

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

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE GELIFICAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE PVC
RÍGIDO UTILIZANDO O MÉTODO DE ULTRASSOM**

Henrique Finocchio

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Gonçalves
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP
2009

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

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE GELIFICAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE PVC
RÍGIDO UTILIZANDO O MÉTODO DE ULTRASSOM**

Henrique Finocchio

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Gonçalves

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2009

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

F515ag Finocchio, Henrique.
Avaliação do grau de gelificação de formulações de PVC rígido utilizando o método de ultrassom / Henrique Finocchio. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
98 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

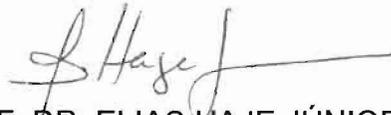
1. Polímeros. 2. Ultra-som. 3. Gelificação. 4. PVC. 5. DSC (Calorimetria exploratória diferencial). I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

i

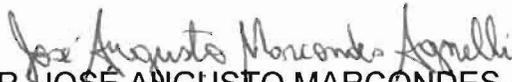
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
HENRIQUE FINOCCHIO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE SETEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ELIAS HAJE JÚNIOR
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF.ª DR.ª SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI
CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo o trabalho, amor e dedicação que tornaram esta conquista possível, aos meus irmãos, pelo apoio incondicional, à Taicia, minha companheira, pelo amor e paciência, e a todos os meus amigos, que colaboraram, cada um da sua maneira, para eu me tornar quem sou hoje.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2007).

BANCA EXAMINADORA

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Elias Haje Jr. e à minha co-orientadora Raquel Gonçalves pela dedicação e paciência dispensados, pelo grande aprendizado e principalmente pela amizade.

À Universidade Federal de São Carlos, ao DEMa e ao PPG-CEM pela formação.

À Universidade Estadual de Campinas, em especial ao laboratório de ensaios não destrutivos (LABEND).

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À Braskem S.A. pela estrutura laboratorial, materiais e equipe especializada.

Ao CCDM/UFSCar pela estrutura laboratorial.

Ao pessoal da Braskem S.A. pela grande ajuda, em especial ao Rafael Vilela pelos conselhos e por facilitar e tornar possível grande parte do trabalho.

À Cinthya Bertoldo do LABEND pela realização dos ensaios de Ultrassom e sugestões.

À Malú, Fernando, Geraldo e Silmara pelo auxílio com as necessidades administrativas.

Aos professores Luiz A. Pessan, Claudemiro Bolfarini, José A. M. Agnelli e Sílvia H. P. Bettini pelas sugestões.

Ao pessoal do CCDM/UFSCar pelo apoio, sugestões e empenho, em especial ao Heitor, Ricardo, Juliene, Rubens e Donato.

Ao Leomar pela agilidade e flexibilidade na preparação do molde.

Aos amigos Carlos Razzino, Marcos Bueno e Adriane Simanke pela orientação no início da minha carreira como pesquisador.

A todos os meus amigos por suportarem comigo as adversidades encontradas.

À minha família, e a Taicia, meu amor, por tudo.

RESUMO

A determinação do grau de gelificação é uma importante ferramenta para a previsão das propriedades finais de produtos fabricados com compostos de PVC rígido. Assim surge a necessidade de um método de ensaio rápido e eficaz e que possa ser aplicado durante o processo de fabricação dos produtos para controle de qualidade. Com o objetivo de atender a essa necessidade o método de ultrassom foi aplicado neste trabalho. Para isso foram preparados quatro compostos de PVC rígido que foram submetidos ao ensaio de reometria de torque, com variação da temperatura e do tempo de ensaio. Dessa forma foram obtidas amostras com diferentes graus de gelificação, que foram então moldadas por compressão para a obtenção de corpos de prova cúbicos. Para a quantificação do grau de gelificação dos corpos de prova foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esses corpos de prova foram submetidos também ao ensaio de ultrassom para determinação de suas constantes elásticas, entre elas o módulo de elasticidade (E). Os valores de módulo de elasticidade obtidos por ultrassom foram correlacionados com os graus de gelificação obtidos por DSC. Concluiu-se que, de forma geral, corpos de prova com maiores graus de gelificação apresentaram maiores módulos de elasticidade. Assim, acredita-se que o método de ultrassom possa ser promissor para a avaliação do grau de gelificação de compostos de PVC, bem como para determinação de suas propriedades de rigidez.

ASSESSMENT OF GELATION DEGREE OF RIGID PVC FORMULATIONS USING THE METHOD OF ULTRASOUND

ABSTRACT

The determination of the gelation degree is an important tool for predicting the properties of final products made of rigid PVC compounds. Thus, it is evident the need of a quick and effective test method that can be applied during the manufacturing process of products for quality control. In order to attend this need the ultrasound method has been applied in this work. Four rigid PVC compounds have been prepared and tested in a torque rheometer with different temperatures and times. The samples obtained, presenting different gelation degrees, have been then compression molded to obtain cubic specimens. To quantify their gelation degree the differential scanning calorimetry (DSC) technique has been applied. These specimens have been also submitted to an ultrasound testing to get their elastic constants, including the elastic modulus (E). The values of elastic modulus obtained by ultrasound have been correlated with the gelation degree obtained by DSC. In conclusion, specimens with higher gelation degrees, in general, showed higher modulus of elasticity. Therefore, it is believed that the ultrasound method may be a promising technique for evaluating PVC compounds degree of gelation and to determine their stiffness properties.

PUBLICAÇÕES

- FINOCCHIO, H.; BERTOLDO, C.; LAURINI, R.V; RODOLFO Jr., A.; GONÇALVES, R.; HAGE Jr., E. Análise do Processo de Gelificação de Composto de PVC Rígido pelo Método de Ultra-som. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.

- FINOCCHIO, H.; BERTOLDO, C.; LAURINI, R.V; RODOLFO Jr., A.; GONÇALVES, R.; HAGE Jr., E. Gelation Process Analysis by Ultrasound Method of a Rigid PVC Compound. In: 10º INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS. Anais do 10º International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Santiago, Chile, 2009.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Fundamentos sobre PVC.....	5
2.1.1 Principais características [2]	5
2.1.2 Aplicações.....	7
2.1.3 Polimerização	7
2.1.4 Resinas de suspensão.....	8
2.2 Obtenção de compostos de PVC rígido do tipo dry-blend	11
2.3 Estrutura morfológica e a evolução do processo de gelificação	12
2.4 Correlação entre gelificação e propriedades mecânicas finais	20
2.5 Fundamentos do ensaio utilizando propagação de ondas	22
2.5.1 Introdução	22
2.5.2 Definições	22
2.6 Uso do ultrassom na caracterização de materiais – fundamentos	25
2.6.1 Introdução	25
2.6.2 Fundamentação	25
2.7 A propagação das ondas de ultrassom na detecção de falhas.....	30
2.8 Fatores que afetam a propagação das ondas.....	31
2.8.1 Dimensão e geometria da peça	31
2.8.2 Freqüência e dimensões do transdutor.....	33
2.9 Aplicação do ensaio de ultrassom	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	39

3.2	Métodos.....	40
3.2.1	Preparação dos Compostos de PVC.....	40
3.2.2	Reometria de torque aplicada a estudos de gelificação	40
3.2.3	Preparação dos corpos de prova	42
3.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	43
3.2.5	Ultrassom	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	Análise da gelificação dos compostos de PVC através de reometria de torque.....	48
4.2	Análise do grau de gelificação dos compostos de PVC através de DSC	52
4.3	Ultrassom	58
5	CONCLUSÃO.....	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÊNDICE A – Curvas Torque x Temperatura x Tempo obtidas por reometria de torque.	77
	APÊNDICE B – Curvas DSC dos corpos de prova analisados.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formulações dos compostos de PVC utilizados.	39
Tabela 3.2 – Condições utilizadas para a preparação de cada corpo de prova.	41
Tabela 4.1 – Medidas de grau de gelificação das amostras.	54
Tabela 4.2 – Valores de densidade e velocidades transversal e longitudinal. .	59
Tabela 4.3 – Valores dos coeficientes C_{11} , C_{44} e C_{12}	59
Tabela 4.4 – Valores de módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson.	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais Mercados de Aplicações do PVC no Brasil em 2005 [2].	7
Figura 2.2 – Representação da unidade de repetição de uma das macromoléculas de PVC.....	8
Figura 2.3 – Morfologia das partículas de PVC obtidas pelo processo de suspensão [4].....	9
Figura 2.4 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura [2].....	10
Figura 2.5 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura [2].....	11
Figura 2.6 – Micrografia da estrutura interna do grão de resina de suspensão de PVC obtida por MEV [2].	11
Figura 2.7 – Esquema de um reômetro de torque [?].....	13
Figura 2.8 – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores [2].	14
Figura 2.9 – Fusão intra-granular das partículas primárias: a) cristais primários dentro das partículas primárias após polimerização. b) Durante processamento, uma fusão parcial dos cristais primários ocorre. c) Com o resfriamento, tem-se uma destruição das partículas primárias, observando-se a formação de uma “rede” composta de cristais primários remanescentes da fusão e cristais secundários [9].....	15
Figura 2.10 – a) desenvolvimento morfológico durante ensaio em Reometria de Torque de composto de PVC de suspensão. b) desenvolvimento morfológico durante processo de extrusão de composto de PVC de suspensão [7].....	16
Figura 2.11 – Curva DSC para compostos de PVC não processados [14].	18
Figura 2.12 – Curva DSC para compostos de PVC processados [15].	18
Figura 2.13 – Curva da resistência ao Impacto para um composto de PVC rígido em função do Grau de Gelificação da resina [16].	21
Figura 3.1 – Misturador intensivo com resfriador vertical MECANOPLAST modelo ML-9, do laboratório da Braskem S.A.....	40

