
Observa-se que, a maior razão de elasticidades corresponde à mistura PS/HDPE, devido à baixa elasticidade do poliestireno enquanto que a menor razão de elasticidades corresponde à mistura HDPE/PS. De acordo com a literatura [35-38], quanto maior a elasticidade da fase dispersa, maior a dificuldade de deformação das gotas de segunda fase. Com a redução da razão de elasticidades, há maior facilidade de deformação das gotas de segunda fase, devido à menor resistência das mesmas à deformação.

5. 2. Processamento em Sistema Aberto na Extrusora

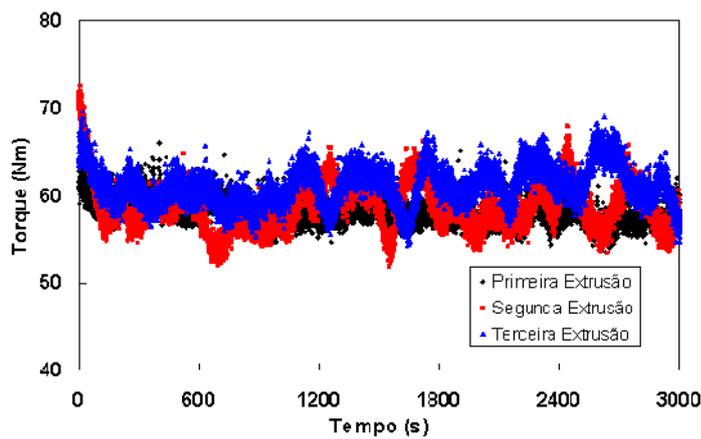
Durante o processamento das misturas poliméricas em sistema aberto na extrusora, observou-se que apenas uma extrusão não era suficiente para a homogeneização das amostras, uma vez que a turbidez variava muito durante a extrusão, mostrando uma grande variação na concentração da segunda fase e portanto heterogeneidade na concentração de fase dispersa. Já na segunda extrusão, o sinal de turbidez permaneceu estável durante todo o processamento, indicando homogeneidade do material, como mostrado por Bertolino [107]. Durante a terceira extrusão o sinal permaneceu praticamente o mesmo, indicando ser desnecessário haver mais um reprocessamento das misturas para melhorar sua homogeneização. As Figuras 5. 5 a 5. 7 mostram o comportamento de intensidade do detector óptico, do torque e da pressão no cabeçote em função do número de extrusões. Tanto o torque quanto a pressão no cabeçote permaneceram praticamente inalteradas em função do número de extrusões em todas as misturas poliméricas processadas.



(a)

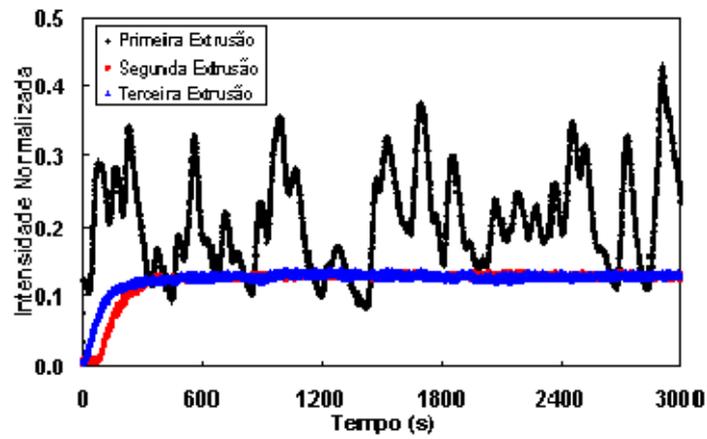


(b)

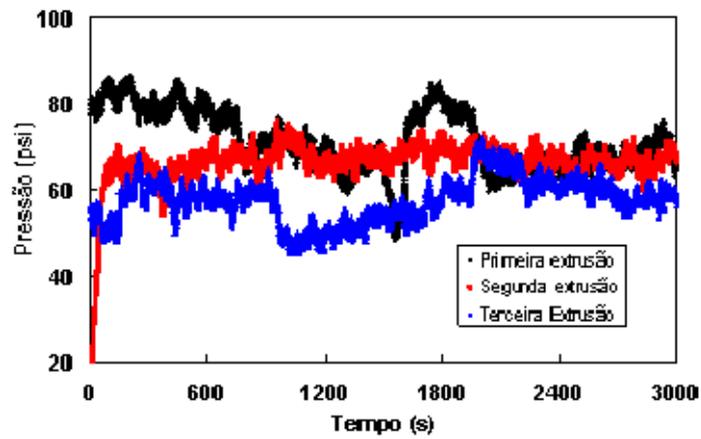


(c)

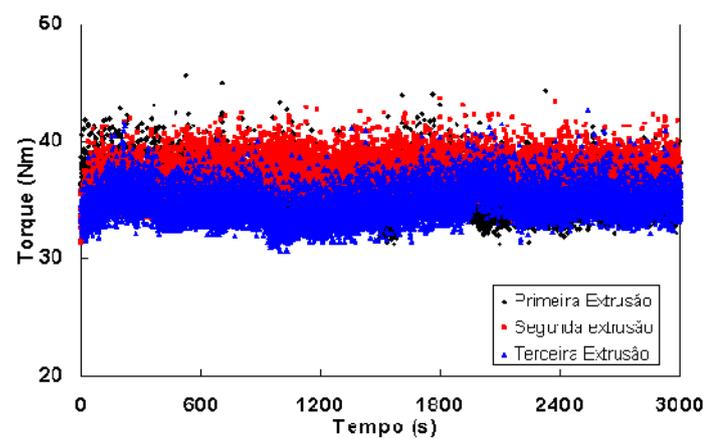
Figura 5. 5. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura HDPE/PS 99,9/0,1 em massa.



(a)

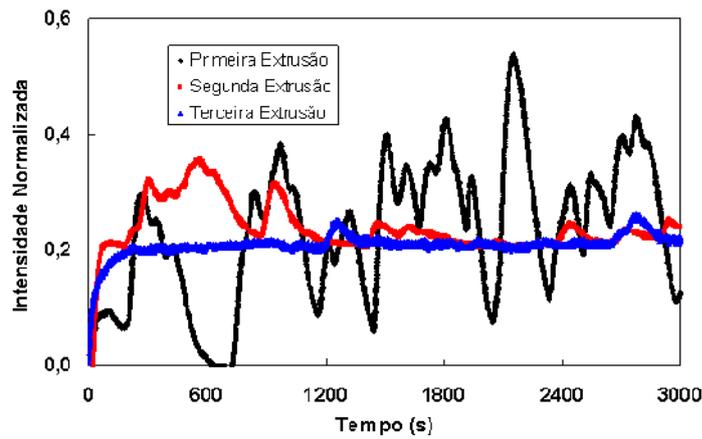


(b)

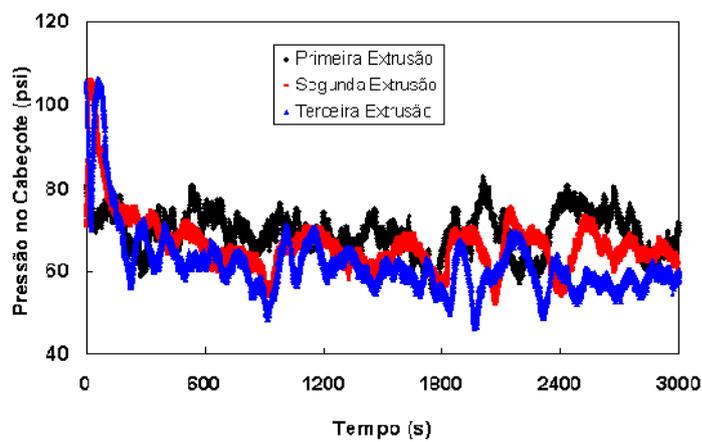


(c)

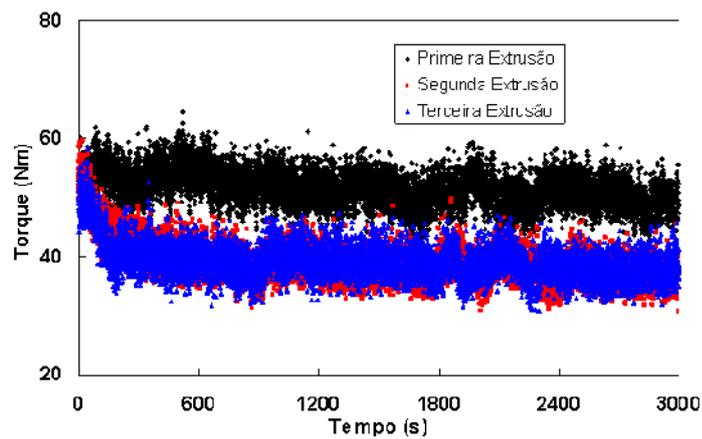
Figura 5. 6. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura PP/PS 99,9/0,1 em massa.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 7. Medidas de turbidez (a), pressão no cabeçote (b) e torque (c) em função do número de extrusões para a mistura PS/HDPE 99,9/0,1 em massa.

Observa-se que a mistura HDPE/PS apresentou os valores mais altos de torque e pressão no cabeçote. Esse fato é devido ao polietileno, que é a matriz da mistura, possuir maior viscosidade de fundido. Enquanto isso, a mistura PS/HDPE apresentou maior sinal de turbidez, por possuir maior razão de viscosidades e, portanto maior diâmetro médio de partículas.

Nessa mistura, também foi observada uma redução do valor do torque do material em função do número de extrusões. Isso pode ser explicado pela degradação termo-mecânica do poliestireno durante a extrusão. Embora o polipropileno seja mais susceptível à cisão de cadeia que o poliestireno [108], quando a mistura PP/PS foi reprocessada, as variações na taxa de alimentação não permitiram a confirmação desse fato através das medidas in-line durante a extrusão. Após a homogeneização, cada alíquota de mistura polimérica processada foi utilizada em processamento em sistema fechado, além da descarga em formas de rampa e degrau de pressão no cabeçote.

5. 3. Processamento e Descarga em Rampa e Degrau de Pressão

No processamento e descarga em rampa e degrau, pode-se considerar como um modo misto: nos primeiros dois minutos, quando a válvula está fechada e não há fluxo, não houve mudança significativa no valor da intensidade normalizada medida pelo turbidímetro. Entretanto, após a abertura da válvula, com a variação oscilatória em forma de rampa, ascendente e descendente, observou-se uma variação do sinal de turbidez. Nas Figuras 5. 8 a 5. 10, com exceção da mistura HDPE/PS, onde há deslocamento do sinal de turbidez com o tempo, observa-se que nas misturas com razões de viscosidade propícias à deformação de gotas de segunda fase há diminuição do sinal de turbidez com o aumento de pressão na descarga, enquanto que com a redução da pressão, há aumento do sinal de turbidez.

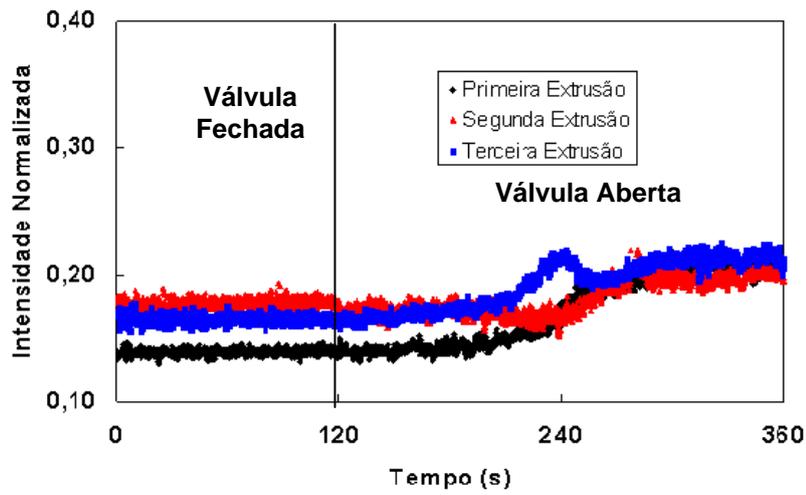


Figura 5. 8. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura HDPE/PS ($\rho \approx 0,25$).

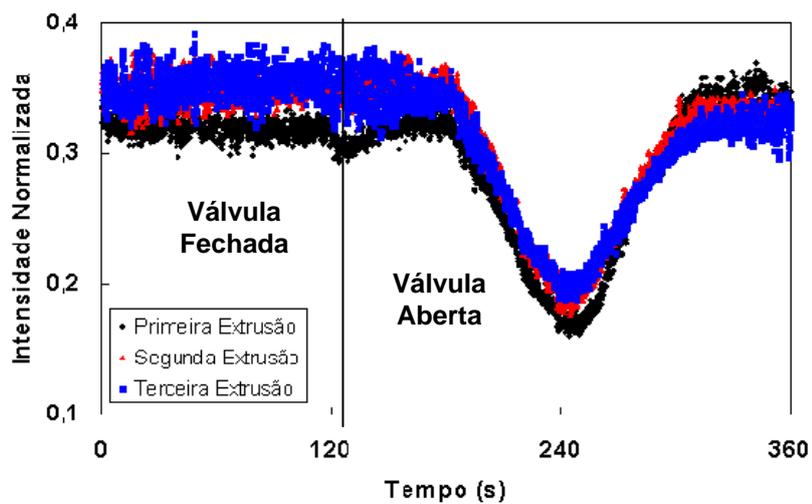


Figura 5. 9. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura PP/PS ($\rho \approx 1,0$).

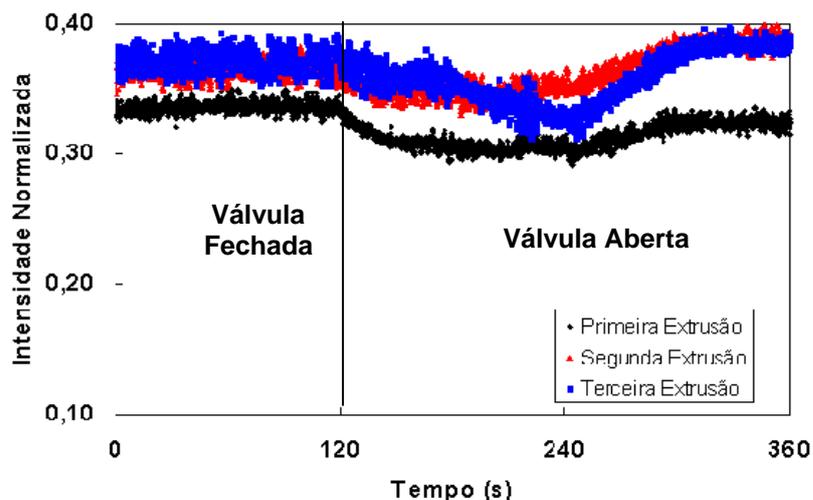


Figura 5. 10. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em rampa para a mistura PS/HDPE ($p \approx 4,0$).

Para a mistura HDPE/PS, que apresenta menor razão de viscosidades, após a abertura da válvula, há um aumento do valor da turbidez. Além disso, pela alta viscosidade e alta elasticidade do polietileno, devido ao alto comprimento das cadeias, demanda-se um tempo maior para a relaxação das cadeias. No retorno da pressão para zero, o sinal de turbidez não retorna ao valor imediatamente anterior ao início da descarga, e sim para um valor superior.

Para a razão de viscosidade próxima de 1, no caso a mistura PP/PS, há a maior variação de sinal de turbidez com o tempo de descarga. Verifica-se que no tempo em que a pressão de descarga se torna máxima, há o valor mínimo no sinal de turbidez, e no retorno da pressão para zero, o sinal de turbidez retorna praticamente para o valor imediatamente anterior ao início da descarga. Isso se deve ao alongamento das gotas de poliestireno com o aumento da taxa de cisalhamento durante a descarga, induzida pelo aumento da pressão no cabeçote. Os resultados obtidos demonstram a reversibilidade da deformação com o ciclo de ascensão e queda da pressão.

No caso da mistura com maior razão de viscosidade, PS/HDPE, há uma pequena variação do sinal de turbidez com o tempo de descarga. Com o

aumento da razão da viscosidade e a presença de alta elasticidade do polietileno, torna-se mais difícil a deformação da gota de segunda fase.

As Figuras 5. 11 a 5. 13 mostram a variação do sinal de turbidez em função do tempo de descarga para o modo de descarga em degrau para as três misturas processadas. Da mesma forma que na descarga em rampa, nos dois primeiros minutos de medição, com a válvula fechada, não houve alteração de sinal de turbidez para as três misturas processadas.

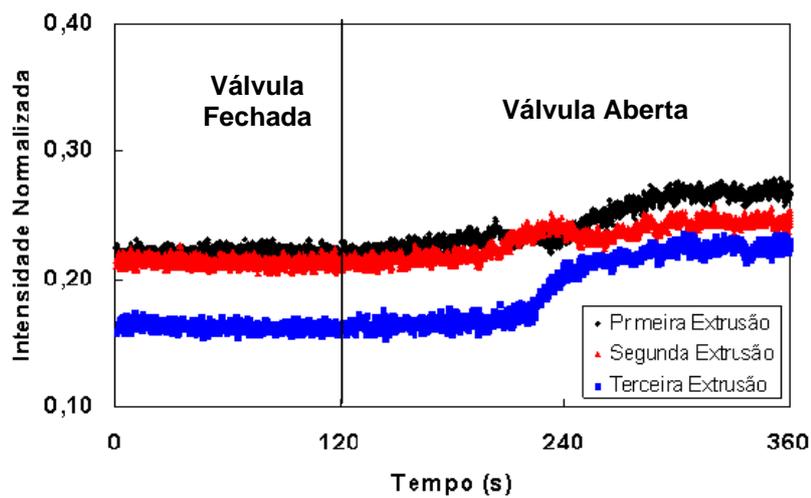


Figura 5. 11. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura HDPE/PS ($p \approx 0,25$).