Figura 3.2 – Reômetro de Torque Haake-Rheomix 600p, do laboratório da Braskem S.A.....	41
Figura 3.3 – Prensa Hidráulica MA098/AR2020 de 30 toneladas da Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda., da Braskem S.A.....	43
Figura 3.4 – Molde de aço Inox utilizado para a preparação dos corpos-prova.	43
Figura 3.5 – Ensaio de ultrassom.	45
Figura 4.1 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (2/180/4) e b) (2/180/2).....	48
Figura 4.2 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (1/180/4) e b) (1/180/2).....	48
Figura 4.3 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (1/180/4), (1/180/2) e (3/170/2)*.	50
Figura 4.4 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/170/2), (4/180/2), (4/170/4) e (4/170/2)*.	50
Figura 4.5 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/190/2), (4/170/2), (1/170/4) e (1/170/2).....	50
Figura 4.6 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (3/180/2), (4/180/4), (3/170/4) e (3/170/4).....	51
Figura 4.7 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/180/2), (2/180/4), (2/190/4), (2/170/4) e (3/180/4).	51
Figura 4.8 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/170/4).	53
Figura 4.9 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/170/2).	54
Figura 4.10 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 1.....	55
Figura 4.11 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 2.....	56
Figura 4.12 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 3.....	56
Figura 4.13 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 4.....	56

Figura 4.14 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 170°C/ 2 minutos.	57
Figura 4.15 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 170°C/ 4 minutos.	57
Figura 4.16 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 180°C/ 2 minutos.	58
Figura 4.17 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 180°C/ 4 minutos.	58
Figura 4.18 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 170°C/ 2 minutos.....	61
Figura 4.19 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 170°C/ 4 minutos.....	62
Figura 4.20 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 180°C/ 2 minutos.....	62
Figura 4.21 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 180°C/ 4 minutos.....	62
Figura 4.22 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 1.	63
Figura 4.23 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 2.	63
Figura 4.24 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 3.	64
Figura 4.25 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 4.	64
Figura 4.26 – Correlação entre grau de gelificação e módulo de elasticidade em função do composto utilizado.....	65
Figura 4.27 – Correlação entre grau de gelificação e módulo de elasticidade em função da condição de preparação dos corpos de prova.....	65

SÍMBOLOS E ABREVIações

λ	Comprimento de onda
V	Velocidade de propagação de onda ultra-sônica no material
f	freqüência
ρ	Densidade do meio
F	força
m	massa
a	aceleração
C_{iklm}	Tensor rigidez
u_{oi}	Amplitude da componente do vetor deslocamento
k_j	Componente do vetor de onda
λ_{im}	Tensor de Christoffel
δ_{im}	Tensor unitário ou delta de Kronecker
C	Coefficiente elástico
$[C]$	Matriz rigidez
$[S]$	Matriz flexibilidade
E	Módulo elástico
ν	Coefficiente de Poisson
G	Módulo de cisalhamento
ΔH	Variação de entalpia
d	Distância percorrida pela onda

1 INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) ou PVC, é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, com uma demanda de resina superior a 36 milhões de toneladas em 2008, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 43 milhões de ton./ano. O Brasil foi responsável em 2008 pelo consumo de 970 mil toneladas, ou 2,7% da demanda mundial de resinas de PVC [1]. O PVC pode ser considerado um dos mais versáteis dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de uma ampla gama de propriedades, variando desde o rígido ao extremamente flexível. Esta grande faixa de variação de propriedades permite que o PVC seja utilizado em aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos, para uso na construção civil, até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se também à sua adequação aos mais diversos processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, entre outras possibilidades [1].

A partir da metade do século XX, o PVC tornou-se um dos materiais mais importantes usados na fabricação de tubos rígidos para a construção civil [2]. Devido a sua excelente resistência química e a corrosão, aliadas a sua alta resistência mecânica, o PVC tornou-se um material excelente para fabricação de dutos utilizados no transporte de água e escoamento de esgoto. Os tubos de PVC são fabricados por extrusão, sendo que a resina de PVC mais utilizada para esta aplicação é a obtida pela polimerização em suspensão composta com diversos aditivos como estabilizantes térmicos, cargas e auxiliares de processamento obtendo-se um composto de PVC denominado de *dry-blend* (mistura seca).

Para garantir que tubos obtidos pelo processo de extrusão de compostos de PVC de suspensão apresentem propriedades mecânicas finais ótimas um processo denominado gelificação precisa ser bem compreendido e um grau de gelificação ótimo também precisa ser obtido. Este processo precede o estágio de fusão do PVC rígido durante seu processamento.

O processo de gelificação se desenvolve progressivamente com a combinação do efeito de temperatura, pressão e tensão cisalhante local durante o processo de extrusão. A gelificação envolve a destruição da estrutura inicial de partículas da resina de suspensão e o desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo. A extensão da destruição da estrutura morfológica inicial da resina de suspensão é denominada de grau de gelificação. O grau de gelificação influencia fortemente nas propriedades físicas e mecânicas do material extrudado. Porém, não é necessário atingir o máximo grau de gelificação para que o material processado atinja os máximos valores de propriedades.

A evolução da morfologia e o comportamento de gelificação e fusão podem ser monitorados por técnicas como reometria de torque, microscopia eletrônica de varredura e a microscopia ótica com luz polarizada. Existem técnicas que podem ser utilizadas para a determinação do grau de gelificação do PVC, as principais são: calorimetria exploratória diferencial (DSC), reometria capilar, reometria rotacional e absorção de solventes.

As propriedades mecânicas finais dos produtos de PVC rígido podem ser obtidas através de ensaios de impacto, ensaios de tração, etc. podendo ser correlacionados ao grau de gelificação obtido a partir das técnicas mencionadas acima.

A técnica de ultrassom pode ser utilizada para correlacionar as propriedades acústicas do produto final com o seu grau de gelificação. O sucesso da aplicação do método ultra-sônico está relacionado ao entendimento do fenômeno de propagação ultra-sônica em materiais e também à definição de como empregar os resultados das pesquisas para aprimorar esta tecnologia. Trata-se de um ensaio acústico-mecânico onde as ondas ultra-sônicas excitam mecanicamente as partículas do material a ser analisado. Caracteriza-se num método não destrutivo permitindo a avaliação da integridade estrutural de uma peça sem a extração de corpos-de-prova e tendo como objetivo a detecção de defeitos ou descontinuidades internas, presentes nos mais variados tipos ou formas de materiais, e também a determinação de suas propriedades de rigidez. Permite maior rapidez para analisar grande população de amostras e versatilidade para se adequar a uma rotina padronizada numa linha de produção [3].

Durante o processo por extrusão de um composto de PVC de suspensão, mediante temperatura, tensão local e pressão, o composto é gelificado e fundido. Quanto maior o grau de gelificação do composto, mais homogêneo se encontrará o material. Estando os valores das propriedades acústicas correlacionados com a homogeneidade do material, também podem se correlacionar com o grau de gelificação do mesmo. Quanto menos homogêneo for o material maior será a dificuldade para onda ultrassônica atravessá-lo e menor será o grau de gelificação do mesmo. Portanto, as propriedades acústicas obtidas por ultrassom podem ser correlacionadas com o grau de gelificação de um composto de PVC de suspensão.

Estudos recentes [4] verificaram a possibilidade de aplicação do método de ultrassom para avaliação do grau de gelificação de tubos de PVC. Neste trabalho o objetivo foi aperfeiçoar a metodologia buscando, a partir do estudo de amostras de geometrias mais adequadas à aplicação da técnica, desenvolver sólida base teórica que possibilite a aplicação do método para qualquer geometria desejada, principalmente tubos.

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi aperfeiçoar a medida do grau de gelificação de compostos de PVC utilizando a técnica de Ultrassom. Para isso os resultados de ultrassom foram comparados com os obtidos por uma técnica já estabelecida para análise do grau de gelificação, que é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Com isso procura-se gerar conhecimento para que a técnica de ultrassom possa ser utilizada *in-line* durante o processamento do PVC para quantificar o grau de gelificação, principalmente durante a extrusão de tubos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos sobre PVC

2.1.1 Principais características [2]

O composto de PVC pode ser considerado o mais versátil dentre os polímeros termoplásticos, devido à grande diversidade de aditivos que podem ser incorporados, sendo possível a formulação de compostos com diversas características e aplicações, desde produtos rígidos, como os tubos e perfis para construção civil, até produtos flexíveis, como brinquedos e calçados, utilizando diferentes métodos de processamento como injeção, extrusão, calandragem, espalmagem, etc. Outra característica importante é a presença do átomo de cloro, que torna a molécula polar e aumenta a afinidade com uma ampla gama de aditivos em comparação com outros termoplásticos, adequando características desejáveis as diversas aplicações. O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com este material misturados com outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando assim sua separação para reciclagem.

A resina de PVC é atóxica e inerte, e se utilizados aditivos com as mesmas características, podem ser produzidos materiais especiais: materiais que permitem contato com alimentos, como filmes, lacres e laminados para embalagens; materiais médico-hospitalares, como mangueiras para sorologia, cateteres e bolsas de acondicionamento de sangue e plasma; até brinquedos e materiais infantis.

O PVC apresenta propriedades de isolante elétrico, como muitos materiais plásticos, além de outra duas características importantes, sendo anti-chama (resistência à propagação de chama), devido à molécula de cloro que naturalmente é responsável por esta característica, e sendo auto-extingüível, ou seja, ao cessar a fonte de calor, a chama se apaga imediatamente. Estas características lhe permitem ser muito utilizado em recobrimento e isolamento

de fios e cabos elétricos, forros e revestimentos residenciais, além de eletrodutos.

Também apresenta boa resistência química e às intempéries, isolamento térmico e acústico adequados, excelente acabamento e estética, etc. além da excelente relação custo-benefício que tornam este material apropriado para aplicações ligadas à construção civil, como em tubos e conexões, perfis, cabos e fios.