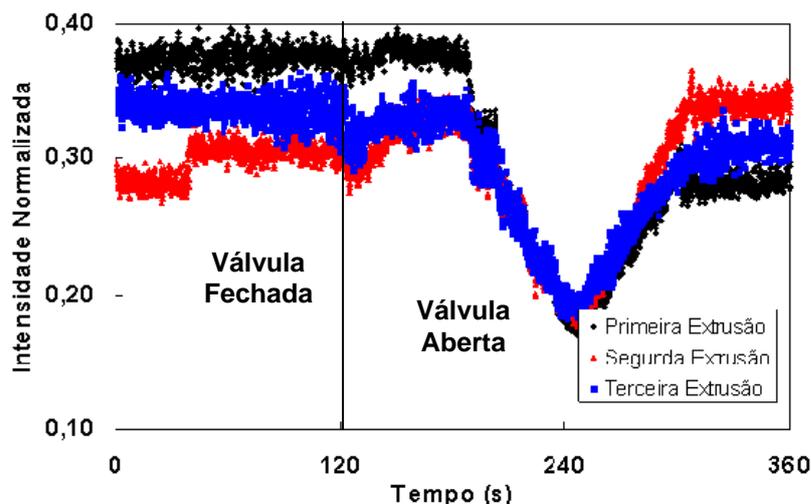


Figura 5. 12. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura PP/PS ($\rho \approx 1,0$).

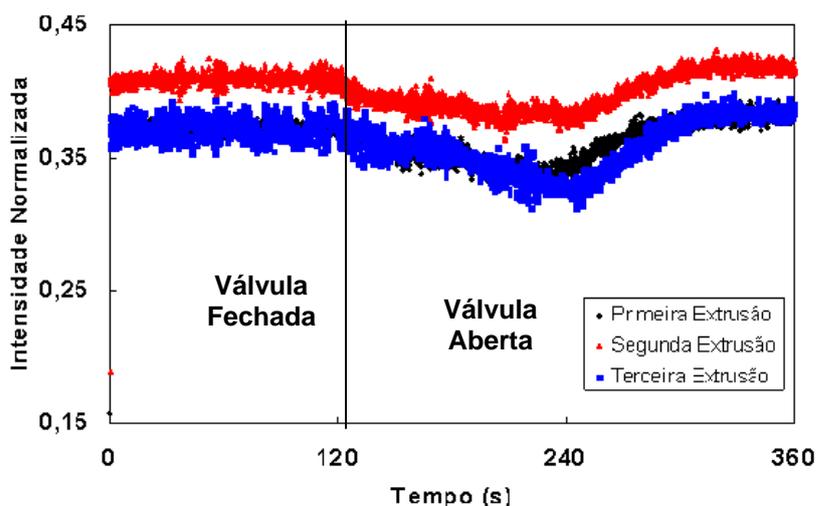


Figura 5. 13. Variação da turbidez em função do tempo no modo de descarga em degrau para a mistura PS/HDPE ($\rho \approx 4,0$).

O mesmo comportamento nas misturas poliméricas com a descarga em rampa se reproduziu na descarga em degrau de pressão. No segundo ciclo de ascensão e queda de pressão, no caso da mistura HDPE/PS, observa-se uma deformação reversível das gotas de poliestireno com a pressão.

Outra forma mais interessante de se analisar estes dados é observar diretamente o efeito da pressão de descarga e, por conseguinte, a velocidade

de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez de forma independente do tempo. Os gráficos resultantes estão apresentados nas Figuras 5. 14 a 5. 16 para as três misturas poliméricas processadas.

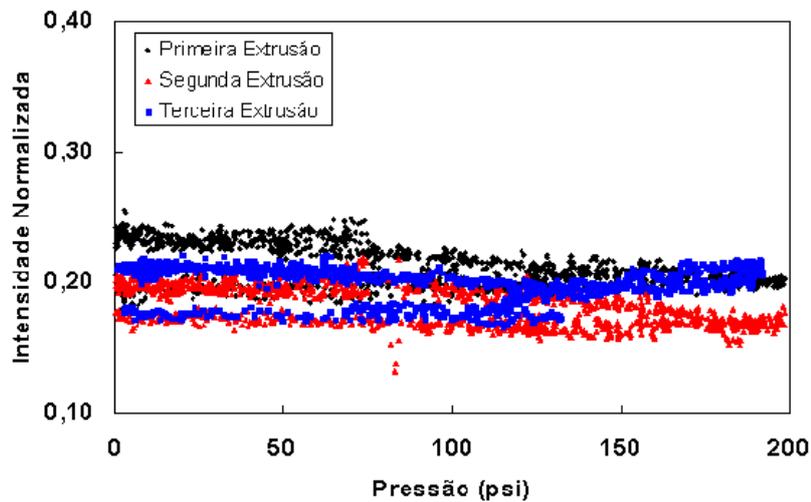


Figura 5. 14. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura HDPE/PS durante descarga em rampa ($p \approx 0,25$).

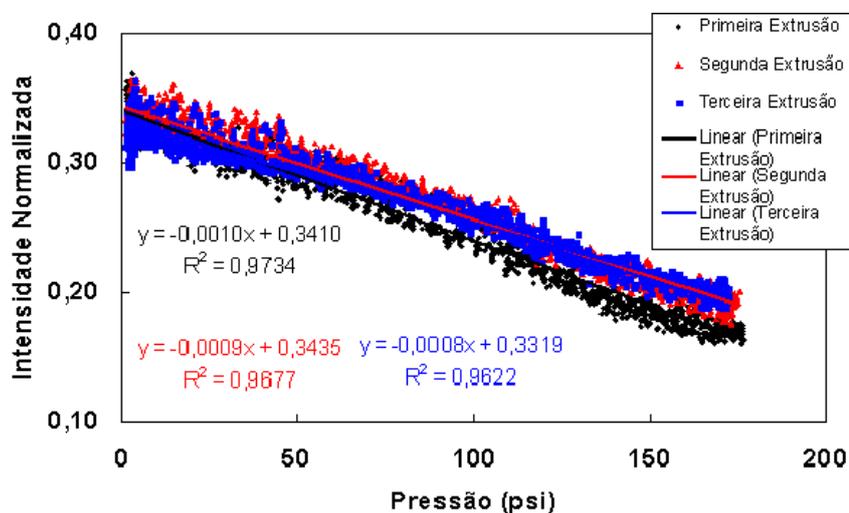


Figura 5. 15. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PP/PS durante descarga em rampa ($p \approx 1,0$).

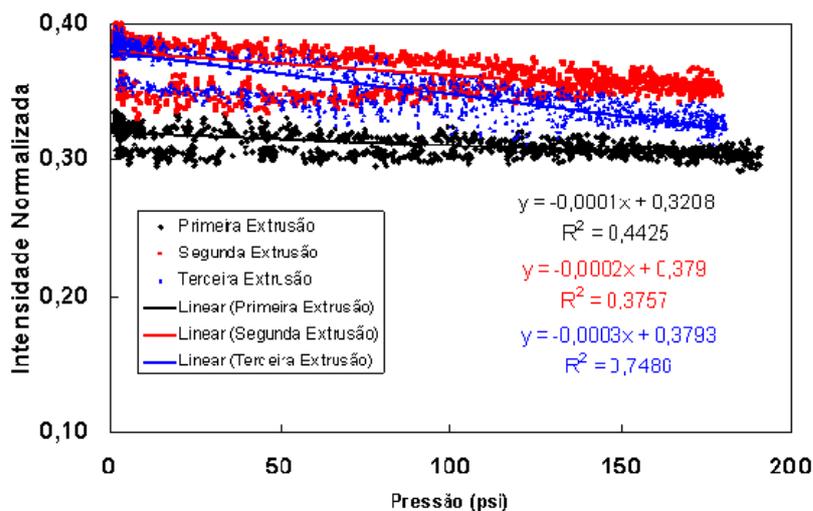


Figura 5. 16. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PS/HDPE durante descarga em rampa ($p \approx 4,0$).

Há diversos trabalhos publicados que demonstram a dispersão de segunda fase e deformação de gotas de segunda fase [50-53]. Observa-se que com a presença de cisalhamento, as gotas tendem a deformar mesmo em misturas com razão de viscosidade alta, onde não se espera quebra de gotas sob cisalhamento.

No caso da mistura HDPE/PS, há histerese na deformação das gotas de segunda fase. Isso significa que o sinal de turbidez não retorna ao valor inicial quando a pressão é nula, antes do início da descarga. Isso pode ser explicado pela alta elasticidade do polietileno. Assim, é necessário maior tempo para a relaxação das cadeias de polietileno.

Dentre as misturas processadas, a mistura PP/PS apresenta a maior variação do sinal de turbidez em função da variação da pressão de descarga. Por ter a razão de viscosidade mais próxima do valor unitário, é esperado que tenha a maior quebra de gotas de segunda fase. Entretanto, observa-se que a partir da segunda extrusão, que a homogeneidade da mistura permanece praticamente inalterada, indicando não haver mais quebra de gotas.

Entretanto, há ainda a possibilidade de deformação das gotas de segunda fase em função do cisalhamento. Portanto, observa-se que há uma deformação intensa com o aumento da pressão. Ademais, ao contrário da

mistura HDPE/PS, praticamente não há histerese da relaxação das gotas quando a pressão retorna a zero, pelo fato da matriz apresentar baixa viscosidade e baixa elasticidade.

Na mistura PS/HDPE, observa-se um nível de deformação muito inferior ao nível observado na descarga da mistura PP/PS. Como a mistura PS/HDPE possui razão de viscosidade próxima a 4, praticamente não existe possibilidade de quebra de gotas da segunda fase. Entretanto, não elimina a capacidade de deformação destas mesmas gotas.

Analisando a variação de sinal de turbidez em função da pressão, a mistura PP/PS que tem razão de viscosidade próxima de 1 apresentou coeficiente angular média da ordem de -9.10^{-4} , enquanto que a mistura PS/HDPE com razão de viscosidade aproximadamente 4 apresentou um valor do mesmo coeficiente muito menor, da ordem de -2.10^{-4} . Esses valores indicam maior capacidade de deformação em função da pressão à medida que a razão de viscosidade tende a 1. A comparação entre essas duas misturas poliméricas pode ser considerada, visto que as matrizes respectivas, PP e PS, possui praticamente a mesma viscosidade.

A redução de sinal se deve à maior quantidade de luz que consegue atravessar o material. Com o aumento da pressão no cabeçote, aumenta-se a taxa de cisalhamento, e assim o alongamento das gotas de segunda fase. Considerando que ambos os componentes da mistura polimérica são fluidos incompressíveis, o volume de cada gota não se altera com a pressão. Com o alongamento, há a orientação das gotas no sentido paralelo ao fluxo, com a conseqüente redução da área transversal da gota. Assim sendo, reduz-se a secção transversal de espalhamento de luz da partícula, reduzindo a intensidade do espalhamento.

O mesmo comportamento de deformação da segunda fase em função da pressão é também observado com a descarga em degrau de pressão. As Figuras 5. 17 a 5. 19 apresentam o resultado em função da pressão para as misturas multiprocessadas até três vezes.

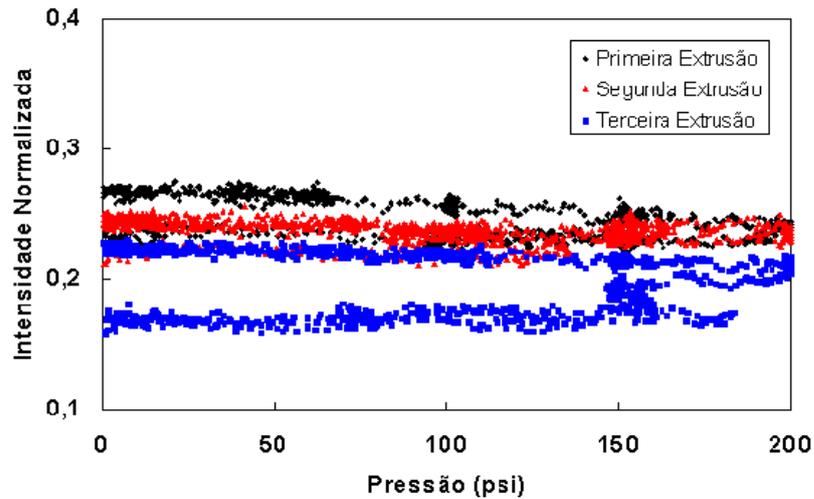


Figura 5. 17. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura HDPE/PS durante descarga em degrau ($p \approx 0,25$).

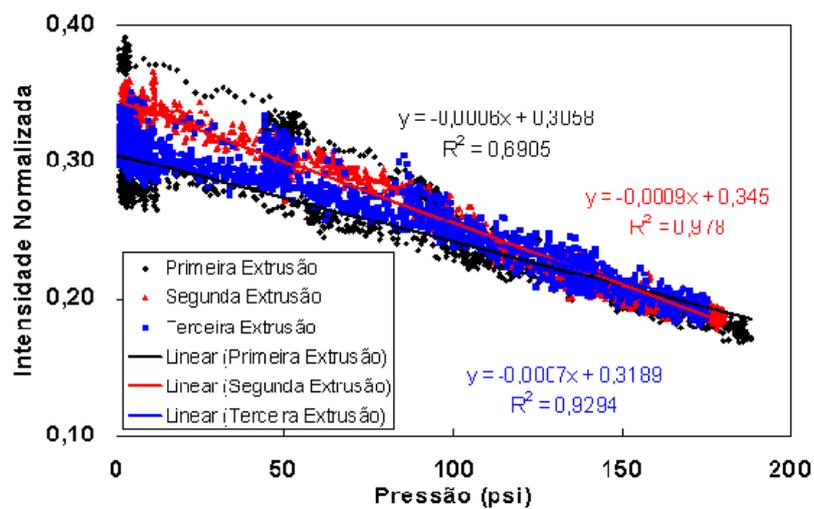


Figura 5. 18. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PP/PS durante descarga em degrau ($p \approx 1,0$).

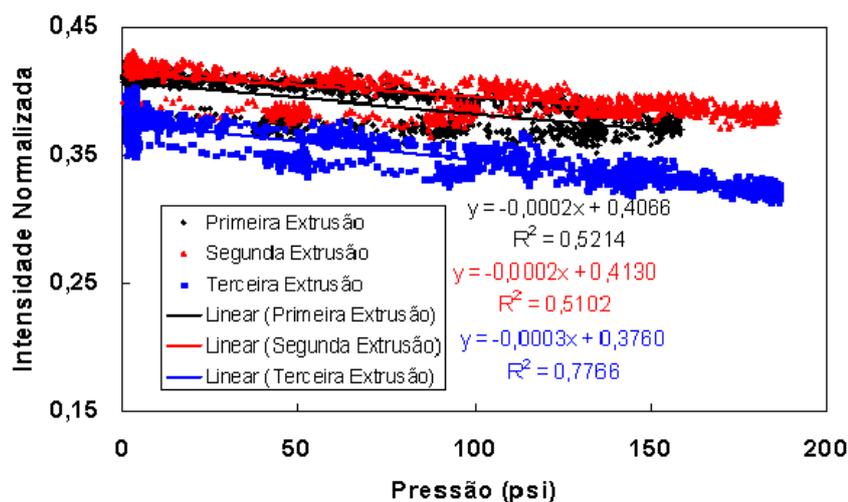


Figura 5. 19. Efeito da pressão de descarga (taxa de cisalhamento) na turbidez gerada pela mistura PS/HDPE durante descarga em degrau ($p \approx 4,0$).

Assim sendo, a mistura PP/PS, por ter a razão de viscosidade mais próxima de 1, apresentou a maior variação do sinal de turbidez com a pressão, verificada pelo coeficiente angular da correlação entre a intensidade normalizada e a pressão, na ordem de $-7,0 \cdot 10^{-4}$. Houve uma variação menor na mistura PS/HDPE com a pressão no cabeçote, verificada pelo coeficiente angular na ordem de $-2,0 \cdot 10^{-4}$. Para a mistura HDPE/PS, não foi possível obter a relação linear da intensidade normalizada em função da pressão devido à histerese da deformação das gotas de segunda fase.

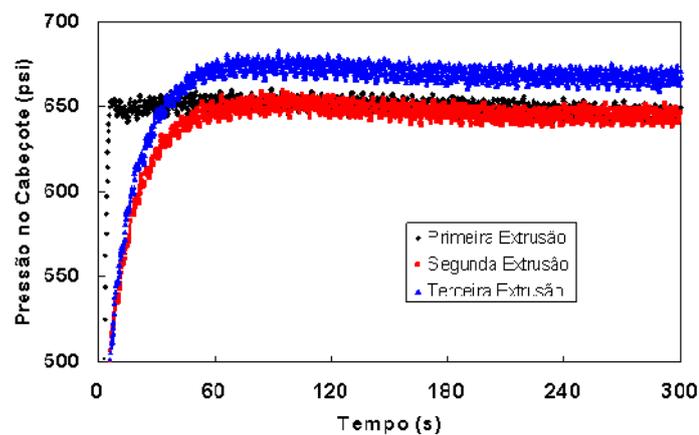
Com esse método, é possível demonstrar a deformação das gotas de segunda fase em função da razão de viscosidades. Entretanto, para que seja possível uma relação quantitativa da deformação das gotas de segunda fase em função do sinal de turbidez, é necessário que as misturas processadas com razões de viscosidade diferentes tenham como componentes os mesmos polímeros. Isso é necessário, pois a intensidade do espalhamento é função da diferença do índice de refração entre matriz/fase dispersa. Além disso, o grau de deformação é função, além da razão de viscosidade e das propriedades elásticas dos componentes da mistura polimérica, também da viscosidade da matriz.

5. 4. Processamento em Sistema Fechado

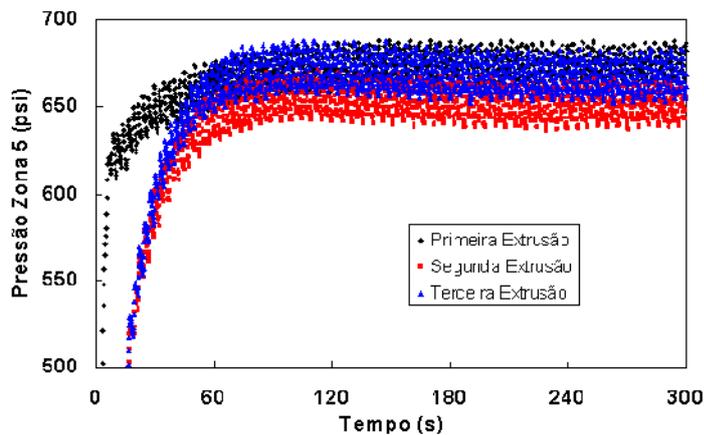
Durante o processamento em sistema fechado mediu-se as alterações termo-mecânicas nas misturas poliméricas fundidas e seu efeito nos parâmetros do processo de extrusão. Para cada modo de processamento, cada mistura polimérica apresentou uma resposta diferente, o que será visto a seguir. Considera-se que as misturas foram processadas com 0,1% de segunda fase, o que significa que para efeitos de degradação, pode se considerar o comportamento dessas misturas como o comportamento das respectivas matrizes puras.

5. 4. 1. Mistura HDPE/ PS

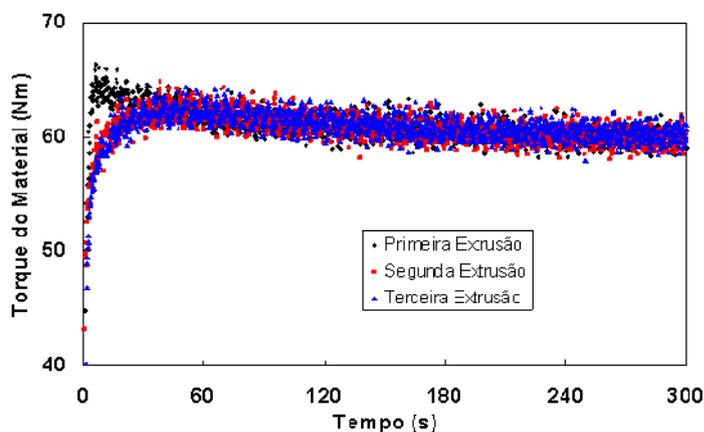
Para a mistura HDPE/PS, no caso do processamento com rotação constante, a rotação utilizada foi muito baixa, devido ao fato da viscosidade da matriz ser muito alta gerando pressões muito altas. Esse fato também foi observado durante o processamento em pressão constante do cabeçote e em processamento em regime de pressão senoidal no cabeçote. A Figura 5. 20 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura HDPE/PS em modo de rotação constante.



(a)



(b)

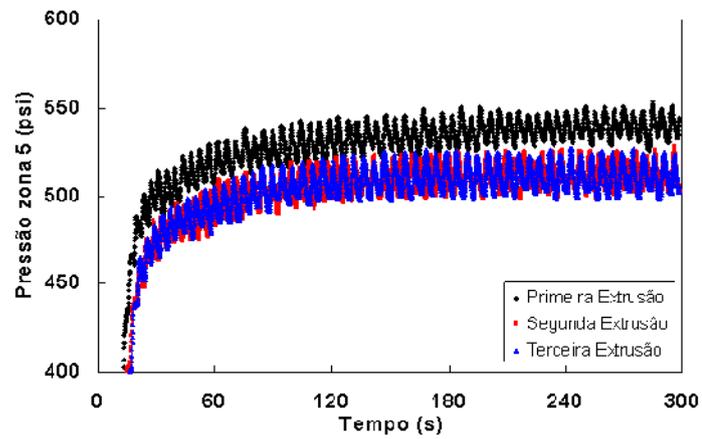


(c)

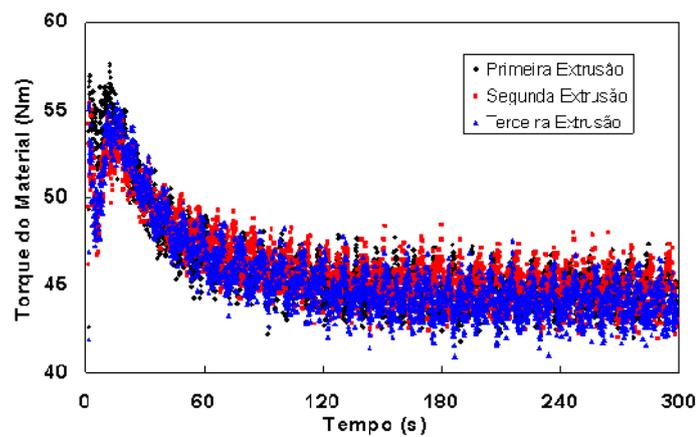
Figura 5. 20. Pressão no cabeçote (a) e na zona 5 da extrusora (b), e torque do material (c) em função do tempo para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de rotação constante.

No que diz respeito ao processamento em rotação constante, a única modificação importante constatada é um leve aumento da pressão no cabeçote para a amostra extrudada uma vez com relação à amostra processada três vezes, indicando aumento da viscosidade do HDPE fundido o que pode indicar um pequeno aumento na massa molar do polietileno, devido à degradação por reticulação. O torque e a pressão na zona 5 permaneceram praticamente inalterados.

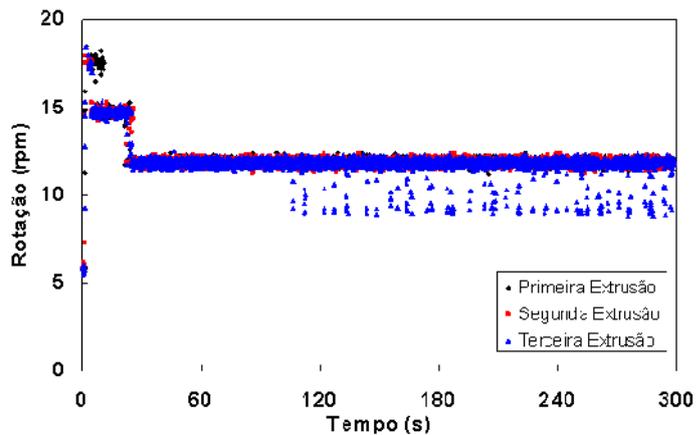
A Figura 5. 21 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura HDPE/PS em modo de pressão constante no cabeçote.



(a)



(b)

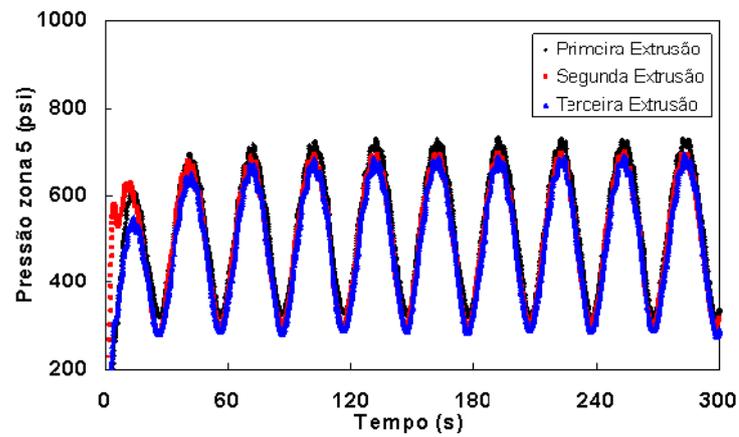


(c)

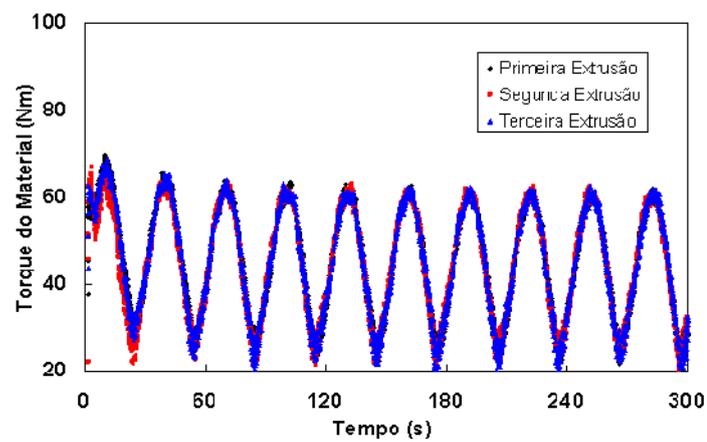
Figura 5. 21. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.

Devido à alta viscosidade do polietileno, a rotação utilizada para manter a pressão dentro do set point teve que ficar muito baixa. Com o tempo, observou-se um pequeno aumento da pressão na zona 5 da extrusora seguida de estabilização, e a rotação não foi alterada. O torque do material também não sofreu alterações significativas tanto com o tempo de processamento quanto com o número de extrusões.

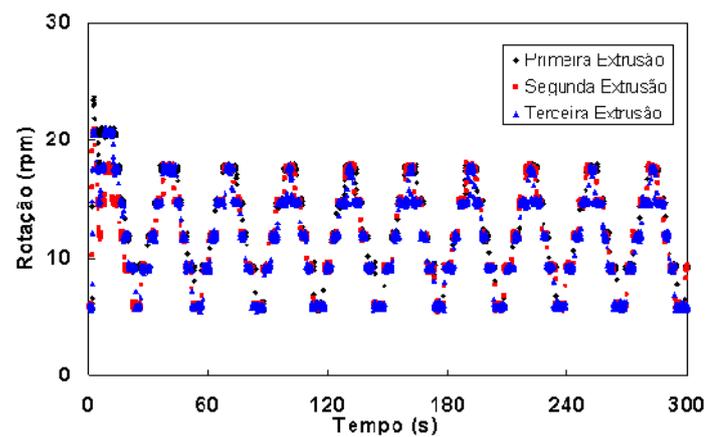
A Figura 5. 22 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura HDPE/PS em modo de pressão oscilatória no cabeçote.



(a)



(b)



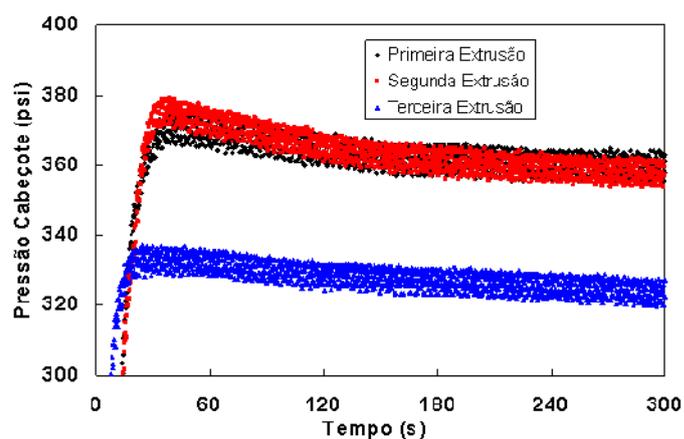
(c)

Figura 5. 22. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura HDPE/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão oscilatória no cabeçote.

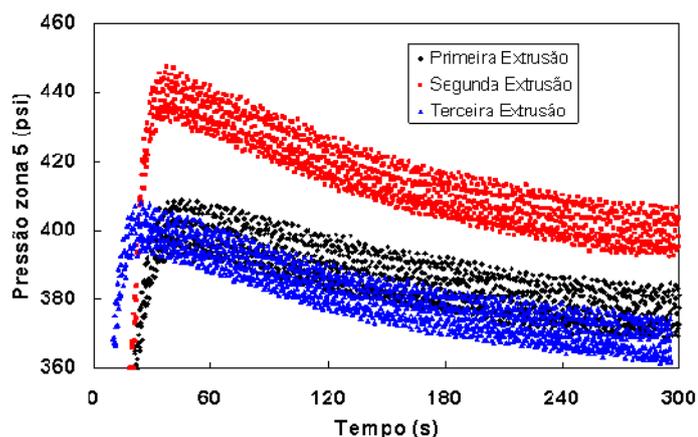
Durante o processamento em sistema fechado, a amplitude da rotação para manter a pressão do cabeçote dentro da faixa de controle foi muito baixa, por causa da alta viscosidade da matriz de polietileno. Ademais, observa-se que os parâmetros medidos não foram alterados durante o processamento em sistema fechado. Isso se deve à alta viscosidade do polietileno, que faz com que a rotação necessária para se atingir o valor de referência de pressão no cabeçote seja extremamente baixa. Esse fato ocorreu independentemente do modo de processamento utilizado e do número de extrusões. Os resultados obtidos com essa mistura mostram que há limitações para utilização de processamento em sistema fechado na extrusora, visto que a pressão no cabeçote é dependente da rotação da rosca e, com alta viscosidade do fundido, a rotação de rosca para manter a pressão no ponto de referência é muito baixa.

5. 4. 2. Mistura PP/PS

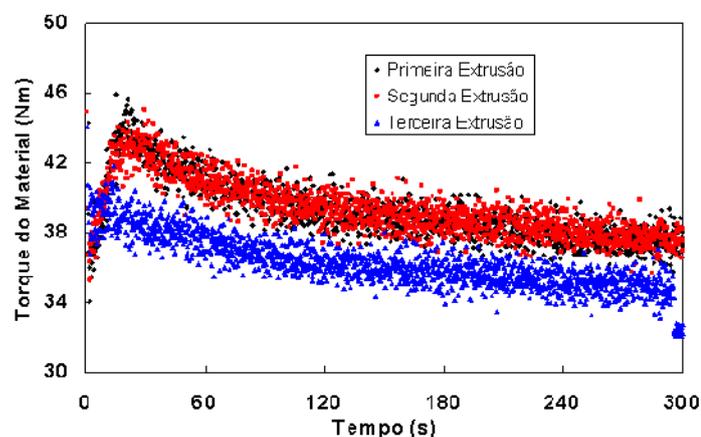
A Figura 5. 23 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PP/PS em modo de rotação constante.



(a)



(b)

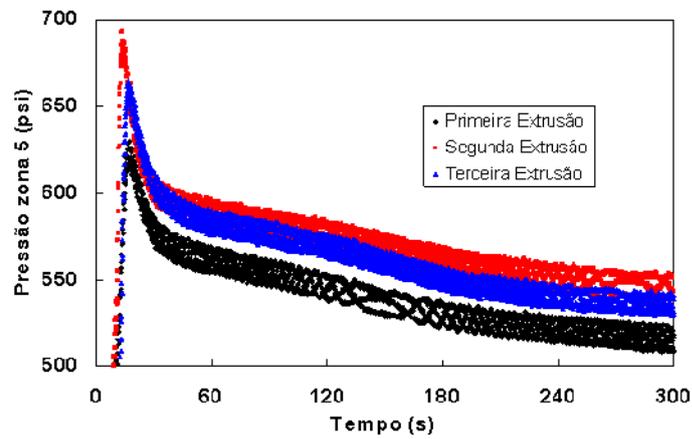


(c)

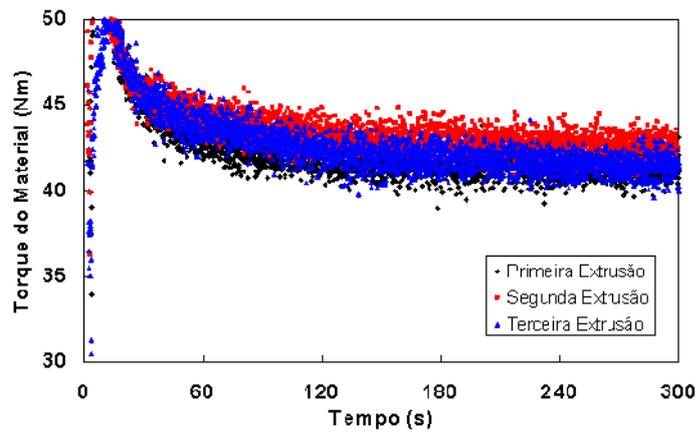
Figura 5. 23. Pressão no cabeçote (a), na zona 5 da extrusora (b) e torque do material para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em função do tempo em modo de rotação constante.

Observa-se que, durante o processamento em rotação constante, houve alteração nas medidas de torque do material e grande modificação da pressão no cabeçote entre as amostras da primeira e as da terceira extrusão. Observa-se também uma ligeira queda nas três medidas, pressões no cabeçote e na zona 5 e torque do material, em função do tempo para todas as medições, comparando-se com o tempo inicial do processamento em sistema fechado. As quedas nos valores do torque do material e da pressão no cabeçote indicam queda na viscosidade do fundido causada pela degradação termo-mecânica da matriz de polipropileno por cisão de cadeia.

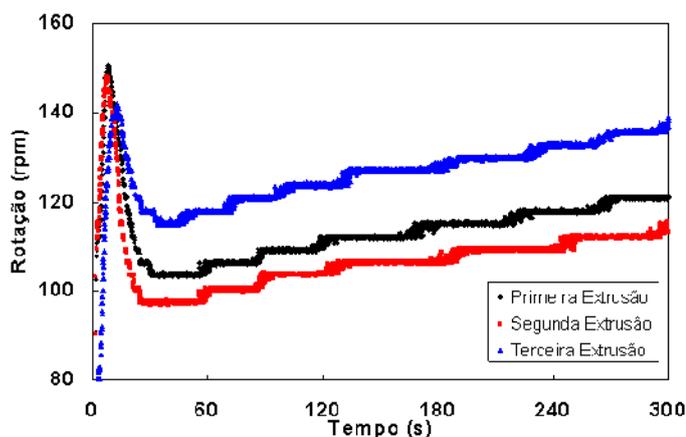
A Figura 5. 24 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PP/PS em modo de pressão constante no cabeçote.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 24. Pressão na zona 5 da extrusora (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.

Durante o processamento em sistema fechado, observa-se a redução da pressão na zona 5 da extrusora, além do aumento da rotação necessária para manter a pressão no cabeçote constante. O torque do material sofre pequena queda no valor absoluto. Quanto ao número de extrusões, há um aumento de aproximadamente 20 rpm na rotação da rosca da amostra extrudada uma vez para a amostra extrudada três vezes.

Como o torque do material permaneceu quase inalterado, de acordo com a equação 3.6, que calcula de forma aproximada o valor da viscosidade em função do torque, e a geometria da rosca foi a mesma para todos os processamentos, esses resultados indicam redução da viscosidade em função da cisão de cadeias do polipropileno em função da degradação termo-mecânica gerada durante a extrusão e o processamento em sistema fechado.

Com os resultados obtidos, foi necessário construir gráficos da pressão na zona 5 de aquecimento e do torque do material em função da rotação em função do processamento. A Figura 5. 25 mostra os gráficos obtidos.