Em termos estequiométricos o PVC é obtido a partir de 57% de cloro, proveniente do cloreto de sódio, e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural, porém existindo tecnologias alternativas disponíveis para a substituição destes por alcoóis vegetais, como o da cana-de-açúcar. É um plástico caracterizado pelos produtos finais apresentarem longo ciclo de vida, maiores que 20 anos, como as lonas, os tubos e conexões, as mangueiras, etc.

O PVC é considerado um polímero essencialmente amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que esta varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, enquanto que em condições especiais é possível aumentar significativamente este valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, enquanto que se a polimerização for realizada a -75°C a cristalinidade é de cerca de 30% [2]. O baixo valor de cristalinidade facilita o processamento deste polímero. A massa molar do MVC (monômero de cloreto de vinila) é de 62,5 g/mol. Resinas típicas de PVC exibem grau de polimerização numérico médio na faixa de 300 a 2.500 e a massa molar numérica média entre 20.000 e 150.000 g/mol [2].

A massa molar das resinas de PVC normalmente é descrita através de medidas relacionadas à viscosidade de soluções diluídas do polímero. Nos Estados Unidos, costuma-se especificar a massa molar indiretamente através da viscosidade inerente, enquanto na Europa costuma-se especificá-lo através do chamado Valor-K. [3].

2.1.2 Aplicações

As principais aplicações do PVC são: construção civil (infra-estrutura e saneamento), calçados, embalagens, brinquedos, laminados técnicos, etc. A seguir na figura 2.1, são apresentados os principais segmentos de mercado para a aplicação do PVC no Brasil ocorridos em 2005. Significativamente os principais produtos são ligados à área da construção civil como tubos, conexões, perfis, fios e cabos.

O segmento de perfis é o que apresenta o maior potencial de crescimento no Brasil, apresentando como aplicações esquadrias, chapas rígidas, “*display*” para comunicação visual, materiais para revestimento e outros tipos perfis. No segmento de laminados e espalmados é possível uma ampla quantidade de produtos desde laminados flexíveis e semi-flexíveis, como materiais que imitam o couro, a camurça, materiais emborrachados (expandidos), entre outros, utilizados na indústria calçadista e na de confecção de roupas; até laminados reforçados, como lonas, bolsões de piscina, geomembranas, pisos de revestimento, entre outras aplicações diversas. Também no mercado calçadista pode ser utilizado em solados e outros componentes diversos. No segmento de embalagens é utilizado em frascos soprados e em filmes esticáveis e encolhíveis.

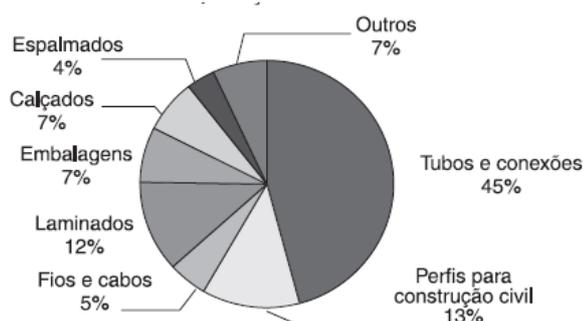


Figura 2.1 - Principais Mercados de Aplicações do PVC no Brasil em 2005 [2].

2.1.3 Polimerização

A polimerização do PVC é em cadeia, via radicais livres, ocorrendo a formação das macromoléculas em três estágios: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação ocorre decomposição do iniciador sob aquecimento, produzindo espécies muito energéticas, com formação de dois centros ativos. Imediatamente os radicais ativos atacam a dupla ligação do MVC (monômero cloreto de vinila), transferindo o centro ativo, dando início à polimerização. Normalmente para a polimerização do MVC em suspensão são utilizados como iniciadores: peroxidicarbonatos, peróxidos de diacila e ésteres peróxidos.

Na propagação ocorre transferência do centro ativo do radical monomérico para outro monômero, com crescimento da cadeia em altíssima velocidade e com a formação de macrorradicais. A terminação consiste na interrupção do crescimento da cadeia através do desaparecimento do centro ativo, ou seja, através da estabilização dos macrorradicais através de dois processos: combinação e/ou desproporcionamento.

Na combinação ocorre junção de dois macrorradicais formando uma única macromolécula. Já no desproporcionamento temos uma transferência do hidrogênio carbono-cauda de uma ponta da cadeia para o carbono-cabeça localizado na extremidade da outra cadeia formando duas macromoléculas [5].

Geralmente o PVC é denotado por meio de seu mero ou unidade de repetição, que é representado a seguir pela figura 2.2, onde n significa o grau de polimerização, ou seja, o número de unidades de repetição contidas na cadeia [5].

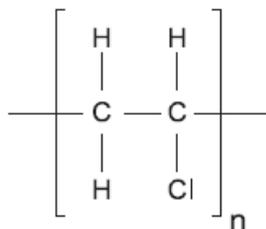


Figura 2.2 – Representação da unidade de repetição de uma das macromoléculas de PVC.

2.1.4 Resinas de suspensão

A resina de PVC pode ser sintetizada através de diferentes processos: suspensão; micro-suspensão; emulsão; solução e em massa. As resinas de suspensão atendem a cerca de 80% do consumo de PVC, e as resinas produzidas por micro-suspensão e emulsão a cerca de 10 a 15% e os 5% restante por outras técnicas como solução e em massa.

No processo de polimerização em suspensão, ocorre primeiramente o carregamento do reator com água desmineralizada, seguido de aditivos de polimerização, dispersantes (agentes de suspensão) e iniciadores. A seguir é feito vácuo no reator, seguido da adição de MVC liquefeito e de aquecimento da camisa do reator que inicia a polimerização, seguido de forte agitação. Nesta síntese o iniciador é solúvel no monômero que é protegido e dispersado pelo agente de suspensão, formando inúmeras gotas que se mantêm estáveis pela ação do dispersante, evitando-se a coalescência das gotas, sendo que com aquecimento a polimerização ocorre em cada gota individualmente. O diâmetro das gotas está entre 30 e 150 μm . A água será utilizada como meio de troca de calor, mantendo o sistema com temperatura controlada [5].

A resina de suspensão de PVC final se apresenta na forma de pó e apresenta uma estrutura de partículas complexa com baixo grau de cristalinidade, normalmente de 5 a 10%. A morfologia da partícula é representada pela figura 2.3.

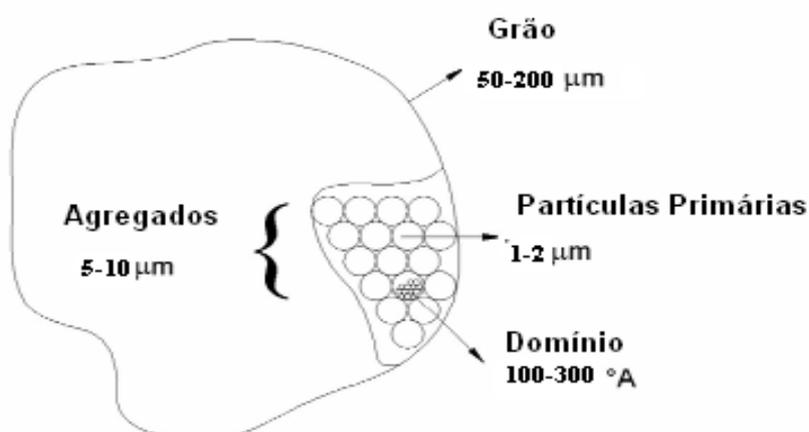


Figura 2.3 – Morfologia das partículas de PVC obtidas pelo processo de suspensão [4].

A resina é constituída de grãos com tamanho variando em média de 50 a 200 μm ; sendo que cada grão é constituído por muitos agregados formados por inúmeras partículas primárias de 1 a 2 μm de tamanho. As partículas são

compostas por domínios de 100 a 300 Å, formados por regiões cristalinas de tamanhos entre 50 e 100 Å, constituídas de estruturas lamelares com configuração predominantemente atática, mas apresentando pequenos segmentos sindiotáticos, interconectados por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa [4].

As partículas formadas terão formatos irregulares, semelhante à pipoca, com distribuição granulometria larga de 50 a 200 µm, e serão extremamente porosas, devido aos vazios existentes entre os aglomerados de partículas primárias formadas no interior da gota, que proporcionarão a essas resinas facilidade de absorção de aditivos incorporados na preparação do composto. Na figura 2.4 temos imagens da resina de suspensão, notadamente de formato irregular. Na figura 2.5 observa-se uma partícula de PVC suspensão envolta por uma membrana que apresenta aberturas que exibem sua estrutura interna, formada por aglomerados de partículas primárias e vazios, que tornam as partículas da resina porosas e de fácil incorporação de aditivos.

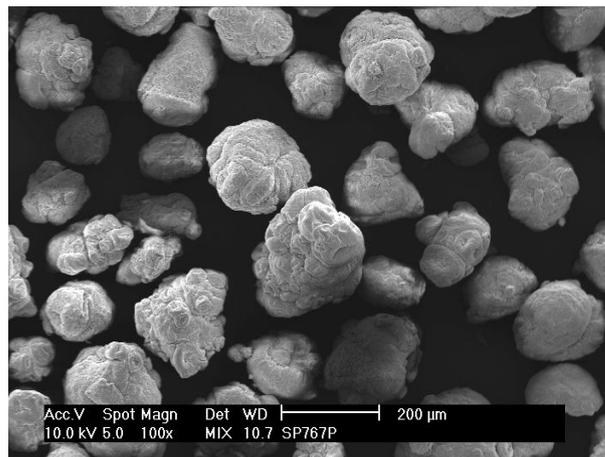


Figura 2.4 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura [2].