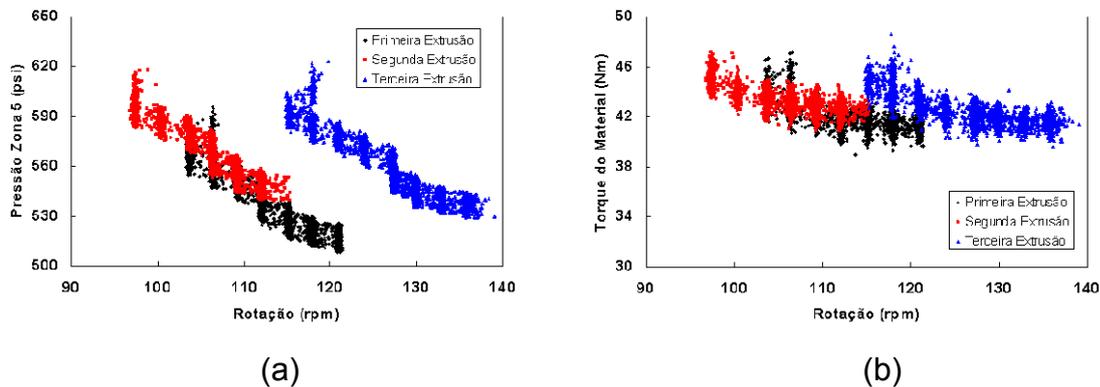
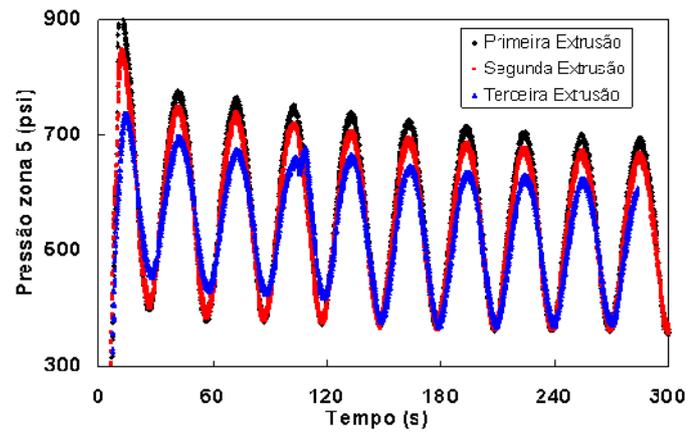


Figura 5. 25. Pressão na zona 5 da extrusora (a) e torque do material (b) para a mistura PP/PS em função da rotação obtida em processamento em modo de pressão constante no cabeçote.

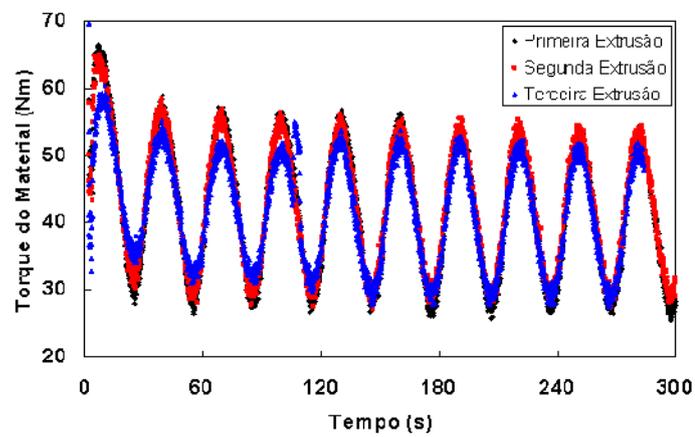
Durante cada processamento em sistema fechado, observa-se uma queda da pressão na zona 5 da extrusora com o aumento da rotação em cada amostra processada. Além disso, há um deslocamento dos pontos medidos para rotações maiores, indicando redução da viscosidade por dois motivos: em função do aumento da taxa de cisalhamento e principalmente em função da cisão de cadeia do polipropileno que leva à redução de sua massa molar.

Observa-se que a redução do torque do material em função da rotação é muito pequena em uma mesma amostra processada. Entretanto, da amostra obtida após a primeira para a amostra obtida após a terceira extrusão, há um deslocamento de aproximadamente 20 rpm, indicando para um mesmo torque de material, é necessária uma rotação maior, indicando queda na viscosidade pelos motivos apresentados anteriormente.

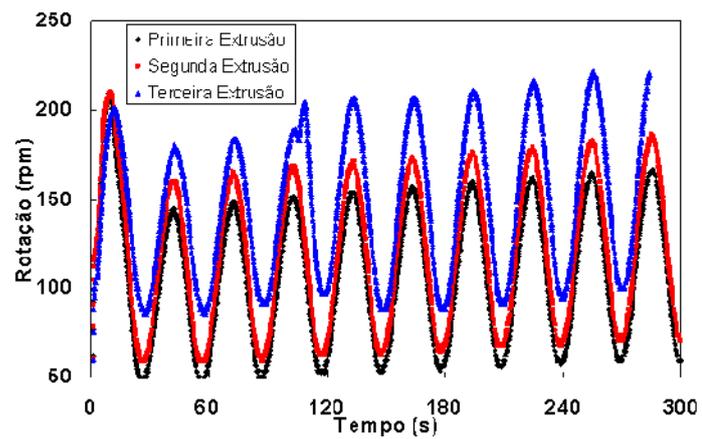
A Figura 5. 26 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PP/PS em modo de pressão oscilatória no cabeçote.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 26. Pressão na zona 5 da extrusora (a), torque do material (b) e rotação em função do tempo para a mistura PP/PS durante processamento em sistema fechado em modo de pressão oscilatória no cabeçote.

Durante o processamento em modo de pressão oscilatória no cabeçote, observa-se que a cada ciclo de compressão e relaxação há uma redução da pressão na zona 5 da extrusora, além do aumento da rotação para manter a pressão no cabeçote dentro do ciclo programado durante o tempo de processamento. O torque do material permanece quase inalterado. Entretanto, com o aumento da rotação, a relação torque/rotação diminui devido ao aumento da rotação, indicando redução da viscosidade devido à redução da massa molar do polipropileno.

Observa-se redução significativa da pressão na zona 5 e pequena redução do torque do material com o aumento do número de extrusões às quais a mistura polimérica foi submetida, indicando redução da viscosidade da mistura polimérica à medida em que é reprocessada. Isso se deve à cisão de cadeias gerada pela degradação termo-mecânica durante o processamento.

A partir dos resultados obtidos, foram elaborados gráficos de resposta da pressão na zona 5 e do torque do material em função da rotação durante o processamento em modo de pressão oscilatória no cabeçote. A Figura 5. 27 mostra a pressão na zona 5 da extrusora e o torque do material em função da rotação da rosca.

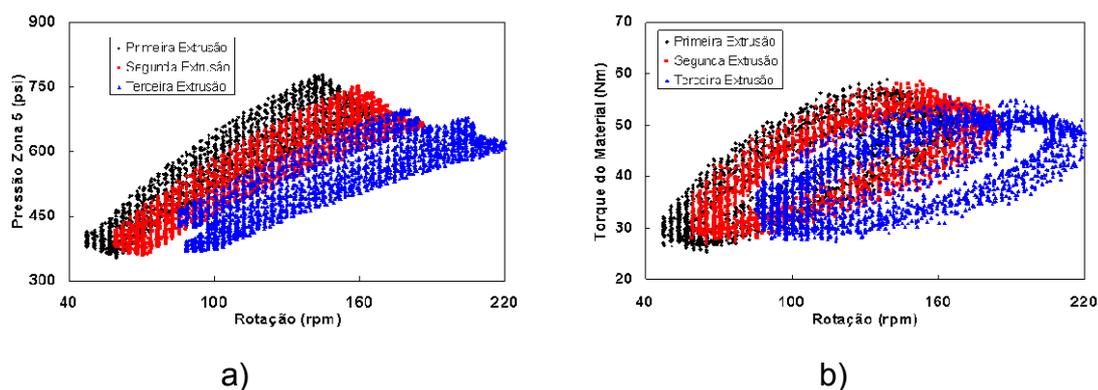


Figura 5. 27. Pressão na zona 5 da extrusora (a) e torque do material (b) para a mistura PP/PS em função da rotação obtida em processamento em modo de pressão oscilatória no cabeçote.

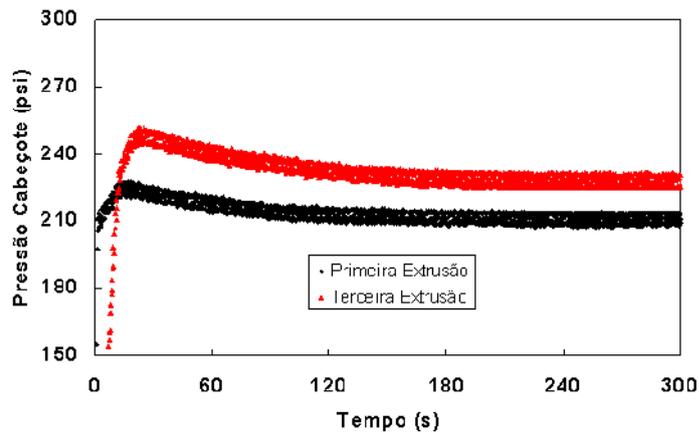
Como o processamento neste caso é determinado por uma rotação tal que produza uma pressão no cabeçote oscilatória o mesmo acontece para a

pressão lida na zona 5. Um aumento da rotação implica em um aumento na pressão. Com a aplicação de ciclos sucessivos tem-se a degradação da matriz de PP por cisão de cadeia, o que reduz a viscosidade do fundido exigindo uma rotação maior para atingir a mesma pressão. Isto se revela com o deslocamento dos pontos para rotações maiores. O mesmo acontece quando se analisa a mistura já multiprocessada, misturas obtidas com um maior número de extrusões exigem uma rotação maior para atingir o mesmo nível de pressão.

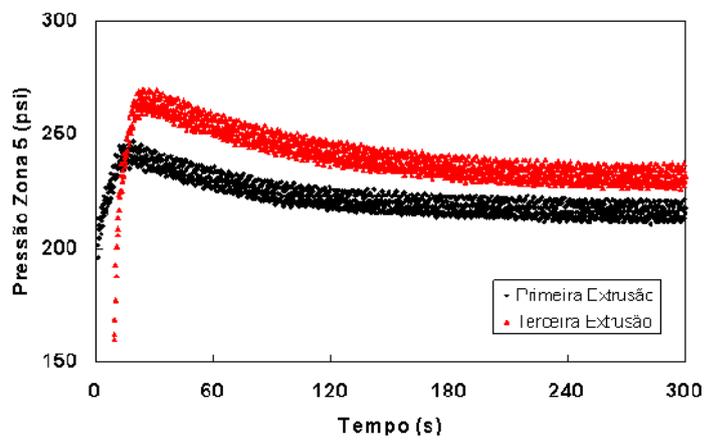
Por outro lado quando se analisa o valor do torque observa-se a formação de uma elipse, ou seja, uma histerese. Durante o processamento no modo de pressão oscilatória no cabeçote, a mistura polimérica fundida é submetida a ciclos de compressão e descompressão, impondo as cadeias a ciclos de deformação/relaxação. Se o tempo de relaxação das cadeias for maior que o ciclo de solicitação compressão/descompressão tem-se uma histerese. Uma observação mais atenta mostra que a elipse da histerese torque/rotação de misturas multiprocessadas se desloca no sentido de rotações maiores. Novamente a degradação termo-mecânica via cisão de cadeias provocada pelo processamento reduz a viscosidade do fundido exigindo uma maior rotação para atingir o mesmo nível de torque.

5. 4. 3. Mistura PS/HDPE

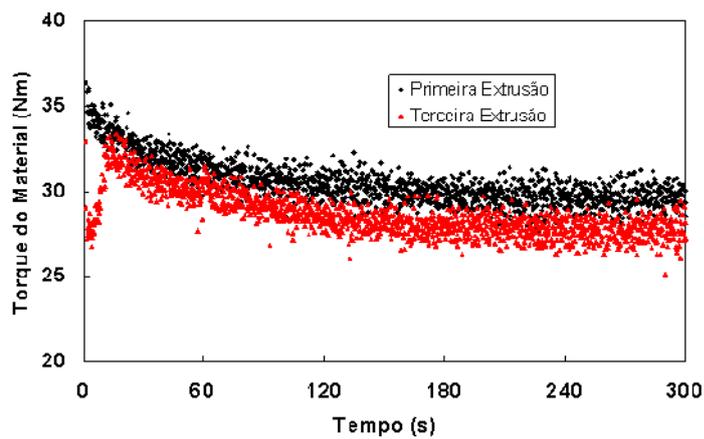
A Figura 5. 28 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PS/HDPE em modo de rotação constante.



(a)



(b)

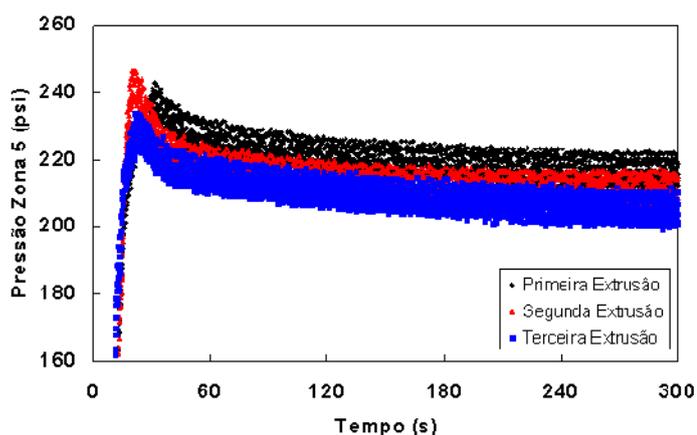


(c)

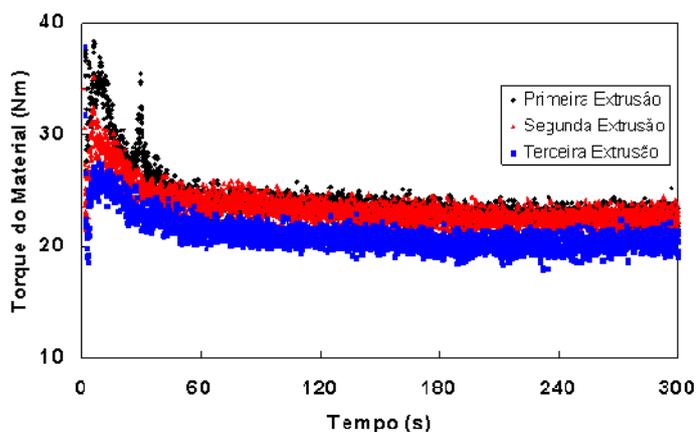
Figura 5. 28. Pressão no Cabeçote (a), na zona 5 da extrusora (b) e torque do material (c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de rotação constante.

Pode-se observar que com o tempo de processamento a rotação constante, há uma queda da pressão tanto no cabeçote quanto na zona 5 de aquecimento da extrusora. Quanto ao número de extrusões, devido à possível maior compactação do fundido, a pressão medida em ambos os pontos foi maior na amostra reprocessada três vezes. No que diz respeito ao torque do material, há uma queda tanto em função do tempo quanto do número de extrusões. Essa queda, além da queda da pressão em função do tempo de processamento em extrusora fechada indica queda na viscosidade em função da cisão de cadeias do poliestireno.

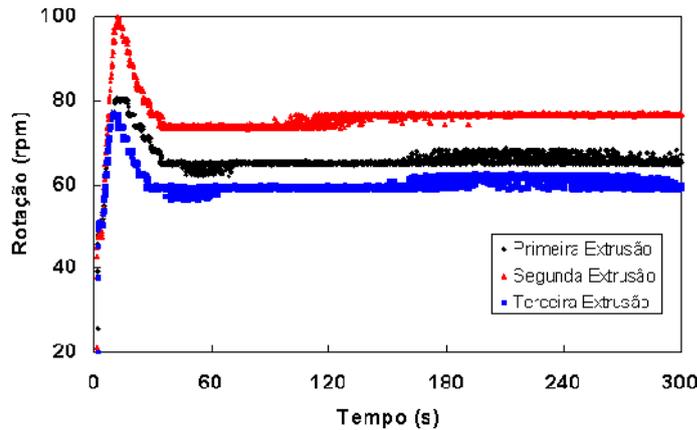
A Figura 5. 29 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PS/HDPE em modo de pressão constante no cabeçote.



(a)



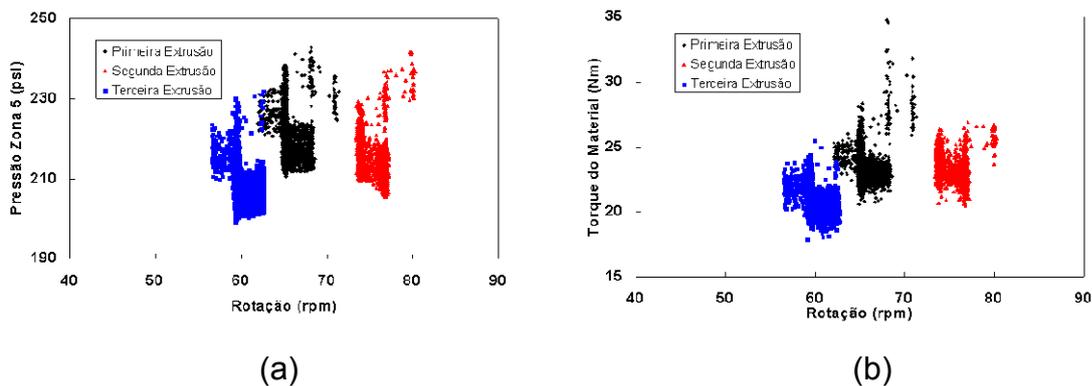
(b)



(c)

Figura 5. 29. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote constante.

Observa-se que há redução da pressão da zona 5 da extrusora com o tempo de processamento em sistema fechado, além da redução do torque do material e do aumento da rotação. Entretanto, para uma melhor comparação foram elaborados gráficos de pressão na zona 5 e do torque do material em função da rotação. A Figura 5. 30 apresenta estes resultados.



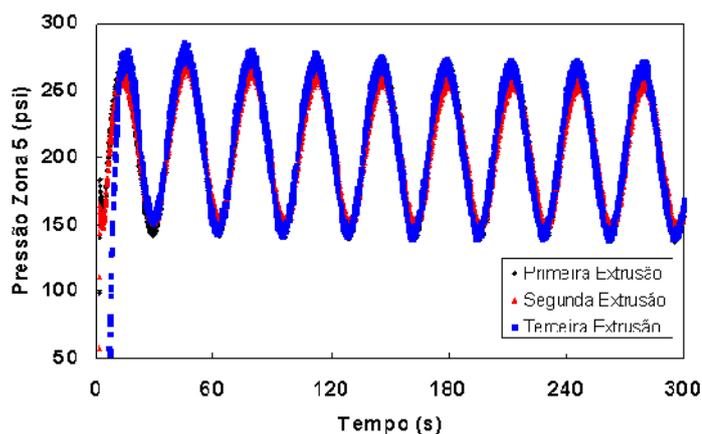
(a)

(b)

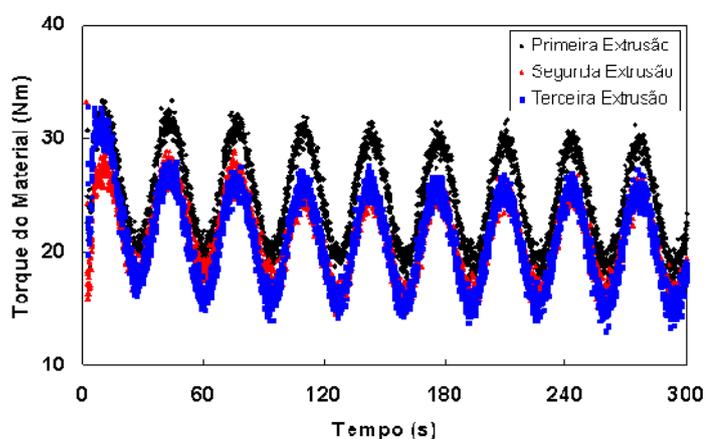
Figura 5. 30. Pressão na zona 5 (a) e torque do material (b) em função da rotação para a mistura PS/HDPE em modo de processamento em pressão no cabeçote constante.

No modo de processamento em pressão constante, observa-se a redução da pressão na zona 5 da extrusora e do torque do material da primeira para a segunda extrusão, além do deslocamento para rotações maiores, indicando redução na viscosidade devido à cisão de cadeia do poliestireno. Em relação à terceira extrusão, apesar de haver menor faixa de rotação em relação à primeira extrusão, os valores de torque do material e de pressão na zona 5 da extrusora foram menores, também indicando redução da viscosidade do fundido.

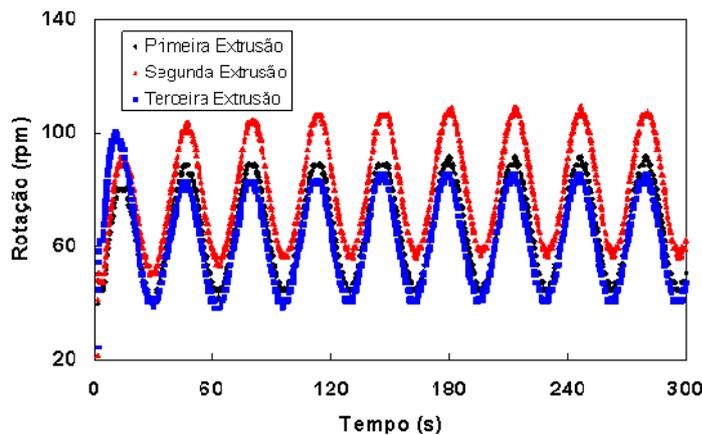
A Figura 5. 31 mostra as alterações de material e das condições de operação em função do modo de processamento da mistura PS/HDPE em modo de pressão no cabeçote oscilatória.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. 31. Pressão na zona 5 (a), torque do material (b) e rotação (c) para a mistura PS/HDPE durante processamento em sistema fechado em modo de pressão no cabeçote oscilatória.

Observa-se uma pequena redução da pressão na zona 5 da extrusora com o tempo de processamento para todas as amostras, indicando cisão de cadeias do poliestireno. O torque do material teve uma importante redução da amostra da primeira extrusão para a segunda extrusão. Isso se deve à redução da viscosidade causada pela degradação termo-mecânica que leva à redução de massa molar do poliestireno.

A utilização do modo de processamento em pressão oscilatória no cabeçote teve como objetivo forçar o fluxo longitudinal do fundido ao longo da extrusora (para frente e para trás). Considerando que exista compressibilidade do fluido sob pressão, a variação de pressão cíclica permite a transferência do material fundido entre elementos da rosca adjacentes através de ciclos de compressão/relaxação do fundido, além do aumento cíclico de cisalhamento sobre o material, como demonstrado em Wang et al [74]. Tal fato não é esperado quando se opera a extrusora com a pressão no cabeçote constante.

Com os dados obtidos, foi possível construir gráficos de pressão na zona 5 e do torque do material em função da rotação. A Figura 5. 32 apresenta o resultado para a mistura PS/HDPE.

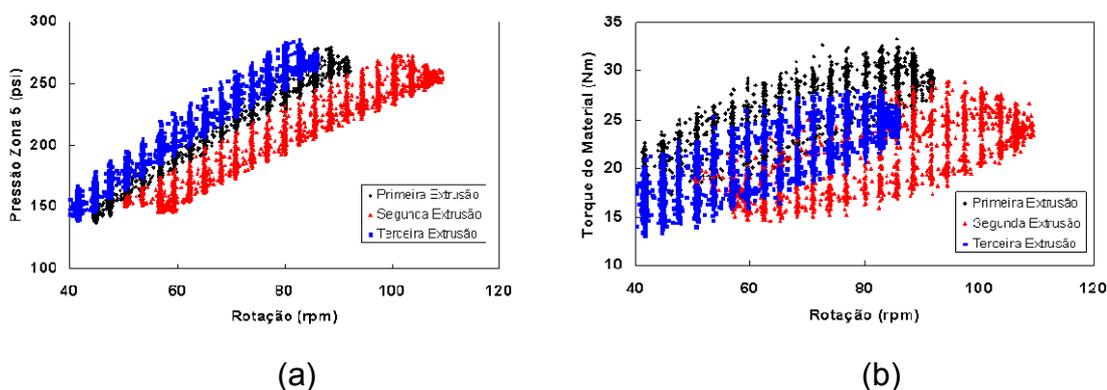


Figura 5. 32. Pressão na zona (5) e torque do material (b) em função da rotação durante processamento em modo de pressão no cabeçote oscilatória da mistura polimérica PS/HDPE.

No caso da mistura PS /HDPE, no modo de processamento em pressão oscilatória, houve redução do torque do material tanto da primeira para a segunda extrusão quanto da primeira para a terceira extrusão, ou seja, mais uma medida indicando redução da viscosidade devido à cisão de cadeia do poliestireno causada pela degradação termo-mecânica.

Da mesma forma que na mistura PP/PS, também houve histerese na variação do torque do material com a rotação. Espera-se que a relação do torque do material seja linear com a rotação sem degradação, com valor nulo de torque do material quando não há rotação. Com o tempo de relaxação das cadeias maior que o ciclo de solicitação compressão/descompressão tem-se a geração de uma histerese. Uma observação mais atenta mostra que a elipse da histerese torque/rotação de misturas multiprocessadas se desloca no sentido de rotações maiores. Da mesma forma que na mistura PP/PS, a degradação termo-mecânica via cisão de cadeias provocada pelo processamento reduz a viscosidade do fundido exigindo uma maior rotação para atingir o mesmo nível de torque.

5. 5. Descarga após processamento em sistema fechado

A fluidez do material foi caracterizada pós o processamento. Esta foi obtida coletando-se o material extrudado durante a descarga a pressão no

cabeçote constante, em intervalos de tempo fixo de 20 s. As Tabelas com os valores médios de fluidez das misturas reprocessadas estão apresentadas em Apêndice C. A partir desses valores foram construídos gráficos de fluidez em função do número de extrusões e do modo de processamento em sistema fechado utilizado para cada uma das misturas poliméricas analisadas.

A mistura HDPE/PS apresenta uma redução da fluidez com o número de extrusões, indicando aumento da viscosidade ocasionada pela degradação termo-mecânica do PE que é via reticulação das cadeias. Esse comportamento pode ser visto na Figura 5. 33.

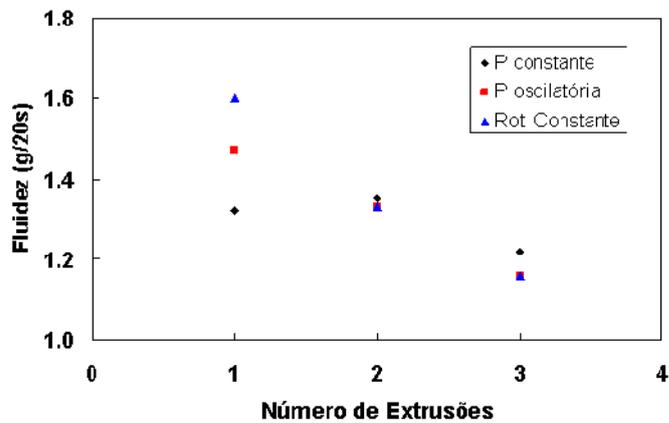


Figura 5. 33. Fluidez da mistura HDPE/PS em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento.

No caso da mistura PP/PS, houve aumento da fluidez com o número de extrusões, indicando redução da viscosidade devido à cisão de cadeia gerada pela degradação termo-mecânica durante o processamento. Esse aumento da fluidez ocorreu independentemente do modo de processamento utilizado. A Figura 5. 34 apresenta a variação da fluidez em função do modo de processamento utilizado e do número de extrusões.

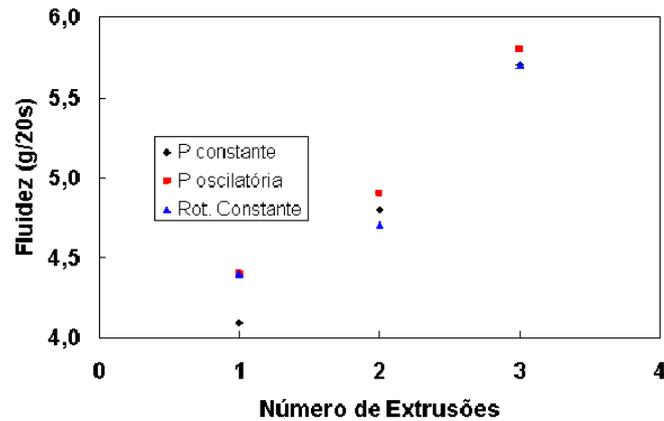


Figura 5. 34. Fluidez (g/20s) da mistura PP/PS em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento em sistema fechado.

Enquanto isso, na mistura PS/HPDE, houve um pequeno aumento da fluidez com o número de extrusões, independentemente do modo de processamento utilizado. Esse aumento foi menos intenso que na mistura PP/PS. Dois fatores devem ser considerados: menor sensibilidade do poliestireno à degradação termo-mecânica que o polipropileno [108], além do processamento nos modos de pressão constante e oscilatória no cabeçote para o poliestireno com valores de pressão menores, devido à menor viscosidade da mistura. Os dados obtidos em função do número de extrusões e do modo de processamento utilizado estão apresentados na Figura 5. 35.

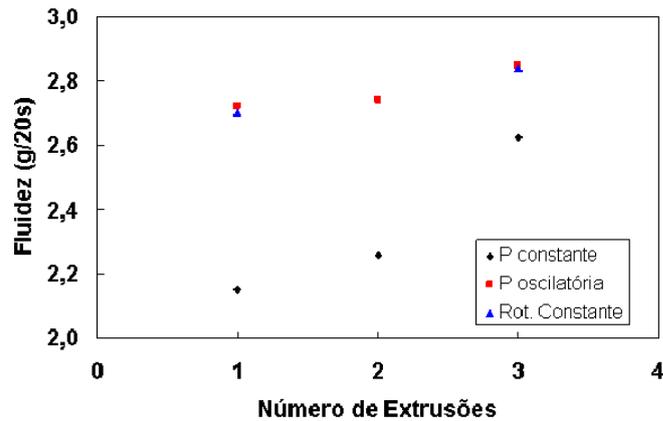


Figura 5. 35. Fluidez da mistura PS/HDPE em função do número de extrusões e do modo de processamento em extrusora fechada em descarga após processamento em sistema fechado.

Um importante fato ao se caracterizar a fluidez do polímero diretamente na saída da extrusora é a não necessidade de um novo aquecimento após o processamento evitando assim degradar ainda mais o material. Assim sendo, pode-se medir a fluidez sem submeter o polímero fundido a uma degradação ainda maior, tornando a medida mais fiel à realidade de seu histórico de processamento.

5. 6. Caracterização Off-line por Reometria

Para uma comparação do comportamento entre os ensaios de degradação realizados na extrusora e uma caracterização off-line, foi utilizada a reometria em regime permanente de cisalhamento a baixas taxas. Com quase todos os polímeros lineares, a viscosidade a taxa de cisalhamento zero, η_0 , pode ser relacionada à massa molar ponderal média. A Figura 5. 36 mostra a variação da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento em função do número de extrusões para a mistura PP/PS.

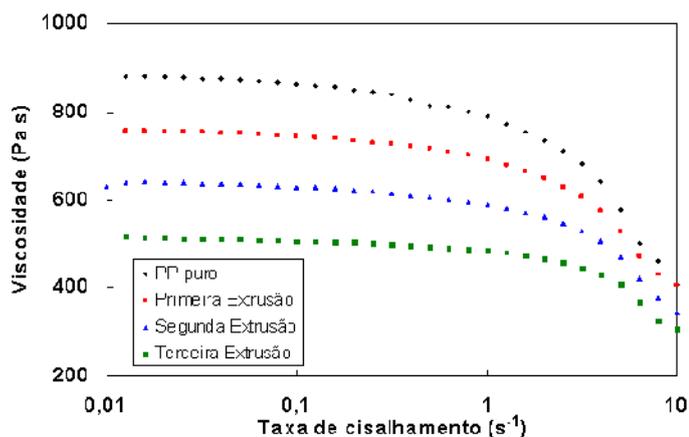


Figura 5. 36. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura PP/PS.

Observa-se que, no caso da mistura PP/PS, houve redução da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento com o número de extrusões. Essa medida indica cisão de cadeia devido à degradação termo-mecânica gerada no reprocessamento. A redução total da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento foi de aproximadamente 40%.

À medida que se aumenta a taxa de cisalhamento, devido ao efeito pseudoplástico dos polímeros, há uma redução da viscosidade e, para maiores taxas de cisalhamento, os valores de viscosidade das amostras tendem à convergência, pois nessa região a viscosidade passa a ser menos dependente da massa molar e portanto do número de extrusões.

Na comparação entre o processamento fechado das amostras na extrusora e a reometria em baixas taxas de cisalhamento, na mistura PP/PS, o modo de processamento que teve maior equivalência de comportamento foi o modo senoidal de processamento. Embora não seja possível quantificar a viscosidade durante o processamento em sistema fechado na extrusora, independentemente do modo de processamento, é possível observar o mesmo comportamento de queda de viscosidade dessa mistura em função do número de extrusões devido à cisão de cadeia durante a extrusão gerada pela degradação termo-mecânica.

A Figura 5. 37 apresenta a variação da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento da mistura HDPE/PS em função do número de extrusões. Observa-se que na primeira extrusão há um aumento da viscosidade a baixas

taxas de cisalhamento da ordem de aproximadamente 20% em relação ao polímero puro, o que também pode ser observado comparando-se as demais extrusões em relação ao HDPE puro, porém em menor intensidade. Isso é resultado da ramificação das cadeias do polietileno devido à degradação termo-mecânica durante a extrusão. O aumento total da viscosidade do polímero puro para a mistura duas vezes extrudada foi de quase 40%.

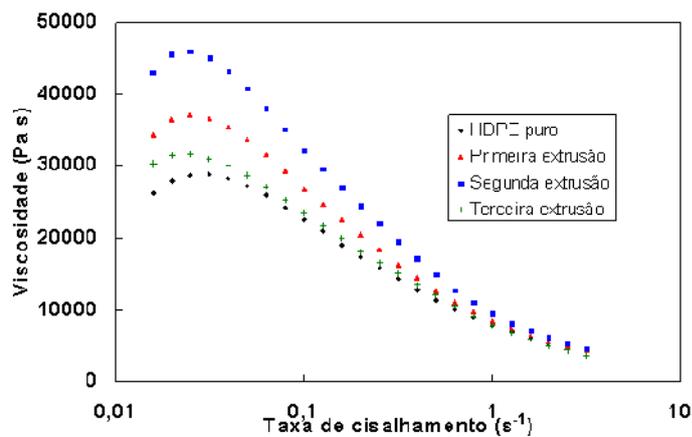


Figura 5. 37. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura HDPE/PS.

A Figura 5. 38 apresenta a variação da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento da mistura PS/HDPE em função do número de extrusões.

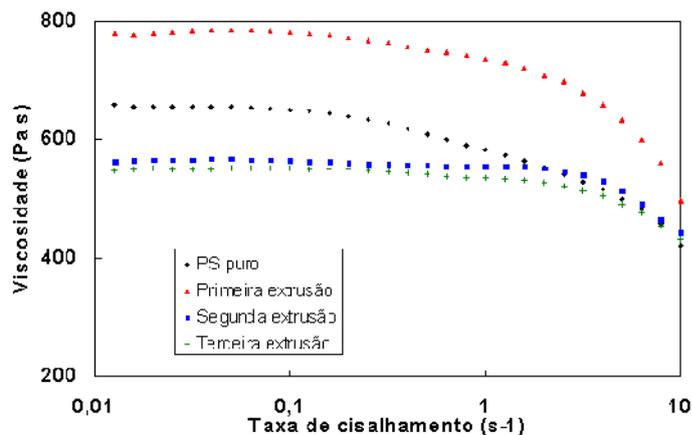


Figura 5. 38. Viscosidade a baixas taxas de cisalhamento da mistura PS/HDPE.