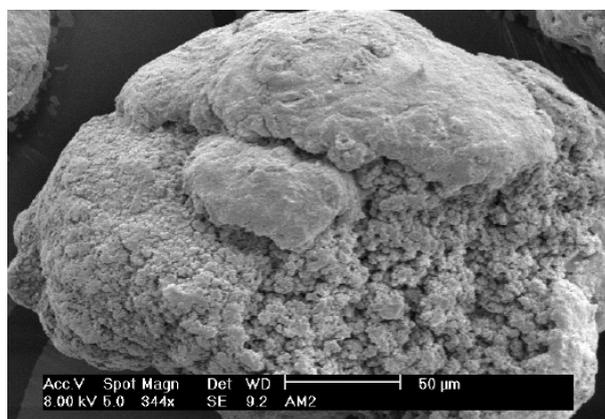


Figura 2.5 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura [2].

A porosidade presente nos grãos da resina de suspensão se deve aos espaços vazios presentes entre os aglomerados de partículas primárias. Isto também é possível de ser observado através de MEV, conforme pode ser observado na Figura 2.6.

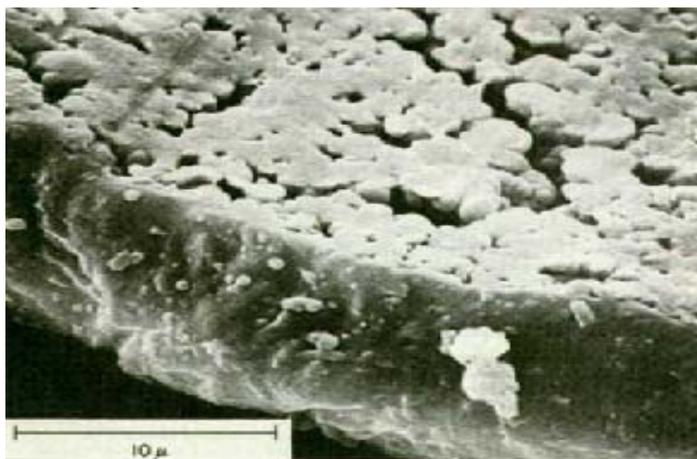


Figura 2.6 – Micrografia da estrutura interna do grão de resina de suspensão de PVC obtida por MEV [2].

2.2 Obtenção de compostos de PVC rígido do tipo *dry-blend*

A mistura da resina de PVC com aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo batelada, também denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade. Estes misturadores consistem basicamente de uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura, para as quais cada fabricante define sua geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes.

O ciclo de mistura recomendado para compostos de PVC rígido compreende a adição de todos os componentes da formulação no início e mistura em alta velocidade até que a temperatura da massa atinja entre 120 e 130°C, condição esta necessária para que alguns componentes da formulação (estabilizantes térmicos, cargas e lubrificantes sólidos) sofram fusão, revestindo por completo as partículas de resina.

A incorporação de cargas minerais e outros aditivos particulados, pode ser realizada no início da mistura, porém parte dos aditivos pode ser absorvida por elas, alterando características dos compostos, como por exemplo, a dureza ou o desempenho reológico, em função da absorção de lubrificantes. Na seqüência do processo de mistura, o composto deve ser resfriado rapidamente até temperaturas em torno de 40 a 50°C, de forma a evitar a formação de aglomerados de difícil manuseio posterior, bem como reduzir a tendência de degradação térmica do composto. O resfriamento é geralmente realizado em resfriadores verticais ou horizontais, sendo ambos encamisados para circulação de água para troca de calor mais eficiente entre o composto e as paredes do resfriador [2]. O composto assim produzido apresenta-se na forma de um pó seco de fluxo livre também denominado *dry-blend*.

2.3 Estrutura morfológica e a evolução do processo de gelificação

As condições de processamento bem como o ambiente termo-mecânico desenvolvido durante o processo de extrusão tendem a modificar a estrutura morfológica inicial da resina de PVC.

Para analisar a influência da morfologia na gelificação, existem técnicas capazes de monitorar a evolução da morfologia e o comportamento de gelificação e fusão como exemplos, a reometria de torque, a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia ótica com luz polarizada.

O comportamento da gelificação e de fusão de resinas e compostos de PVC podem ser estudados através da realização do ensaio em reometria de torque. Os ensaios em reometria de torque consistem no processamento controlado do material em uma câmara aquecida dotada de rotores de geometria adequada, girando de forma contra-rotacional. O equipamento é capaz de monitorar continuamente ao longo do ensaio parâmetros como torque necessário para movimentação dos rotores, a uma dada velocidade fixa, a temperatura da massa no interior da câmara e a energia consumida durante o ensaio. O reômetro de torque capaz de simular o processamento do material de forma controlada é esquematizado na figura 2.7. O mesmo é composto por um motor, um sensor de torque, dois rotores alinhados paralelamente a uma mesma distância um do outro rodando a dada velocidade de rotação em sentidos contrários (o rotor direito geralmente gira em sentido anti-horário e o

esquerdo no sentido horário.) e uma câmara com temperatura controlada onde se encontram os dois rotores.

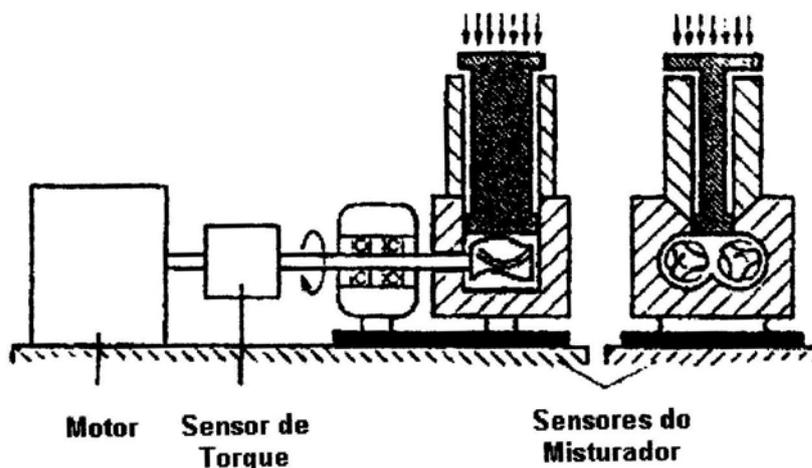


Figura 2.7 – Esquema de um reômetro de torque [?].

O polímero é colocado na câmara a uma dada temperatura, os rotores giram a uma dada velocidade tendo a função de misturar e homogeneizar o material dentro da câmara. O polímero é submetido a um fluxo turbulento e de grande cisalhamento, a resistência oferecida pelo material à mistura é proporcional a sua viscosidade, sendo medida através do torque dos rotores.

O uso de um reômetro de torque permite observar as dependências do tempo, variação do torque e de temperatura, necessário para caracterizar o progresso do processo de gelificação do PVC [6]. A influência da composição no processo de gelificação pode ser determinada através da análise dos parâmetros medidos, e da dependência do tempo nas mudanças do comportamento do composto de PVC. À medida que o composto é alimentado ainda sólido na câmara do reômetro, ocorre um aumento significativo nos valores de torque, seguido de uma diminuição do mesmo até um valor mínimo devido à deformação dos grãos. Uma curva típica da reometria de torque é mostrada na figura 2.8, que mostra as etapas do processo de gelificação e fusão do composto, além da determinação de parâmetros importantes no processamento, como o torque e o tempo necessário para a fusão e estabilização do composto de PVC.

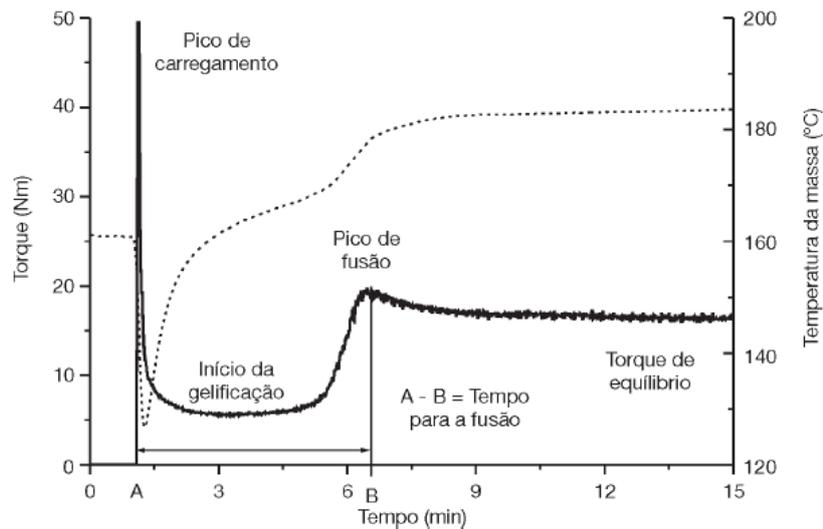


Figura 2.8 – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores [2].

O comportamento morfológico das partículas de PVC durante ensaio em um reômetro de torque é diferente do observado em uma extrusora, devido às condições impostas pelo reômetro de torque. No reômetro de torque ocorre primeiramente uma quebra das partículas exibindo um aglomerado de partículas primárias. Logo depois se observa que estas partículas se separam umas das outras, e o processo de interdifusão das cadeias poliméricas começa a ocorrer [7].

Covas [7] analisou o processo de gelificação de compostos de PVC durante sua extrusão através de rosca-dupla. Para analisar o desenvolvimento morfológico durante a gelificação, utilizou uma extrusora especial, desenvolvida com uma série de orifícios ao longo do barril da extrusora possibilitando a coleta de amostras do material em locais específicos do comprimento da rosca durante o processo de extrusão, mantidas as condições de processo constantes. O desenvolvimento morfológico das amostras retiradas ao longo do barril durante o processo de extrusão foi observado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O método de microscopia eletrônica de varredura consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos.

Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto um feixe no tubo de raios catódicos é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar. [8]

Covas [7], ao analisar no MEV as amostras retiradas ao longo do barril durante o processo de extrusão observou um mecanismo de gelificação semelhante ao observado por Allsopp [9], um mecanismo conhecido como CDFE que envolve primeiramente a compactação, densificação, fusão e alongação dos grãos de PVC.