Devido à mistura do polietileno, que possui viscosidade muito alta em relação ao poliestireno, houve um aumento da viscosidade da mistura PS/HDPE a baixas taxas de cisalhamento após a primeira extrusão em relação ao poliestireno puro. Outro motivo que pode explicar esse aumento é a heterogeneidade da concentração das misturas extrudadas uma vez, independentemente da mistura polimérica. É possível que para esta análise, pode ter sido recolhida amostra com maior concentração de polietileno, e assim a amostra recolhida pode possuir maior viscosidade se comparada à do poliestireno puro.

Entretanto, já na segunda extrusão, houve uma redução de aproximadamente 25% na viscosidade da mistura que foi extrudada duas vezes em relação à que foi extrudada uma vez, devido à cisão de cadeias do poliestireno, que também esteja presente na primeira extrusão, não foi detectada na reometria. Da segunda para a terceira extrusão, a redução da viscosidade foi de apenas 2,0%, extremamente baixa.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um método de caracterização do processamento de polímeros que utiliza a própria extrusora como um reômetro. Isso foi possível devido ao desenvolvimento de um software que permitiu uma flexibilidade de modos de processamento, de acordo com as condições de processamento utilizadas. Além disso, com o acoplamento de uma válvula de fechamento após a matriz, foi possível analisar, em tempo real, a dispersão e deformação de gotas de segunda fase, além da degradação de três misturas poliméricas durante processamento em sistema fechado.

Com o software desenvolvido foi possível, não somente demonstrar em tempo real a deformação das gotas de segunda fase das misturas poliméricas processadas, como a reversibilidade da deformação ou possível histerese dessa deformação. O procedimento desenvolvido de descarga de fundido possibilita a quantificação da deformação de gotas de fase dispersa em função da pressão no cabeçote e da razão de viscosidades. Com o aumento da pressão o sinal de turbidez diminui enquanto que com a redução o sinal de turbidez aumenta, indicando alongamento das gotas de segunda fase. A mistura com razão de viscosidade mais próxima de 1 apresentou maior variação do sinal de turbidez com a pressão, indicando maior grau de deformação das gotas de segunda fase. Além da razão de viscosidades, é fundamental considerar o efeito da viscosidade da fase matriz. A elasticidade também é fundamental para a análise da deformação. No caso de matriz muito elástica e muito viscosa, houve formação de histerese, devido à maior dificuldade de relaxação das cadeias.

Entretanto, para haver a quantificação rigorosa do diâmetro de partícula em função da razão de viscosidade via detector óptico, é necessário utilizar como matriz um único polímero com uma única massa molar e um único polímero como fase dispersa, com massas molares médias diferentes, o que leva a viscosidades diferentes e, portanto com as razões de viscosidades diferentes. Isso se deve ao fato de que as propriedades ópticas variarem de um de polímero fundido para outro.

Ademais, podem ser observadas as modificações ocorridas no polímero fundido durante o processamento em sistema fechado. Outra característica importante é a flexibilidade dos modos de processamento aplicados. Assim sendo, podem ser realizadas medidas de degradação operando a extrusora como um misturador interno, com a vantagem de flexibilidade de configuração das roscas, e com controlador de pressão, pode-se variar o modo de processamento a ser aplicado. No caso da mistura PP/PS, principalmente no modo de processamento de pressão oscilatória no cabeçote, as modificações medidas são muito evidentes em função do tempo de processamento e do número de extrusões às quais as amostras foram submetidas. No caso da mistura PS/HDPE, também houve variação, embora em menor intensidade, dos parâmetros de processo e do material. É importante salientar que como as misturas utilizadas no processamento foram extremamente diluídas, considera-se a degradação da matriz. Para a mistura HDPE/PS, os parâmetros praticamente não foram alterados, devido à alta viscosidade da matriz. A alta viscosidade do fundido é uma limitação para o procedimento desenvolvido neste trabalho.

Foi desenvolvido um método de caracterização da fluidez do fundido, que foi aplicado logo após o processamento em sistema fechado. Essa descarga foi realizada com controle de pressão no cabeçote. Com esse método, foi possível mostrar a redução de fluidez da mistura HDPE/PS devido à ramificação das cadeias de polietileno, e do aumento de fluidez das misturas PP/PS e PS/HDPE, devido à cisão das cadeias de polipropileno e poliestireno, respectivamente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Inserção de tubo de reciclo para fluxo de material durante processamento na extrusora em sistema fechado;
- Avaliar o comportamento de materiais poliméricos puros, outras misturas, compósitos e nanocompósitos, além de processamento reativo e polimerização durante processamento em sistema fechado.
- Desenvolvimento de uma nova matriz tipo fenda que comporte um número maior de janelas transparentes, entrada para medidores de pressão e temperatura. Tal arranjo permitiria a caracterização simultânea e em tempo real de propriedades ópticas (turbidez, birrefringência, etc) e reológicas (tensão e taxa de cisalhamento) do fundido.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TADMOR, Z., GOGOS, C. G., **Principles of Polymer Processing**, 2nd edition, Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 2006.
2. DREIBLATT, A., EISE, K., **Intermeshing Corotating Twin-Screw Extruders**, in **Mixing in Polymer Processing**, New York, Marcel Dekker Inc., 1991
3. ANDERSEN, P. G., **The Werner and Pfleiderer Twin-Screw Corotating Extruder System**, in **Plastics Compounding: Equipment and Processing**, Munich, Hanser Publishers, 1998.
4. CHUNG, C. I., **Extrusion of Polymers: Theory and Practice**, Munich, Hanser Publishers, 2000.
5. WHITE, J. L., **Modular Co-rotating Twin Screw Extruders**, in **Polymer Mixing: Technology and Engineering**, Munich, Hanser Publishers, 2001.
6. BABETTO, A.C., CANEVAROLO, S.V., Efeito do Tipo de Elemento de Rosca na Degradação do Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, 90 – 99, 2000.
7. AMBRÓSIO, J.D., **Análise da Influência das Condições de Processamento sobre as Características da Blenda PBT/ABS preparada por Extrusão em Rosca Dupla**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2007.
8. CANEVAROLO, S. V., **Ciência dos Polímeros**, 2^a edição, São Paulo, Editora Artliber LTDA, 2006.

9. KELEN, T. **Polymer Degradation**. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
10. RAUWENDAAL C., **Polymer Extrusion**, 4th edition, Munich, Hanser Publishers, 2001.
11. TAGER, A., **Physical Chemistry of Polymers**, Moscou, MIR Publishers, 1978.
12. DE PAOLI, M-A., **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2^a versão online, Chemkeys, 2008. Disponível em <http://chemkeys.com/br/2008/07/13/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros/>. Acesso em julho de 2009.
13. GUGUMUS, F., **Antioxidants**, in **Plastics Additives Handbook**, 3rd edition, Munich, Hanser Publishers, 1990.
14. MOSS, S., ZWEIFEL, H. Degradation and Stabilization of High Density Polyethylene during Multiple Extrusions, **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, 217 - 245, 1989.
15. PINHEIRO, L. A., CHINELATTO, M. A., CANEVAROLO, S. V., The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene thermo-mechanical degradation, **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, 445 – 453, 2004.
16. KEALY, T., Rheological Analysis of the Degradation of HDPE During Consecutive Processing Steps and for Different Processing Conditions, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, 639 – 648, 2009.

17. GENSLER, R., PLUMMER, C. J. G., KAUSCH, H. -H., KRAMER, E., PAUQUET, J. -R., ZWEIFEL, F. Thermo-oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene at High Temperatures: phenolic antioxidants versus HAS, **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, 195 - 208, 2000.
18. GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V. A., NEIRA-VELÁSQUEZ, G., ÁNGULO-SNACHEZ, J. L., Polypropylene chain scission and molecular weight changes in multiple extrusions, **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, 33-42, 1998.
19. CANEVAROLO, S. V. Chain Scission Distribution Function for Polypropylene Degradation During Multiple Extrusions, **Polymer Degradation and Stability**, v. 709, 71 - 76, 2000.
20. CÁCERES, C. A., CANEVAROLO, S. V., Calculating the Chain Scission Distribution Function (CSDF) using the Concentration Method, **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, 437 - 444, 2004.
21. COSTA, H. M., RAMOS, V. D., ROCHA, M. C. G., Rheological Properties of Polypropylene during Multiple Extrusions, **Polymer Testing**, v. 24, 86 – 93, 2005.
22. PETERSON, J. D., VYAZOVKIN, S., WIGHT, C. A., Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, 775 - 784, 2001.
23. CÁCERES, C. A., CANEVAROLO, S. V., Cisão de Cadeia na Degradação Termo-Mecânica do Poliestireno sob Múltiplas Extrusões, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, 348 – 352, 2008.

24. MURZAGALIEV, N. F., RAKHIMKULOV, R. A., KIRYUKHIN, A. M., ALEKSEEV, S. V., Change in Molecular Mass Distribution of Polystyrene during its Processing, **Oil and Gas Business**, n. 1, p. 1 – 7, 2009.

25. BRETAS, R. E. S., **Reologia de Polímeros Fundidos**, 2ª edição, São Carlos, EDUFSCar, 2005.

26. ROHN, C. L., **Analytical polymer rheology: structure, processing, property relationships**, Munich, Hanser Publishers, 1995.

27. SCHRAMM, G., **A Practical Approach to Rheology and Reometry**, 2nd edition, Karlsruhe, Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.

28. FREAKLEY, P. K., WAN IDRIS, W. Y, Visualization of Flow during the processing of rubber in an internal mixer, **Rubber Chemistry and Technology**, v. 52, 134-145, 1978.

29. CAMPANELLI, J. R., GURER, C., ROSE, T. L., VARNER, J. R., Dispersion, Temperature and Torque Models for an Internal Mixer, **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 44, 1247 – 1257, 2004.

30. TOH, M., GONDOH, T., MORI, T., MISHIMA, M., Mixing Characteristics of an Internal Mixer: Uniformity of Mixed Rubber, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, 166 – 172, 2005.

31. ITO, E. N., **Estudos Microrreológicos da Blenda PBT/SAN**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar. São Carlos, 2006.

32. ADRAGNA, L., COUENNE, F., CASSAGNAU, P., JALLUT, C., Modeling of the Complex Mixing Process in Internal Mixers, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, 7328 – 7339, 2007.

33. UTRACKI, L. A., **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**, Munich, Hanser Publishers, 1990.
34. TAYLOR, G. I., The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow, **Proceedings of The Royal Society London A**, v. 146, 501 – 523, 1934.
35. GRACE, H. P., Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Applications of Static Mixers as Dispersion Devices in such Systems, **Chemical Engineering Communications**, v. 14, 225 – 277, 1982.
36. SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C. W., Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization, **Macromolecules**, v. 28, 2647 – 2657, 1995.
37. LEVITT, L., MACOSKO, C., PEARSON, S. D., Influence of Normal Stress Difference of Polymer Drop Deformation, **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 12, 1647 – 1655, 1996.
38. GHODGAONKAR, P. G, SUNDARARAJ, U., Prediction of Dispersed Phase Drop Diameter in Polymer Blends: The Effect of Elasticity, **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 12, 1656 – 1665, 1996.
39. LERDWITIJITJARD, W., SIRIVAT, A., LARSON, R. G., Influence of Elasticity on Dispersed-Phase Droplet Size in Immiscible Polymer Blends in Simple Shearing Flow, **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 4, 798 – 809, 2002.
40. MINALE, M., MEWIS, J., MOLDENAERS, P., Study of the Morphological Hysteresis in Immiscible Polymer Blends, **AIChE Journal**, v. 44, n. 4, 943 – 950, 1998.

41. SUNDARARAJ, U., MACOSKO, C. W., ROLANDO, R. J., CHAN, H. T., Morphology Development in Polymer Blends, **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, 1814 – 1823, 1992.
42. UTRACKI, L. A., SHI, Z. H., Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: droplet Dispersion and Coalescence – A Review, **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, 1824 – 1833, 1992.
43. SHI, Z. H., UTRACKI, L. A., Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part II: Theoretical Derivations, **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, 1834 – 1845, 1992.
44. BORDEREAU, V., SHI, Z. H., UTRACKI, L. A., SAMMUT, P., CARREGA, M., Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part III: Experimental Procedure and Preliminary Results, **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, 1846 – 1856, 1992.
45. DELAMARE, L., VERGNES, B., Computation of the Morphological Changes of a Polymer Blend Along a Twin-Screw Extruder, **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 12, 1685 – 1693, 1996.
46. MOON, D. Y., PARK, O. O., Development of a Computational Model to Predict Blend Morphology in a Twin-Screw Extruder, **Advances in Polymer Technology**, v. 17, n. 3, 203 – 215, 1998.
47. POTENTE, H., BASTIAN, M., GEHRING, A., STEPHAN, M., PÖTSCHKE, P., Experimental Investigation of the Morphology Development of Polyblends in Corotating Twin-Screw Extruders, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, 708 – 721, 2000.

48. LEE, J. K., HAN, C. D., Evolution of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder, **Polymer**, v. 41, 1799 – 1815, 2000.
49. KALLEL, T., MASSADIER-NAGEOTTE, V., JAZIRI, M., GÉRARD, J-F., ELLEUCH, B., Compatibilization of PE/PS and PE/PP Blends. I. Effect of Processing Conditions and Formulation, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, 2475 – 2484, 2003.
50. GALLEGO, R., GARCÍA-LÓPEZ, D., LÓPEZ-QUINTANA, S., GOBERNADO-MITRE, I., MERINO, J. C., PASTOR, J. M., Toughening of PA6/mEPDM Blends by two Methods of Compounding, extruder and Internal Mixer: Rheological, Morphological and Mechanical Characterization, **Polymer Bulletin**, v. 60, 665 – 675, 2008.
51. WU, Y., JING, S., GU, Q., LI, B., Morphological Evolution of Polypropylene/Polystyrene Blends in a Twin-Screw Extruder, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1970 – 1977, 2011.
52. DELABY, I., ERNST, B., GERMAIN, Y., MULLER, R., Droplet deformation in polymer blends during uniaxial elongational flow: Influence of viscosity ratio for large capillary numbers, **Journal of Rheology**, v. 38, n. 6, 1705 – 1720, 1994.
53. MIGHRI, F., AJJI, A., CARREAU, P. J., Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow, **Journal of Rheology**, v. 41, n. 5, 1183 – 1201, 1997.
54. MIGLER, K. B., HOBBIE, E. K., QIAO, F., In Line Study of Droplet Deformation in Polymer Blends in Channel Flow, **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 11, 2282 – 2291, 1999.

55. MELLER, M., LUCIANI, A., MÅN SON, J-A. E., Flow Through a Convergence. Part 2: Mixing of High Viscosity Ratio Polymer Blends, **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 3, 634 – 653, 2002.
56. TANPAIBOONKUL, P., LERDWITIJITJARD, W., SIRIVAT, A., LARSON, R. G., Transient and steady-state deformations and breakup of disperse-phase droplets of immiscible polymer blends in steady shear flow, **Polymer**, v. 48, 3822 – 3835, 2007.
57. MECHBAL, N., BOUSMINA, M., In situ observations of unusual drop deformation and wobbling in simple shear flow, **Rheologica Acta**, v. 48, 653 – 663, 2009.
58. VELHURST, K., CARDINAELS, R., MOLDENAERS, P., RENARDY, Y., AFKHAMI, S., Influence of viscoelasticity on drop deformation and orientation in shear flow Part 1. Stationary states, **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 156, 29 – 43, 2009.
59. SCHÄRTL, W., **Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions**, Heidelberg, Springer Laboratory, 2007.
60. MEETEN, G. H., **Optical Properties of Polymers**, London, Elsevier Applied Science, 1986.
61. OSSWALD, T., MENGES, G., **Materials Science of Polymers for Engineers**, 2nd edition, Munich, Hanser Publishers, 2003.
62. SØNDERGAARD, K., **Theories of Small Angle Light, X-Ray, and Neutron Scattering**, in **Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems: Characterization by Rheo-Optical Techniques**, Lancaster, Technomic Publishing Company, 1995.

63. CONAGHAN, B. F., ROSEN, S. L., The Optical Properties of Two-Phase Polymer Systems: Single Scattering in Monodisperse, Non-Absorbing Systems, **Polymer Engineering and Science**, v. 12, n. 2, 134 – 139, 1972.
64. WALDMAN, W. R., DE PAOLI, M. A., Thermo-mechanical degradation of Polypropylene, Low-Density Polyethylene and their 1:1 blend, **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, 301 – 308, 1998.
65. HOANG, E. M., ALLEN, N. S., LIAUW, C. M., FONTÁN, E., LAPUENTE, P., The Thermo-Oxidative Degradation of Metallocene Polyethylenes Part 2: Thermal Oxidation in the Melt State, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, 1363 – 1372, 2006.
66. TIAN, J., YU, W., ZHOU, C., The Preparation and Rheological Characterization of Long Chain Branching Polypropylene, **Polymer**, v. 47, 7962 – 7969, 2006.
67. PINHEIRO, L. A., CHINELATTO, M. A., CANEVAROLO, S. V., Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high-density polyethylene degradation during processing chain scission and chain branching in an Internal Mixer using the chain scission and branching distribution function analysis, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, 2324 – 2332, 2006.
68. AL-MALAIKA, S., PENG, X., WATSON, H., Metallocene ethylene-1-octene Copolymers: Influence of Comonomer content on Thermo-mechanical, Rheological, and Thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an Internal mixer, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, 3131 – 3148, 2006.
69. SCOTT, C. E., MACOSKO, C., Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending, **Polymer**, v. 36, 461 - 470, 1995.

70. TSELIOS, C. BIKIARIS, D., MASLIS, V., PANAYIOTOU, C., *In-situ* Compatibilization of Polypropylene-Polyethylene Blends: a Thermomechanical and Spectroscopic Study, **Polymer**, v. 39, 6807-6817, 1998.
71. LEE, J. K., HAN, C. D., Evolution of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Internal Mixer, **Polymer**, v. 40, 6277 – 6296, 1999.
72. KIM, H., LEE, J. W., Effect of Ultrasonic Wave on the Degradation of Polypropylene Melt and Morphology of its Blend with Polystyrene, **Polymer**, v. 43, 2585 – 2589, 2002.
73. MARGUERAT, F., CARREAU, P. J., MICHEL, A., Morphology and Rheological Properties of Polypropylene/ Reactive Elastomer Blends, **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 10, 1941 – 1955, 2002.
74. WANG, K., ZHOU, C., ZHANG, H., ZHAO, D., Modification of Polypropylene by Melt Vibration Blending with Ultra High Molecular Weight Polyethylene, **Advances in Polymer Technology**, v. 21, n. 3, 164 – 176, 2002.
75. DIAZ, M. F., BARBOSA, S. E., CAPIATI, N. J., Improvement of Mechanical Properties for PP/PS Blends by in-situ Compatibilization, **Polymer**, v. 46, 6096 – 6101, 2005.
76. JOSE, S., FRANCIS, B., THOMAS, S., KARGER-KOCSIS, J., Morphology and mechanical properties of polyamide 12/polypropylene blends in presence and absence of reactive compatibiliser, **Polymer**, v. 47, 3874 – 3888, 2006.
77. AO, Y-H., SUN, S-L., TAN, Z-Y., ZHOU, C., XU, N., TANG, K., YANG, H-D., ZHANG, H-X., Polymer Blends of PBT and PP Compatibilized by Epoxidized Ethylene Propylene Diene Rubber, **Polymer Bulletin**, v. 58, 447 – 455, 2007.

78. MOHAMMADIAN-GEZAZ, S., GHASEMI, I., OROMIEHIE, A., Preparation of anionic polymerized polyamide 6 using internal mixer: The effect of styrene maleic anhydride as a macroactivator, **Polymer Testing**, v. 28, 534 – 542, 2009.
79. ALIG, I., STEINHOFF, B., LELLINGER, D., Monitoring of polymer melt processing, **Measurement Science and Technology**, v. 21, 1 – 19, 2010.
80. DEALY, J. M., WISSBRUN, K. F., **Melt Rheology and its role in Plastics Processing: Theory and Applications**, London, Chapman & Hall, 1995.
81. CHIU, S-H, YIU, H-C, PONG, S-H, Development of an In-Line Viscometer in an Extrusion Molding Process, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, 919 – 924, 1997.
82. CHIU, S-H, PONG, S-H., Viscosity Measurement in a Pipe Flow using a Numeric Recursion Approach for In-Line Quality Control, **Journal of Polymer Research**, v. 5, n. 3, 163 – 170, 1998.
83. CHIU, S-H., PONG, S-H., Development of an On-Line Twin Capillary Rheometer, **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, 239 - 242, 1999.
84. COVAS, J. A., NÓBREGA, J. M., MAIA, J. M., Rheological Measurements Along an Extruder with an On-Line Capillary Rheometer, **Polymer Testing**, v. 19, 165 – 176, 2000.
85. CASSANGNAU, P., GIMENEZ, J., BOUNOUR-LEGARÉ, V., MICHEL, A., New Rheological Developments for Reactive Processing of Poly(ϵ -caprolactone), **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, 1351 – 1362, 2006.

86. BENHADOU, M., HADDOUT, A., VILLOUTREIX, G., Injection of Polypropylene Reinforced with short Glass Fibers: Rheological Behavior, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, 1357 – 1366, 2007.
87. COVAS, J. A., MAIA, J. M., MACHADO, A. V., COSTA, P., On-line Rotational Rheometry for Extrusion and Compounding Operations, **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 148, 88 – 96, 2008.
88. PINHEIRO, L. A., HU, G-H., PESSAN, L. A., CANEVAROLO, S. V., In-Line Measurements of the Morphological Parameters of PP/PA6 Blends During Extrusion in the Transient Mode, **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 4, 806 – 813, 2008.
89. CANEVAROLO, S. V., BERTOLINO, M. K., PINHEIRO, L. A., PALERMO, V., PICCAROLO, S., The Use of In-Line Quantitative Analysis to Follow Polymer Processing, **Macromolecular Symposia**, v. 279, 191 – 200, 2009.
90. RAJAN, V. V., WÄBER, R., WIESER, J., Online Monitoring of the Thermal Degradation of POM During Melt Extrusion, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, 2394 – 2401, 2010.
91. LI, Y. Y., YAN, D., MA, G. Q., YUAN, X. B., SHENG, J., Application of Mie Light Scattering to the Morphological Development of Polypropylene/Polystyrene Blends. I. Method for the Determination of Mie Scattering, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, 1933 – 1939, 2010.
92. FANG, H., MIGHRI, F., AJJI, A., CASSAGNAU, P., ELKOUN, S., Flow Behavior in a Corotating Twin-Screw Extruder of Pure Polymers and Blends: Characterization by Fluorescence Monitoring Technique, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, 2304 – 2312, 2011.

93. SEBORG, D. E., EDGAR, T. F., MELLICHAMP, D. A., **Process Dynamics and Control**, 2nd edition, New York, John Wiley & Sons, 2004.
94. COUGHANOWR, D. R., **Process Systems Analysis and Control**, 2nd edition, New York, McGraw-Hill Inc., 1991.
95. DUNN, W. C., **Fundamentals of Industrial Instrumentation and Process Control**, New York, McGraw-Hill Inc., 2005.
96. GAO, F., PATTERSON, W. I., KAMAL, M. R., Cavity Pressure Dynamics and Self-Tuning Control for Filling and Packing Phases of Thermoplastic Injection Molding, **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 9, 1272 – 1285, 1996.
97. NIELD, S. A., BUDMAN, H. M., TZOGANAKIS, C., Control of a LDPE reactive extrusion process, **Control Engineering Practice**, v. 8, 911 - 920, 2000.
98. XIAO, K., TZOGANAKIS, C., BUDMAN, H., Control of coating properties of LDPE through melt strength measurements, **Control Engineering Practice**, v. 9, 357 – 366, 2001.
99. ALTINTEN, A., KETEVANLIOĞLU, F., ERDOĞAN, S., HAPOĞLU, H., ALPBAZ, M., Self-tuning PID control of jacketed batch polystyrene reactor using genetic algorithm, **Chemical Engineering Journal**, v. 138, 490 – 497, 2008.
100. ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **Polymer Processing in a Closed System and Adapted Twin-Screw Extruder**. In XII International Macromolecular Colloquium. Anais in CD, Gramado – RS. Setembro, 2010.

101. ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **Polymer Reprocessing using blocked exit Twin-Screw Extruder**, In XII International Macromolecular Colloquium. Anais in CD, Gramado – RS. Setembro, 2010.

102. CANEVAROLO, S. V., ZBOROWSKI, L., **Characterization of polymer melt behavior using a twin-screw extruder, operating as an internal rheometer**, In 27th World Congress of The Polymer Processing Society, Anais in Mídia Eletrônica, Marrakesh. Maio, 2011.

103. ZBOROWSKI, L., CANEVAROLO, S. V., **In-line Characterization of the second phase deformation during polymer blend extrusion**, In 27th World Congress of The Polymer Processing Society, Anais in Mídia Eletrônica, Marrakesh. Maio, 2011.

104. MELO, T. J. A., **Determinação por Transmissão de Luz da Distribuição do Tempo de Residência em Tempo Real na Extrusão**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2002.

105. JAKELAITIS, A., **Evolução da Morfologia de Fases em Blendas Polipropileno/Poliestireno em Extrusoras Mono e Dupla Roscas e em Fluxo Tubular**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2006.

106. PINHEIRO, L. A., **Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/ nylon 6**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2006.

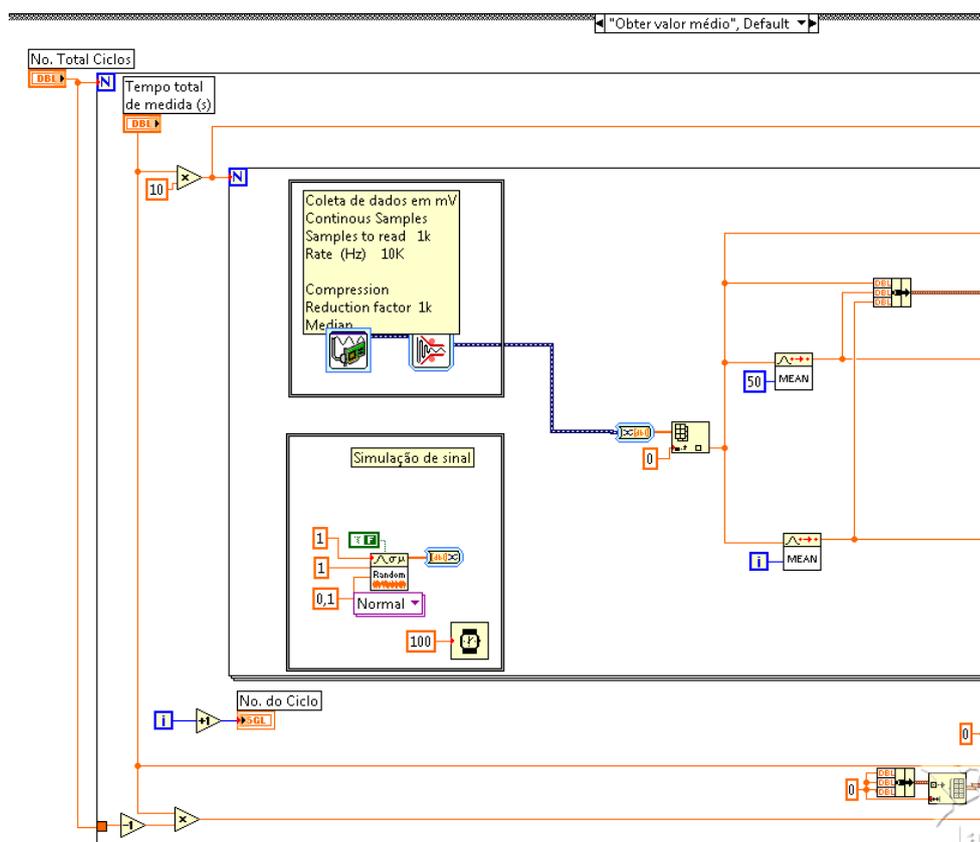
107. BERTOLINO, M. K., **Monitoramento In-line da Formação de Nanocompósitos PP/MMT via Intercalação no estado fundido**, Dissertação

de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2008.

108. COAQUIRA, C. A. C., **Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCAR. São Carlos, 2004.

APÊNDICE A

Nesse apêndice estão apresentados os diagramas de blocos dos subprogramas contidos no Rheotorque, software desenvolvido para as medidas de dispersão e deformação de segunda fase e da degradação de misturas poliméricas na extrusora.



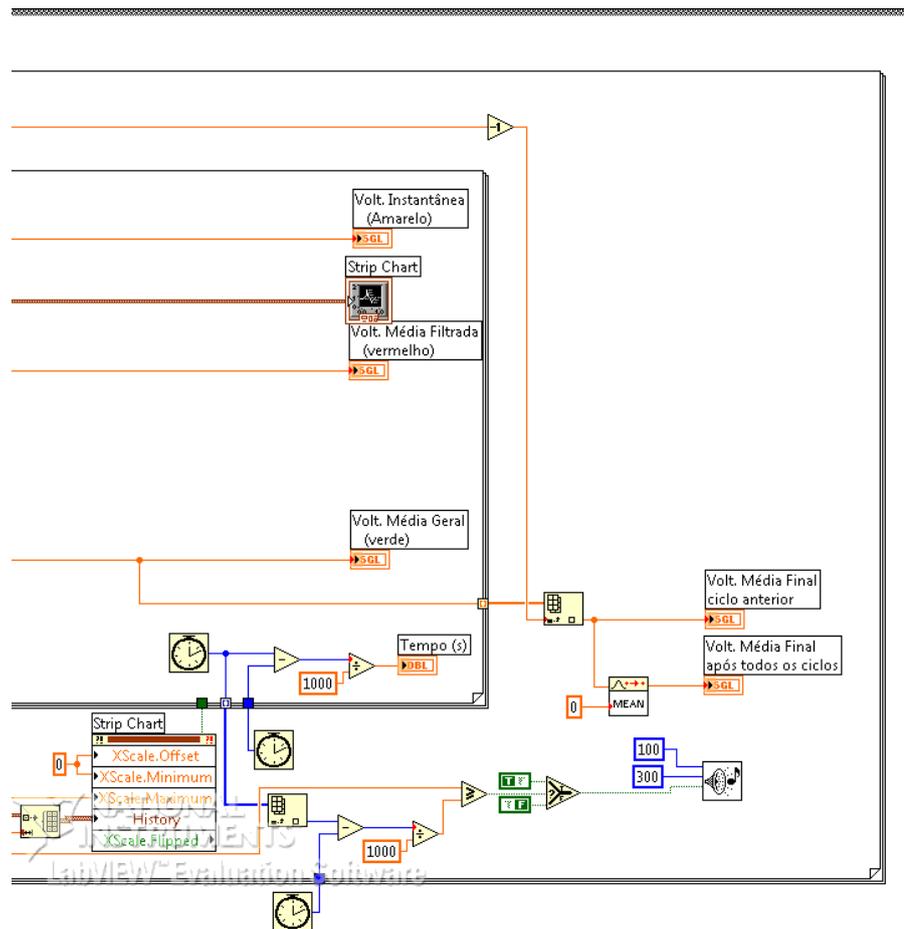
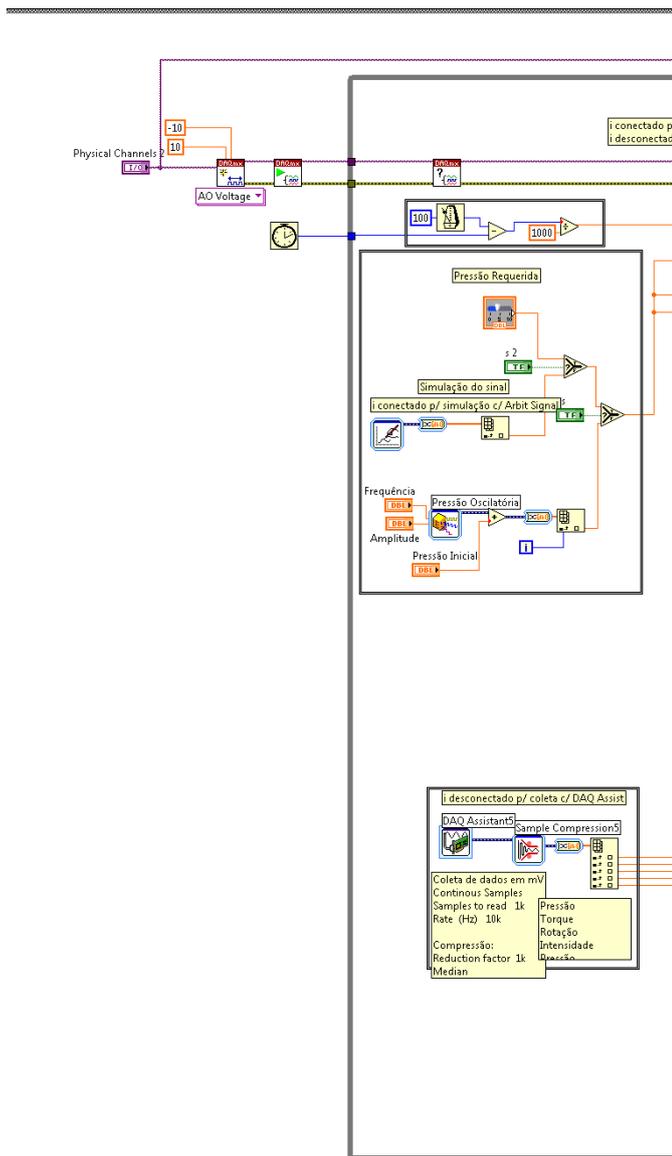
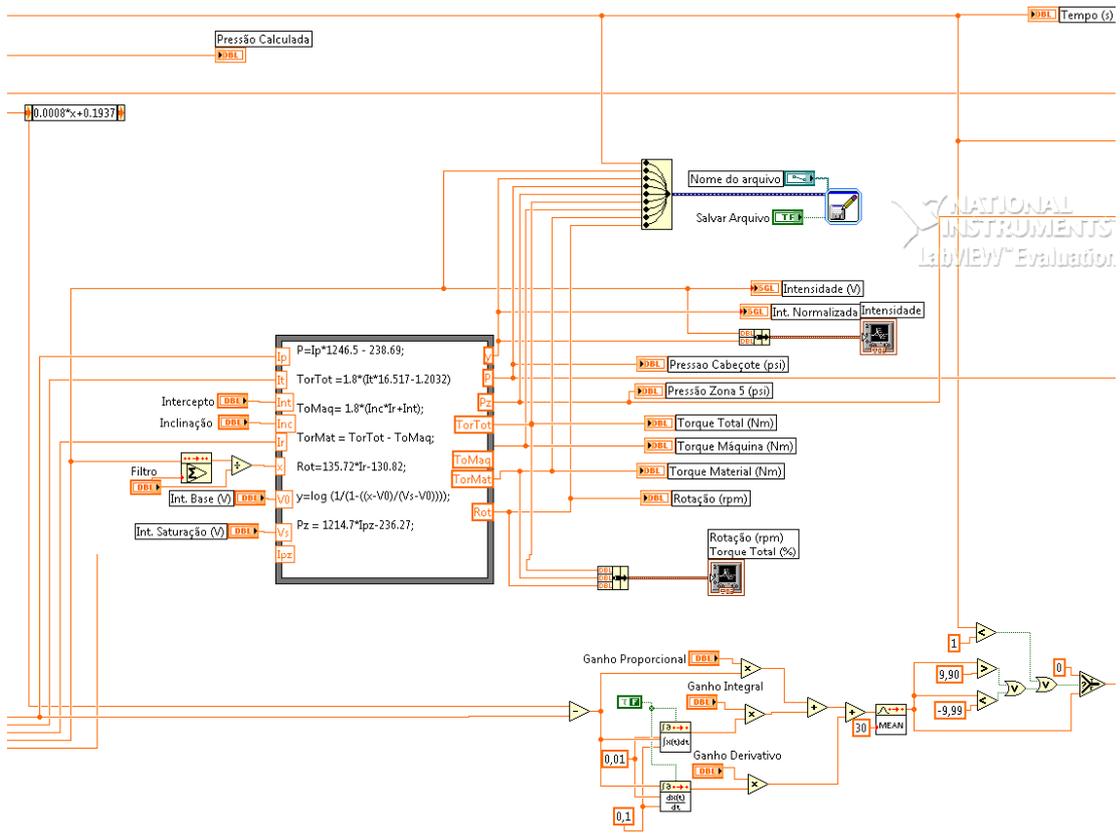