Allsopp [9] sugere que em equipamentos industriais tais como as extrusoras de rosca dupla, o mecanismo de fusão inclui compactação(C), densificação(D), fusão(F) e alongação (E) dos grãos de PVC, mecanismo conhecido como CDFE, com muito pouco ou nenhum grão moído. Inicialmente, os grãos são compactados, densificados e sua porosidade interna é progressivamente eliminada com aumento da pressão e da temperatura, então se inicia um processo de fusão intra-granular, ou seja, dentro de cada grão. A figura 2.9 ilustra a fusão parcial intra-granular (dentro das partículas primárias). Após a esta fusão e com o resfriamento do material observa-se a formação de cristais secundários e também se observa cristais primários remanescentes da fusão parcial e cristais secundários.

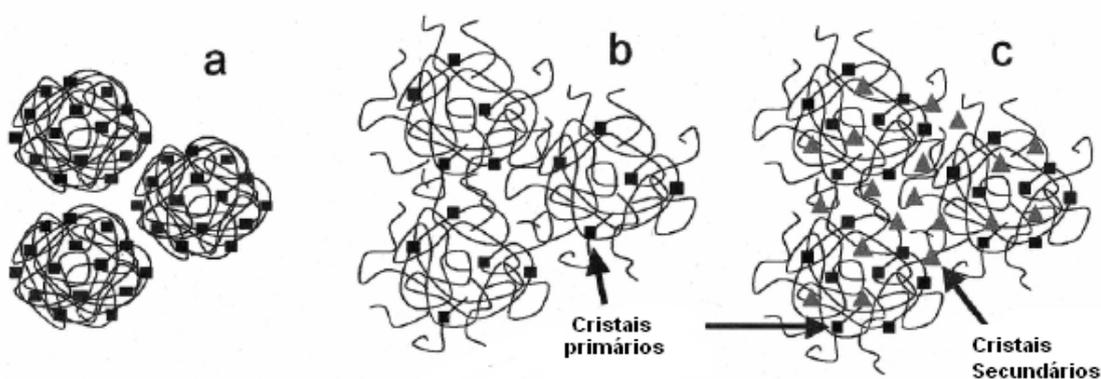


Figura 2.9 – Fusão intra-granular das partículas primárias: a) cristais primários dentro das partículas primárias após polimerização. b) Durante processamento, uma fusão parcial dos cristais primários ocorre. c) Com o resfriamento, tem-se uma destruição das partículas primárias, observando-se a formação de uma “rede” composta de cristais primários remanescentes da fusão e cristais secundários [9].

A figura 2.10 ilustra o desenvolvimento morfológico durante o processamento de um composto de PVC de suspensão utilizando Reometria

de Torque e o desenvolvimento morfológico durante o processo de extrusão do composto.

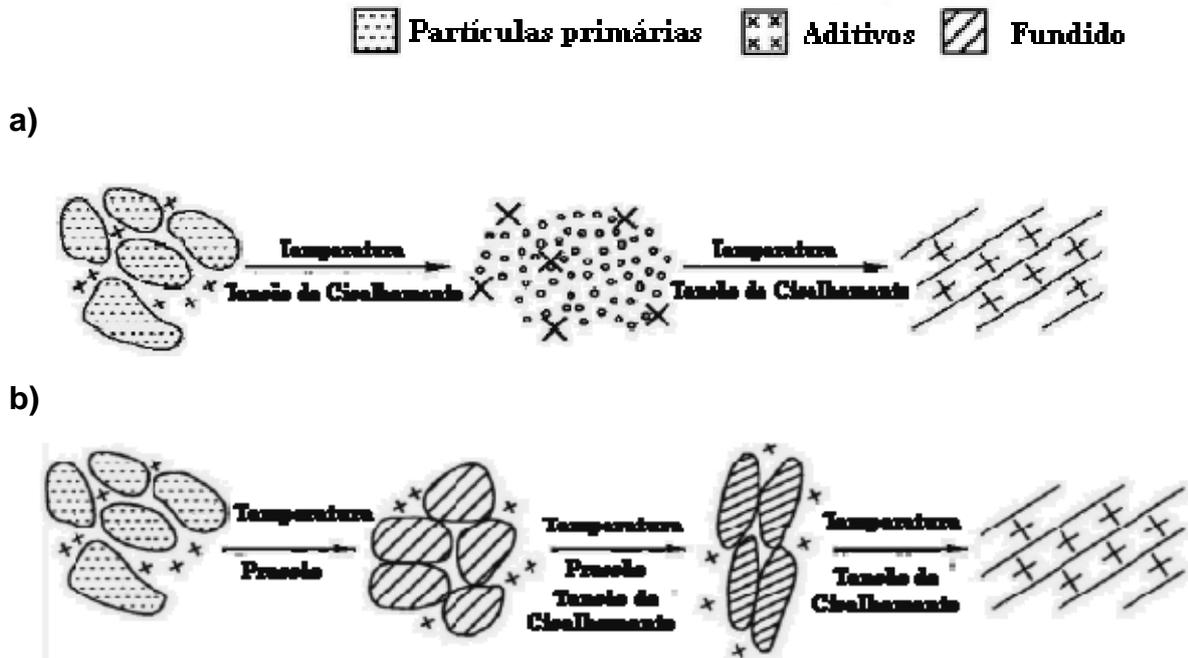


Figura 2.10 – a) desenvolvimento morfológico durante ensaio em Reometria de Torque de composto de PVC de suspensão. b) desenvolvimento morfológico durante processo de extrusão de composto de PVC de suspensão [7].

O processo de gelificação deve ser descrito como uma desintegração de vários níveis morfológicos através da combinação de temperatura, pressão e tensão local acompanhado pelo desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo e com o resfriamento o desenvolvimento de uma cristalização secundária.

A relação entre os parâmetros de processamento e as propriedades do produto final tem sido estudada largamente. A principal conclusão obtida é que o processo de gelificação é o principal elo entre as condições de processamento e as propriedades mecânicas do produto transformado [11]. O grau de gelificação é um parâmetro muito importante já que pelo seu controle, este irá influenciar de maneira significativa as propriedades mecânicas do produto final. [6].

A caracterização morfológica dos compostos de PVC pode ser realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), após a retirada de amostras durante a análise no reômetro de torque e na extrusora.

Existem técnicas de ensaio que podem direta ou indiretamente serem utilizadas para a caracterização do grau de gelificação do PVC. Microscopias eletrônica e ótica, análise em calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades reológicas, absorção de solventes e avaliação de propriedades mecânicas são as principais técnicas utilizadas para esse fim [12]. Para o DSC por fluxo de calor a diferença de fluxo de calor é medida entre a amostra e uma referência, quando ambas são submetidas a um programa de temperatura, ou seja, submetidas a um aquecimento ou resfriamento. O calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) pela amostra é registrado através de uma curva DSC [13]. As transições térmicas decorrentes de alterações físicas e químicas que ocorrem durante o aquecimento ou o resfriamento da amostra estão relacionadas com a perda ou ganho de energia ou com mudanças na capacidade calorífica específica da amostra. As transições são, geralmente, observadas através de picos ou degraus na curva DSC obtida. A integração do pico, ou seja, a área sob o pico, fornece a energia necessária para a transição.

Quando um composto de PVC de suspensão é caracterizado através de DSC, uma ampla faixa endotérmica de aproximadamente 140°C até 230°C é obtida, este comportamento pode ser observado na Figura 2.11 que representa uma curva DSC obtida para um composto de PVC não processado, ou seja, não gelificado. Esta região endotérmica é atribuída à fusão das regiões ordenadas ou cristalinas que equivale a aproximadamente 10% da massa molar do PVC [14]. A faixa de temperatura de fusão ampla indica uma grande dispersão de tamanhos de cristalitos e graus de perfeições.

Temperaturas de processamento padrão, como por exemplo, entre 180°C e 200°C para extrusão, não são altas suficiente para fundir todos os cristais primários. Apenas uma fusão parcial ocorre. A parte cristalina que se fundiu pode se recristalizar durante o resfriamento, e uma nova ordem cristalina pode ser criada denominada “cristalização secundária”, além daquela proporcionada pelos cristais que não fundiram durante o processamento, denominados como cristais primários.

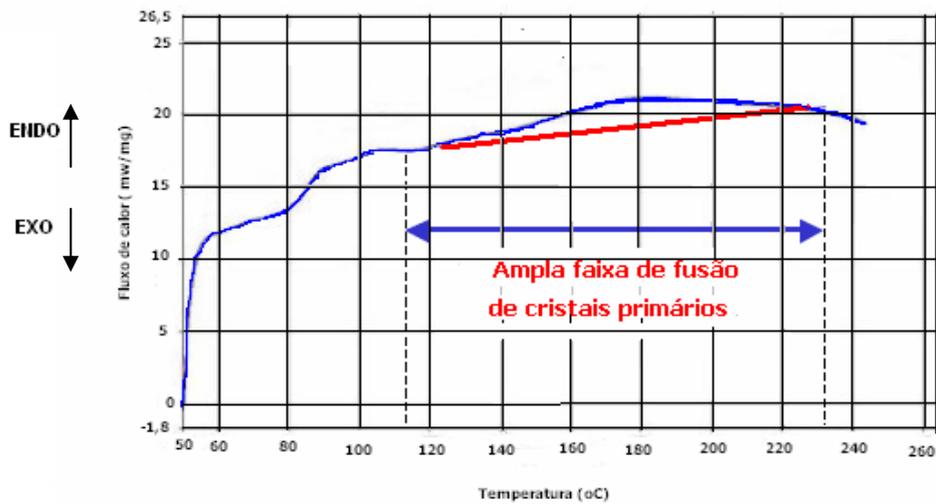


Figura 2.11 – Curva DSC para compostos de PVC não processados [14].

Gilbert e Vyvoda [15] foram os primeiros a identificar dois picos endotérmicos para compostos de PVC rígidos e processados, ou seja, que foram submetidos ao processo de extrusão. Estes picos são ilustrados como A e B na Figura 2.12, e representam o comportamento complexo de fusão para compostos de PVC já processados.

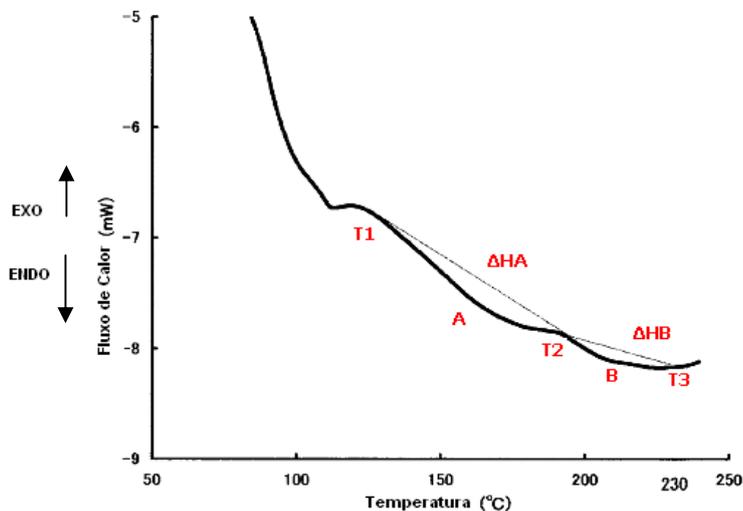


Figura 2.12 – Curva DSC para compostos de PVC processados [15].

O pico B, que ocorre em temperaturas mais elevadas, é consequência da fusão dos cristais primários formados durante a polimerização. O pico A, por sua vez, que ocorre em mais temperaturas mais baixas, representa a fusão dos

cristais secundários, gerados durante o resfriamento de amostras já processadas.

A temperatura T2, que ocorre exatamente entre o final do pico A e início do pico B, deve ser considerada uma medida direta da máxima temperatura de fusão alcançada durante o processamento [14]. Na prática, a temperatura T2 pode ser difícil de ser identificada em casos em que os picos A e B estão muito próximos. Estando o processo de gelificação relacionado com a destruição dos cristais primários formados durante a polimerização, quanto maior o grau de gelificação e também a temperatura de processamento maior será esta destruição e menor será a área do pico B. O processo de gelificação também está relacionado com a formação dos cristais secundários, os aumentos do grau de gelificação e da temperatura de processamento tendem a aumentar a formação dos cristais secundários e aumentar a área do pico A.

Segundo Fillot [14], sendo a área do pico A correspondente a variação de entalpia ΔH_A e sendo a área do pico B correspondente à variação de entalpia ΔH_B , a razão de entalpias ($\Delta H_A / \Delta H_A + \Delta H_B$) fornece o grau de gelificação.

$$\%G = \frac{\Delta H_A}{\Delta H_A + \Delta H_B} \times 100 \quad (1)$$

A homogeneidade das propriedades mecânicas e suas variações ao longo do comprimento de produtos extrudados de PVC dependem da homogeneidade da gelificação que pode ser avaliada através do ensaio de imersão em Cloreto de Metileno. Trata-se de um teste simples que consiste na imersão de uma amostra de produto final de PVC rígido no solvente de cloreto de metileno, sendo que esta imersão no solvente provoca um inchamento na amostra.

Dependendo da temperatura de processamento, os produtos de PVC apresentam vários níveis de resistência ao cloreto de metileno. Amostras de PVC processadas em diferentes condições apresentam diferenças significativas quanto à resistência à ação a solventes como o cloreto de metileno e a conclusão alcançada é que esta resistência à ação de cloreto de metileno, por exemplo, está fortemente relacionada com o processo de gelificação.

Se o grau de gelificação do composto de PVC for alto, sua resistência ao cloreto de metileno também será alta, sofrendo apenas um inchamento uniforme. Porém se o composto de PVC apresentar um pequeno grau de gelificação, a imersão deste composto no cloreto de metileno provocando a separação das partículas primárias que estão apenas sinterizadas, sendo portanto, fortemente afetado e apresentando baixa resistência química a este solvente [2].

O grau de gelificação na camada central, ao longo da espessura, do tubo de PVC deve ser de 4 a 10% menor que em camadas mais externas do tubo. O teste de Cloreto de Metileno traz resultados satisfatórios para graus de gelificação entre 45-50% [17]. Uma importante limitação do teste de imersão em cloreto de metileno é que este não pode diferenciar amostras que alcançaram alto grau de gelificação; a razão é que o cloreto de metileno não produz um ataque superficial para graus de gelificação acima de um grau moderado.

Johansson [18] durante sua pesquisa utilizou a combinação de irradiação de elétrons com o teste de Cloreto de Metileno, e concluiu que com esta combinação o teste de Cloreto de Metileno se estendeu para amostras com alto grau de gelificação. A irradiação de elétrons que é realizada em um microscópio eletrônico de varredura causa certo dano à amostra que a torna mais susceptível ao ataque do cloreto de metileno. Amostras com alto grau de gelificação são altamente resistentes ao cloreto de metileno e após uma pequena dose de irradiação se tornam menos resistentes.

2.4 Correlação entre gelificação e propriedades mecânicas finais

O grau de gelificação influencia fortemente nas propriedades físicas e mecânicas do composto de PVC rígido extrudado. Porém, não é necessário atingir o máximo grau de gelificação para que o material processado atinja os máximos valores em determinadas propriedades. Por exemplo, produtos de PVC rígido podem apresentar ótimo desempenho mecânico com graus de gelificação abaixo de 100%.

A resistência ao impacto, por exemplo, aumenta com o aumento do grau de gelificação até atingir um valor máximo [7], ou seja, existe um valor ótimo

para certo grau de gelificação. Este fenômeno pode ser observado na Figura 2.13.

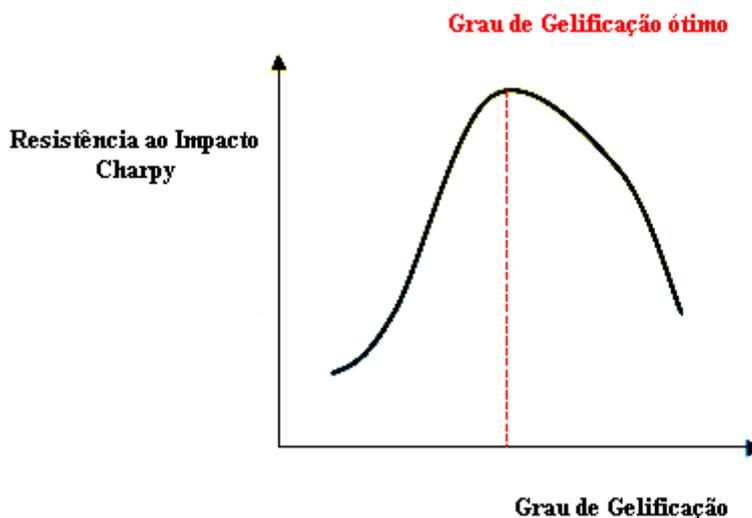


Figura 2.13 – Curva da resistência ao Impacto para um composto de PVC rígido em função do Grau de Gelificação da resina [16].

Durante o ensaio de impacto de compostos de PVC, a tensão aplicada provoca a formação de pequenos vazios estruturais entre as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão, sendo que estes pequenos vazios estruturais ajudam a dissipar as tensões aplicadas [2]. Porém, se o grau de gelificação do composto de PVC é baixo, as tensões aplicadas podem ser suficientes para separar as partículas primárias, uma vez que a ligação entre as mesmas é fraca, fazendo com que o material sofra fratura com facilidade apresentando baixa resistência ao impacto.

Para o grau de gelificação ótimo, as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão apresentam o máximo grau de coesão, com forças de interação extremamente fortes, persistindo na estrutura interna do composto os pequenos vazios estruturais que atuam como aliviadores de tensão, porém neste caso as forças de ligação são capazes de resistir à tensão aplicada, elevando a resistência ao impacto para um valor máximo. Para valores acima do grau de gelificação ótimo tem-se uma matriz vítrea de PVC sem vazios estruturais.

Neste caso o mecanismo de alívio de tensões não ocorre e o composto rompe-se de forma frágil devido à concentração de tensões e propagação

facilitada da fratura, apresentando o composto baixa resistência ao impacto. Por outro lado, parâmetros como tensão no escoamento e alongamento no escoamento são independentes do grau de gelificação [7].

2.5 Fundamentos do ensaio utilizando propagação de ondas

2.5.1 Introdução

Nesse item são apresentados alguns aspectos básicos do ensaio utilizando propagação de ondas. Tais aspectos são conhecimentos já estabelecidos e fundamentados, citados em muitos artigos recentes, mas a atribuição desses fundamentos a esses artigos não seria adequada. Por outro lado, são princípios fundamentais que norteiam o ensaio e que, portanto, devem ser apresentados, ainda que de forma resumida, para o entendimento dessa pesquisa. Assim, o texto apresenta os conceitos fundamentais da onda e de sua propagação em meios materiais utilizando definições relatadas em [19-22].

2.5.2 Definições

Há uma divisão das vibrações mecânicas em função da faixa de frequências capazes de serem captadas pelo ouvido humano. Assim, são considerados ultrassons as ondas produzidas com frequências superiores a 20000 Hz.

O ensaio utilizando propagação de ondas de ultrassom é definido como um ensaio mecânico, já que a propagação das ondas excita mecanicamente as partículas do material, as quais executam movimento de oscilação em torno da posição de equilíbrio. O ensaio é considerado não destrutivo uma vez que durante a passagem da onda não há alteração do meio.

Dentre as muitas técnicas não destrutivas o ultrassom tem sido apontado como uma das mais passíveis de transferência para o setor industrial, o que a torna muito importante.