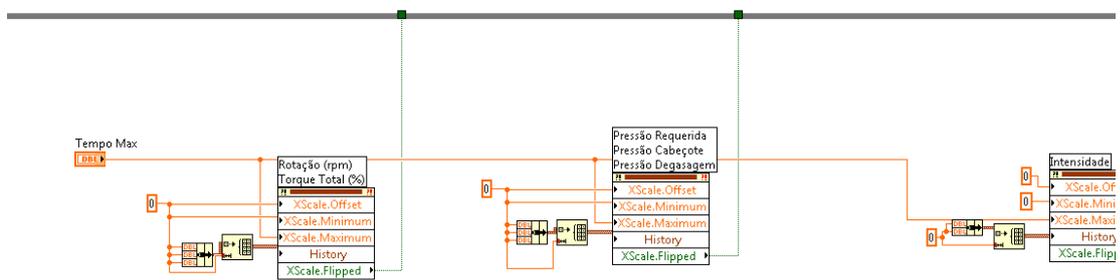
Figura A. 1. Diagrama de blocos do subprograma Coletar valor médio.



simulação c/ Arbit Signal
p/ coleta c/ DAQ Assist



NATIONAL
INSTRUMENTS
LabVIEW™ Evaluation



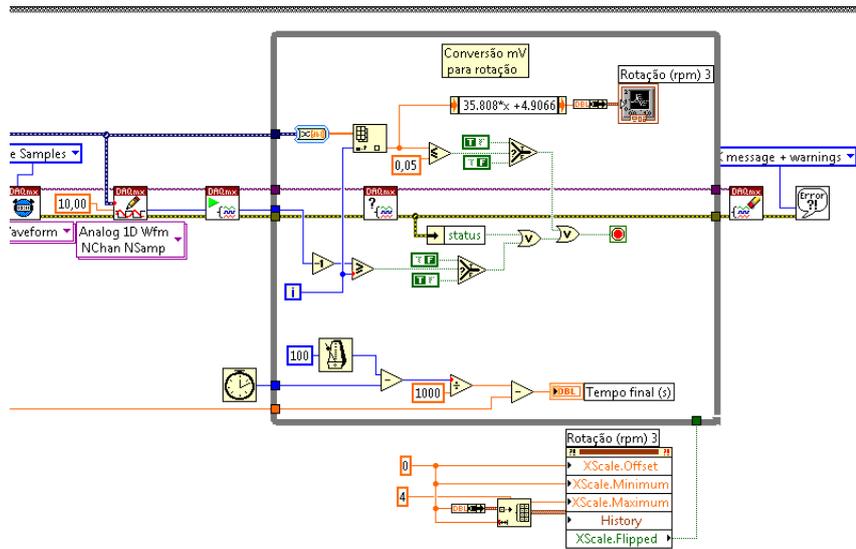


Figura A. 2. Diagrama de blocos do subprograma Controle de Pressão.

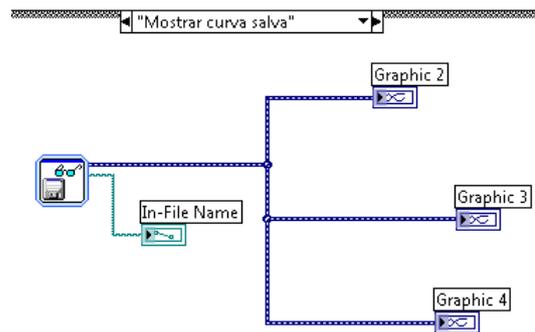
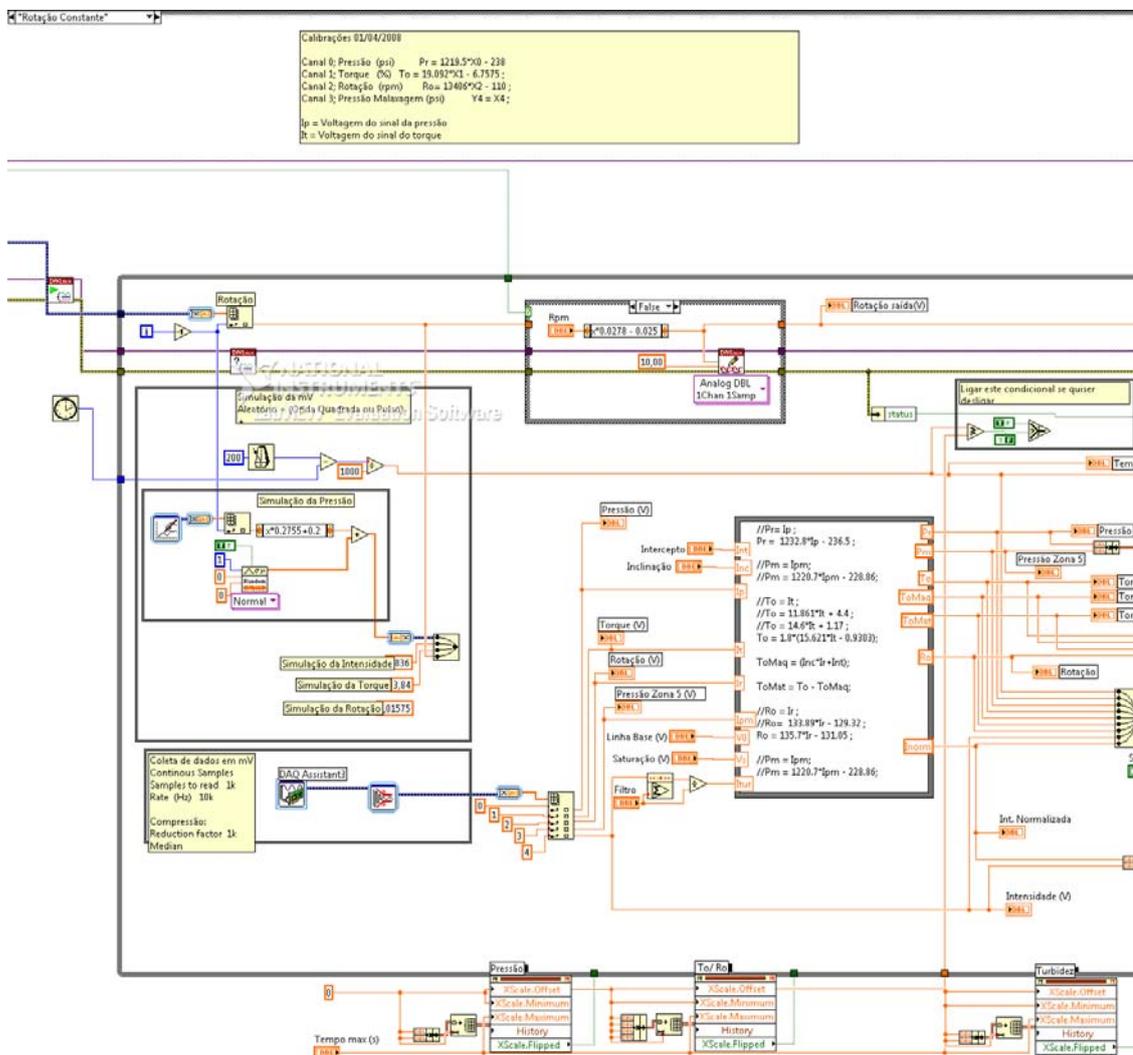
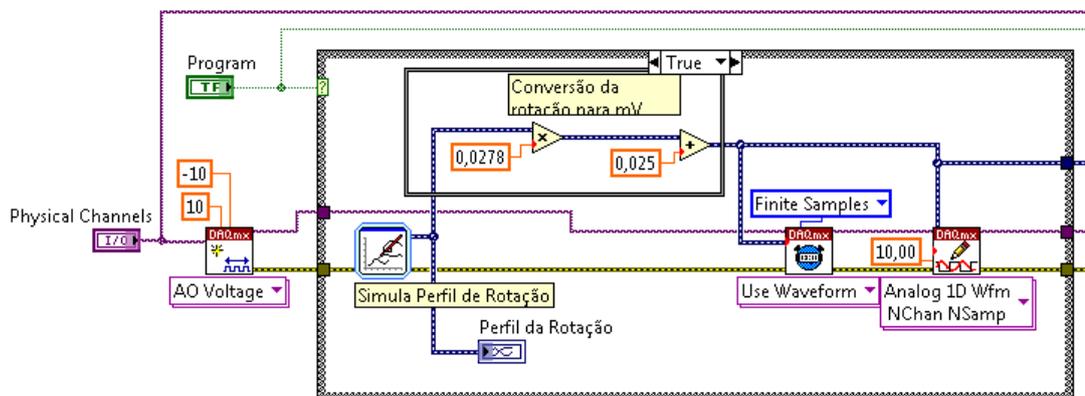


Figura A. 3. Diagrama de blocos do subprograma Mostrar curva salva.



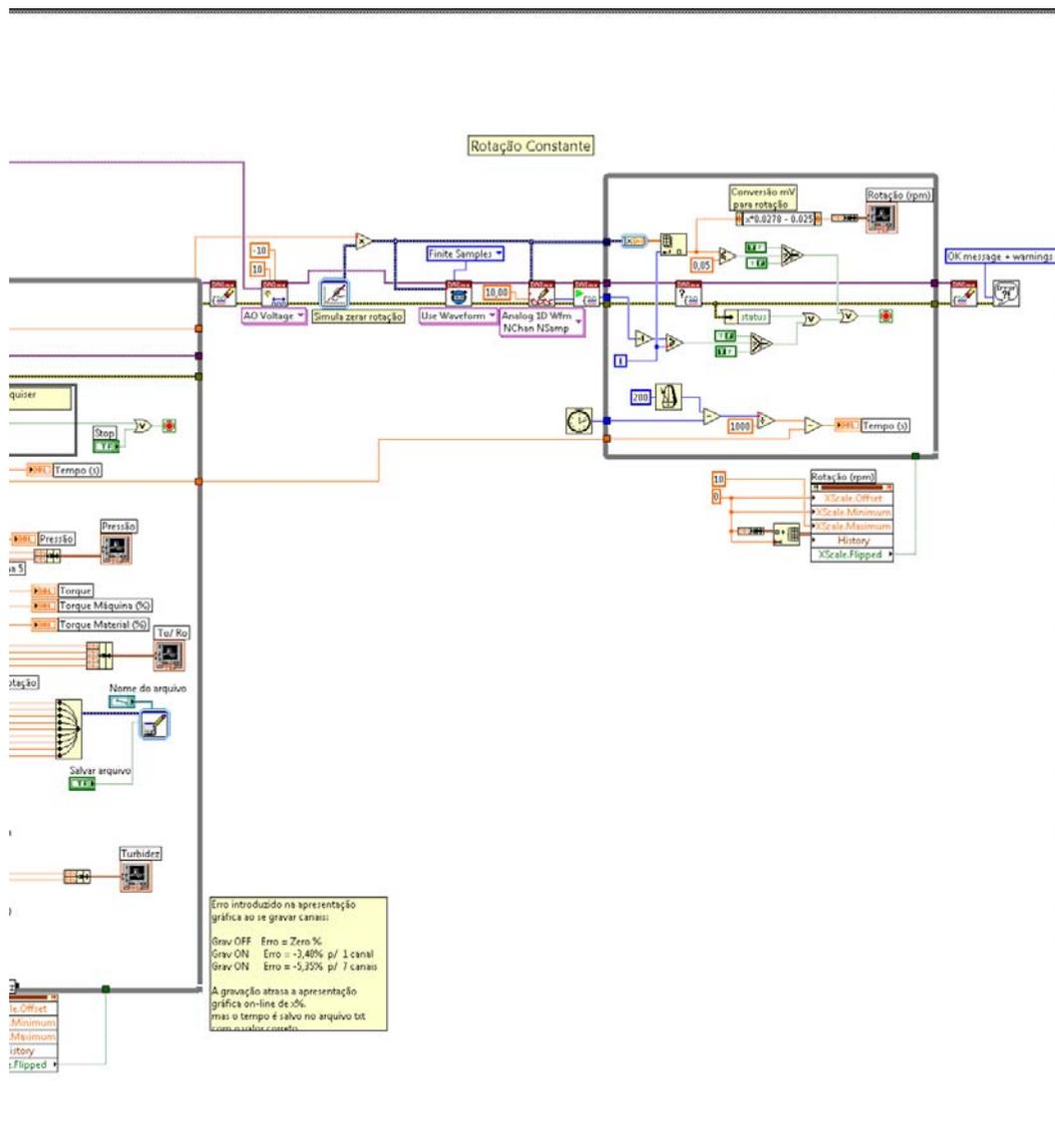


Figura A. 4. Diagrama de blocos do subprograma Rotação constante.

APÊNDICE B

Neste apêndice estão apresentados os gráficos de viscosidade em função da temperatura para os três polímeros utilizados neste trabalho.

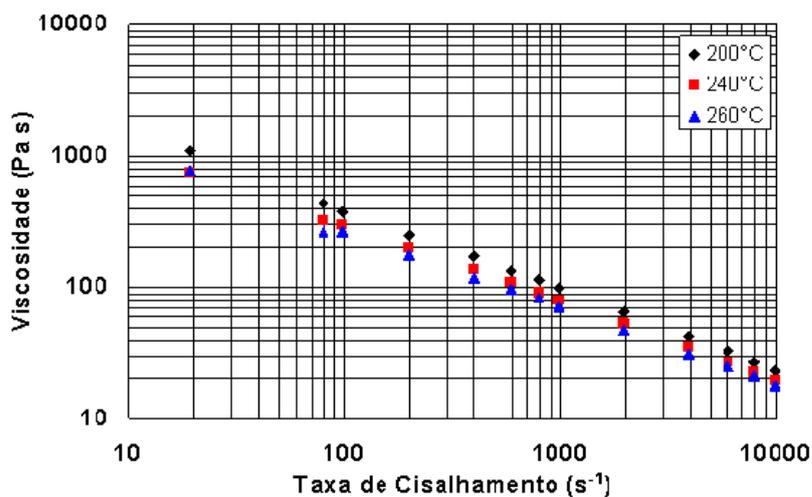


Figura B. 1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do polietileno de alta densidade.

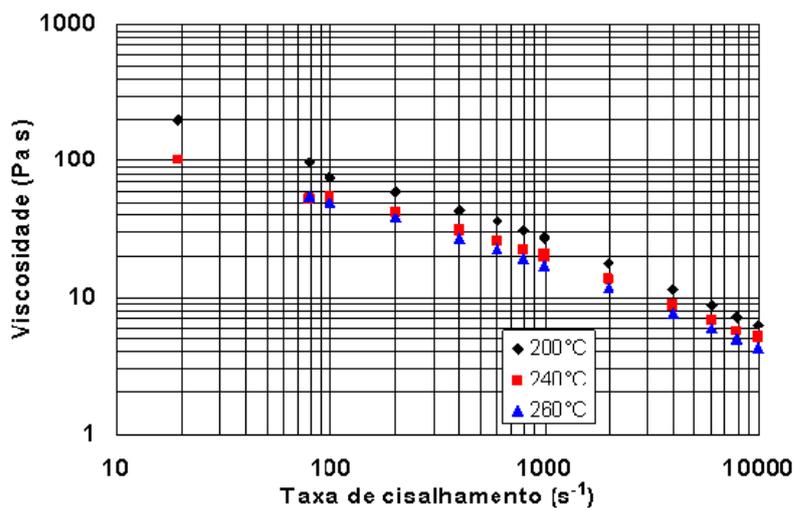


Figura B. 2. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do polipropileno.

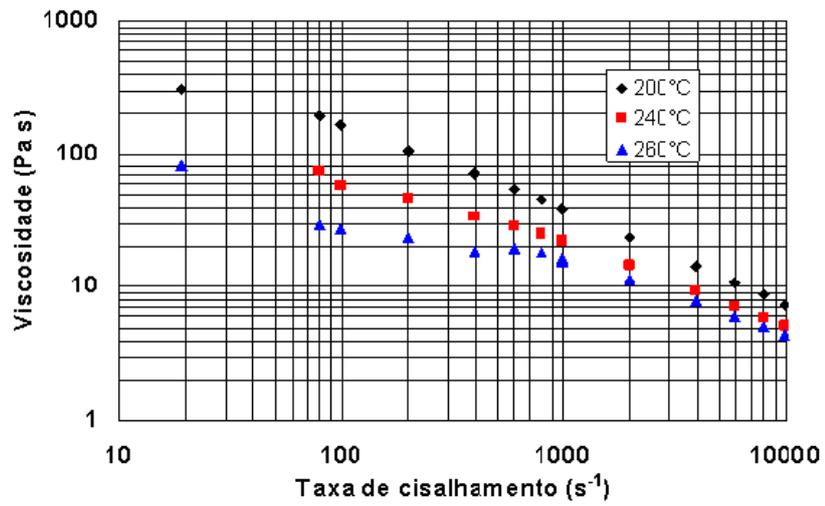


Figura B. 3. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura do poliestireno.

APÊNDICE C

Neste apêndice estão apresentados os valores de fluidez das misturas reprocessadas em função do modo de processamento em sistema fechado utilizado

Tabela C. 1. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura HDPE/PS reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.

	P Constante	P Oscilatória	Rot. Constante
Primeira extrusão	1,32 ± 0,03	1,47 ± 0,00	1,60 ± 0,03
Segunda Extrusão	1,35 ± 0,04	1,33 ± 0,03	1,36 ± 0,05
Terceira Extrusão	1,22 ± 0,04	1,16 ± 0,03	1,20 ± 0,02

Tabela C. 2. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura PP/PS reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.

	P Constante	P Oscilatória	Rot. Constante
Primeira extrusão	4,1 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,4 ± 0,2
Segunda Extrusão	4,8 ± 0,2	4,9 ± 0,4	4,7 ± 0,3
Terceira Extrusão	5,7 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,7 ± 0,3

Tabela C. 3. Medidas de fluidez (g/20s) para a mistura PS/HDPE reprocessada em extrusão e processada em sistema fechado.

	P Constante	P Oscilatória	Rot. Constante
Primeira extrusão	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1
Segunda Extrusão	2,3 ± 0,1	2,8 ± 0,1	
Terceira Extrusão	2,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1