Para que seja possível a geração de uma onda de ultrassom é necessário contar-se com o efeito piezoelétrico, descoberto pelos irmãos Pierre e Jacques Curie em 1880. Apesar dessa descoberta, as aplicações utilizando esse princípio só foram iniciadas 35 anos após, pois não havia, na época,

conhecimento tecnológico suficiente que permitisse a utilização daqueles efeitos na geração de ondas ultra-sônicas.

O efeito piezoelétrico ocorre em elementos de cristal de quartzo ou cristal sintético (cerâmicas) de zirconato - titanato, titanato de bário etc. nos quais a corrente elétrica provoca compressão e expansão alternadas, ou seja, são elementos que transformam corrente elétrica em vibração mecânica. O mesmo cristal converte também o pulso mecânico em corrente elétrica. A vibração no cristal faz variar suas dimensões físicas que, por sua vez, acarretam o aparecimento de um campo elétrico. Esse campo gera sinais que podem ser amplificados e mostrados em um osciloscópio ou registrador, permitindo o desenvolvimento de equipamentos que, dia a dia, vão se tornando mais e mais sofisticados e especializados.

A existência de correlações entre as constantes de propagação e as propriedades físicas e mecânicas de um dado material permite avaliar e determinar estas propriedades através da propagação de ondas planas neste material. Estas ondas, que se originam do cristal piezoelétrico, executam movimento harmônico simples.

As constantes de propagação ultrassônica mais importantes quando se pensa no uso dessa técnica na avaliação de materiais são a velocidade e a amplitude. A amplitude está relacionada com energia inicial do pulso e, em materiais, durante a propagação da onda ocorre o fenômeno da absorção ou atenuação, responsável pela redução da amplitude da onda.

Para que a propagação das ondas se dê de forma mais próxima à ideal, onde a teoria é totalmente válida, o comprimento de onda (λ) deve ser bem menor do que o tamanho da peça (propagação em meio infinito) e bem maior do que o menor elemento constituinte do material. Os valores dessas relações ainda não estão bem estabelecidos para todos os materiais. Há autores que indicam que grandes dispersões começam a ocorrer quando o tamanho do elemento que constitui o material é cerca de 1/10 do comprimento de onda. Caso contrário, se o comprimento de onda for grande comparado às dimensões dos grãos, ocorrerá um tipo de dispersão conhecido como dispersão de Rayleigh e a atenuação será proporcional à quarta potência da frequência. Entretanto, a dispersão de Rayleigh não é significativa para frequências abaixo de 1MHz.

Quando o transdutor não está adequadamente acoplado ao material a ser avaliado haverá ar entre eles. Essa camada de ar provocará atenuação da onda por reflexão, além de variação de velocidade de acordo com a lei de Snell. Por essa razão é necessário utilizar-se material acoplante entre o transdutor e o material a ser inspecionado. Quanto mais próxima a impedância do acoplante com a do material a ser inspecionado, menores serão as reflexões da onda e maiores, portanto, a transmissão da mesma no material.

Quando o movimento das partículas que constituem o meio sólido ou fluido é no mesmo sentido que a propagação da onda, a onda é chamada de longitudinal. Estas ondas produzem zonas de compressão e rarefação na microestrutura do material e, por essa razão, são muitas vezes chamadas de ondas de compressão. O comprimento de onda é, nesse caso, a distância entre as zonas de compressão.

Quando o movimento das partículas é perpendicular à direção de propagação da onda, essa onda é denominada transversal. Em meios materiais, estas ondas originam tensões cisalhantes e o termo ondas de cisalhamento é, muitas vezes, usado. Nesse caso o comprimento de onda corresponde à distância entre dois planos nos quais as partículas do material se encontrem em um mesmo estado.

As ondas longitudinais e transversais puras ocorrem quando o meio é infinito, ou seja, quando o comprimento de percurso da onda é muitas vezes maior do que o comprimento de onda (λ).

Há, ainda, as ondas de *Rayleigh*, ou mais comumente denominadas ondas de superfície. Nesse caso somente as partículas localizadas próximas da superfície estão sujeitas ao movimento e esse movimento é descrito por uma elipse de maneira que haverá componentes longitudinais e transversais. Quando as dimensões do meio de propagação, segundo os eixos x, y ou z, se aproximam do comprimento de onda o meio torna-se finito. No caso de uma placa, por exemplo, onde $h < \lambda$ a onda é chamada de *Lamb*.

2.6 Uso do ultrassom na caracterização de materiais – fundamentos

2.6.1 Introdução

Da mesma forma que no item anterior, serão apresentados os fundamentos que demonstram os equacionamentos que permitem o uso do ensaio de ultrassom na caracterização mecânica dos materiais. Para isso serão utilizados conceitos de mecânica dos materiais apresentados em [23]

2.6.2 Fundamentação

O ensaio de ultrassom pode ser utilizado na caracterização de materiais por que, ao se propagar a onda provoca pressão mecânica cuja resposta dependerá das propriedades do meio.

Aplicando-se a lei de Hooke em uma direção específica de um meio material se pode escrever a equação 2

$$p = -E \frac{\partial u}{\partial x} \quad (2)$$

em que p designa a pressão ou tensão decorrente da ação da onda e E representa o módulo de elasticidade ou módulo de Young do material.

A equação geral da onda é dada pela equação 3

$$u = u_0 \cos(\omega t - kx) \quad (3)$$

Derivando-se a equação 3 em relação a x e substituindo este valor na expressão 2, obtém-se a equação 4:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= -u_0 k \sin(\omega t - kx) \\ p &= E u_0 \sin(\omega t - kx) \end{aligned} \quad (4)$$

Derivando-se, agora, a equação 3 em relação a t e substituindo o resultado, juntamente com a equação 4, na expressão 5 que representa a impedância do meio se obtém a expressão 6

$$Z_a = \frac{p}{\dot{u}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \dot{u} = -\omega u_0 \text{sen}(\omega t - kx)$$

$$Z_a = \frac{p}{\dot{u}} = \frac{E u_0 k \text{sen}(\omega t - kx)}{\omega u_0 \text{sen}(\omega t - kx)} \quad \text{ou,}$$

$$Z_a = E \frac{k}{\omega} \quad (6)$$

Substituindo os respectivos valores de k e ω na equação 6, obtém-se:

$$Z_a = E \frac{\frac{2\pi}{\lambda}}{\frac{2\pi}{T}}$$

$$Z_a = E \frac{T}{\lambda} \quad (7)$$

Uma vez que a velocidade de propagação da onda é dada por $V = \lambda/T$, a equação 7 pode ser reescrita como:

$$Z_a = \frac{E}{V} \quad (8)$$

Derivando-se a equação 2 em relação a x ,

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -E \frac{\partial u^2}{\partial x^2} \quad (9)$$

De acordo com a Segunda Lei de Newton,

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (10)$$

Igualando-se as equações 9 e 10, obtém-se:

$$E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (11)$$

A equação diferencial que descreve a propagação da onda é dada por:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (12)$$

Substituindo a equação 12 na equação 11, obtém-se:

$$E = \rho v^2 \quad (13)$$

Dessa forma, para uma dada direção de um material homogêneo e linear o módulo de elasticidade pode ser obtido utilizando-se a equação 13.

No entanto, os sólidos em geral possuem comportamento que são descritos pela lei de Hooke generalizada, a qual relaciona tensões e deformações em diferentes direções, as quais são correlacionadas entre si. A relação entre tensão e deformação é feita por meio da matriz das componentes elásticas do material (matriz de rigidez).

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} \varepsilon_{lm} \quad (14)$$

Onde C_{iklm} é um tensor de quarto grau conhecido como *tensor de constantes elásticas* ou *tensor rigidez*. Esse tensor pode ser composto por 81 componentes elásticos independentes correspondentes aos índices i, k, l e m que podem assumir valores iguais a 1, 2 ou 3 (matriz 9x9):

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1112} & C_{1121} & C_{1113} & C_{1131} & C_{1123} & C_{1132} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2212} & C_{2221} & C_{2213} & C_{2231} & C_{2223} & C_{2232} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3312} & C_{3321} & C_{3313} & C_{3331} & C_{3323} & C_{3332} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2312} & C_{2321} & C_{2313} & C_{2331} & C_{2323} & C_{2332} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1312} & C_{1321} & C_{1313} & C_{1331} & C_{1323} & C_{1332} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1212} & C_{1221} & C_{1213} & C_{1231} & C_{1223} & C_{1232} \\ C_{3211} & C_{3222} & C_{3233} & C_{3212} & C_{3221} & C_{3213} & C_{3231} & C_{3223} & C_{3232} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3112} & C_{3121} & C_{3113} & C_{3131} & C_{3123} & C_{3132} \\ C_{2111} & C_{2122} & C_{2133} & C_{2112} & C_{2121} & C_{2113} & C_{2131} & C_{2123} & C_{2132} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{21} \end{bmatrix}$$

Assim, como exemplo, a tensão σ_{12} pode ser correlacionada com a deformação por meio da expressão, que permite verificar que o comportamento do material em uma direção não é independente:

$$\sigma_{12} = C_{1211}\varepsilon_{11} + C_{1222}\varepsilon_{22} + C_{1233}\varepsilon_{33} + C_{1212}\varepsilon_{12} + C_{1221}\varepsilon_{21} + C_{1213}\varepsilon_{13} + C_{1231}\varepsilon_{31} + C_{1223}\varepsilon_{23} + C_{1232}\varepsilon_{32}$$

Uma vez que C_{iklm} é simétrico em relação a l e m, pode-se permutar estes índices fazendo com que a matriz se reduza a 36 elementos dos quais 21 termos são independentes.

Muitas vezes, por simplicidade, é conveniente utilizar a notação matricial ao invés da notação tensorial. Nessa notação o seguinte esquema é adotado:

Notação tensorial: 11 22 33 23,32 13,31 12,21

Notação matricial: 1 2 3 4 5 6

A complexidade da matriz de rigidez depende do comportamento do material em termos de anisotropia, entendida como sendo a variação da resposta de um material em relação à direção da aplicação do carregamento e está ligado à organização da estrutura interna desse material.

Assim, do ponto de vista prático considera-se a complexidade dos materiais em relação aos planos 1, 2 e 3. Ou seja, um material que tenha constantes influenciadas por três planos perpendiculares de simetria elástica é determinado ortotrópico. Esse material apresentaria matriz de rigidez composta de 9 constantes independentes : seis termos diagonais (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66}) e três constantes fora da diagonal (C_{12} , C_{13} e C_{23}).

Para materiais com isotropia transversal o material pode possuir um eixo de simetria no qual o comportamento do material seja igual. Nesse caso a matriz de rigidez se reduz de 9 para 5 constantes independentes sendo três na diagonal e duas fora dela. Por exemplo, se o comportamento do material fosse igual nos eixos 2 e 3 os termos da diagonal seriam (C_{11} , $C_{22} = C_{33}$, $C_{55} = C_{66}$) e fora da diagonal (C_{12} , C_{13}).

Finalmente, um material isotrópico é caracterizado por uma matriz de rigidez composta por apenas dois elementos independentes, sendo um deles da diagonal (C_{11}) e outro fora dela (C_{12}). Tendo em vista que C_{44} pode ser escrita como sendo $(C_{11} - C_{12})/2$ essa matriz é representada por

$$[\mathbf{C}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{bmatrix} \quad (15)$$

A matriz de flexibilidade $[\mathbf{S}]$ de um material isotrópico é dada por:

$$[\mathbf{S}] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \quad (16)$$

Onde E é o módulo de Young (relação entre tensão e deformação em uma dada direção), G é o módulo de cisalhamento (relação entre tensão e deformação de cisalhamento) e ν é o coeficiente de Poisson (relação entre a deformação transversal e a deformação longitudinal).

Tendo em vista que o inverso da matriz de rigidez $[C]^{-1}$ é a matriz de flexibilidade $[S]$, a obtenção de $[C]$ por meio dos conceitos de propagação de ondas permite obter os parâmetros elásticos do material (E , G e ν).

Por outro lado, partindo da equação 12 obtida para um material linear, e utilizando complexos procedimentos matemáticos, em 1877 Christoffell obteve as relações entre os coeficientes da matriz de rigidez (C_{ii} and C_{ij}) e a velocidade de propagação das ondas (V_{ii} and V_{ij}) em meios materiais tridimensionais (equação 17).

$$[C = \rho V^2] \quad (17)$$

Onde ρ é a massa específica do material e os coeficientes C_{ii} and C_{ij} são obtidos utilizando-se ondas longitudinais e transversais, respectivamente.

Assim, considerando um material isotrópico, devem ser determinados os termos o C_{11} é calculado utilizando a equação 17 na qual a velocidade é determinada com a onda propagando-se na direção 1 e polarizando-se também na direção 1. Para isso é necessário o uso de um transdutor de onda longitudinal.

Para a determinação de C_{44} é necessário que a onda se propague 2 e se polarize na direção 3 ou se propague na direção 3 e se polarize na direção 2, considerando a notação matricial. Portanto, é necessário o uso de transdutor de onda transversal.

Para a determinação do termo fora da diagonal seria necessária a propagação da onda fora do eixo de simetria. No entanto, para materiais isotrópicos, há uma relação entre os termos, permitindo o cálculo de C_{12} .

2.7 A propagação das ondas de ultrassom na detecção de falhas

O ensaio de propagação de ondas pode ser utilizado, ainda, na detecção de falhas ou alterações na estrutura do material uma vez que tais alterações afetam o percurso da onda e, portanto, sua velocidade de propagação.

Assim, conhecendo-se a velocidade padrão de propagação de uma onda em um meio íntegro, se pode determinar os efeitos de interferências, devidas a defeitos ou mudanças estruturais, por meio de avaliações da variação da velocidade de propagação.

2.8 Fatores que afetam a propagação das ondas

Assim como qualquer método de ensaio, para que os resultados sejam mais adequados e precisos, a utilização do ultrassom deve, à medida do possível, obedecer aos princípios teóricos.

A propagação de ondas de ultrassom é afetada por vários parâmetros tais como: umidade do meio de propagação, dimensão da peça em relação ao comprimento de onda, dimensão do elemento que compõe o material em relação ao comprimento de onda, frequência da onda e acoplamento do transdutor ao material em análise. Nem todos os fatores têm a mesma importância para todos os materiais.

Para o caso do PVC a questão da umidade, por exemplo, é irrelevante já que não se trata de material higroscópico como é o caso da madeira. Já os demais fatores citados devem ser considerados.

2.8.1 Dimensão e geometria da peça

As equações gerais apresentadas nos estudos sobre propagação de ondas em meios sólidos partem do princípio ideal de que o meio de propagação é infinito, ou seja, o comprimento de onda (λ) é muito superior às dimensões da seção transversal do corpo pelo qual essa onda atravessa. Um meio infinito é um meio no qual a velocidade de propagação da onda independe do comprimento de onda e da frequência (meio não dispersivo).

Quando a dimensão da peça a ser ensaiada, segundo a direção de propagação da onda, se aproxima do comprimento de onda (λ) o meio passa a se denominar finito e, nesse caso, os fenômenos de reflexão e de refração das ondas começam a afetar a propagação e, portanto, a teoria elementar não é mais aplicada diretamente, pois o meio passa a ser dispersivo.

Além do comprimento da peça, a dimensão da seção transversal (ou do diâmetro) da peça em relação ao diâmetro do transdutor também afeta a condição de meio infinito.

Na prática, quando não se tem a situação ideal, faz-se aproximação da teoria, mas é importante que essas aproximações não sejam ignoradas por quem as aplica. Há vários estudos realizados no material madeira que mostram

a preocupação tanto com a geometria quanto com a dimensão das peças a serem ensaiadas. No caso de materiais viscoelásticos como é o caso da madeira essa preocupação se fundamenta, também, na resposta do material ao ensaio.

Bucur [19] estudou a variação da velocidade de propagação da onda de ultra-som, em função da variação da secção transversal, em corpos-de-prova de *Sapin Douglas (Abies alba)*. No início do ensaio a amostra apresentava $L = 30$ cm, $b = 10$ cm, $h = 10$ cm e ao final do experimento $L = 30$ cm, $b = 10$ cm, $h = 0.7$ cm. A autora demonstrou haver redução de 12% na velocidade entre a relação $b/h=1$ e a relação $b/h=14$. É importante destacar que os equacionamentos teóricos de propagação da onda são realizados considerando-se uma vara de forma que a relação $b/h=1$ seria a mais adequada já que no caso de $b/h=14$ o que se tem é praticamente uma chapa.

Um segundo fator preponderante na variação da velocidade longitudinal é a relação entre o comprimento de percurso da onda (L) e o comprimento de onda (λ) já que o equacionamento teórico é feito considerando-se que o meio de propagação é infinito.

Bucur [19] analisou a variação de velocidade de ondas longitudinais em função da relação L / λ , em corpos-de-prova de Hêtre (*Fagus sylvatica*) verificando que a taxa mais acentuada de redução da velocidade longitudinal ocorre entre as relações $L/\lambda = 0,1$ e $L / \lambda = 1$, com variação de aproximadamente 30%, enquanto que as relações $L / \lambda = 1$ e $L / \lambda = 10$ a variação fica em 2,6%. A autora indica, ainda, que o comprimento de onda não pode ser menor que a dimensão do maior elemento estrutural do material, que podem ser, por exemplo, fibras, grãos ou até mesmo cristais em alguns casos.

Bartholomeu et al [24] estudaram a dispersão das ondas de ultra-som em função da geometria das peças de madeira. Para isso realizaram dois tipos de avaliação da propagação da onda. Primeiramente ensaiaram tábuas de eucalipto nas quais mantinham a seção e variaram o comprimento e depois, mantendo o comprimento e variando a seção. As peças estavam com umidade de aproximadamente 12% e tinham comprimento inicial de 2 m e seção transversal variando de (0,05 m x 0,07 m) a (0,05 m x 0,14 m). Dois tipos de onda foram avaliados – de superfície e compressão – ambas na direção longitudinal. Para facilitar o entendimento do fenômeno de dispersão da onda,

a variação da velocidade foi expressa em função da relação: distância de propagação da onda (d) versus comprimento de onda (λ). Segundo os autores, a velocidade de propagação da onda de superfície depende do plano de polarização e, geralmente, a polarização no plano LR produz velocidade mais alta do que no plano LT. Os autores concluíram que para $d/\lambda > 5$ as ondas de superfície se transformam em ondas de compressão com mesma velocidade de propagação, além de representar intervalo no qual a velocidade de propagação da onda deixa de ser afetada pelo comprimento de percurso. Sendo assim, para relações d/λ acima desse valores tanto ondas de superfície como de compressão podem ser utilizadas para a avaliação do material. Além disso, os autores concluíram que é recomendado que a seção transversal tenha relação R/T maior do que 0,3 de V_{LL} e que 0,75 de V_{TT} uma vez que nessa faixa as velocidades de propagação se tornam constantes.

Oliveira et al [25] apresentaram estudo sobre a variação da velocidade ultra-sônica longitudinal em função do comprimento da peça de madeira utilizando transdutor de frequência 22 kHz. As espécies utilizadas foram: pinus caribaea (*Pinus caribaea var. caribaea*) eucalipto citriodora (*Eucalyptus citriodora*), eucalipto grandis (*Eucalyptus grandis*) e jatobá (*Hymenaea sp*). Para o estudo foram feitas medições do tempo de propagação das ondas ultra-sônicas, com o comprimento variando de 300 cm a 10 cm e mantendo-se a seção transversal constante de 12 cm x 5 cm. Os resultados indicaram que existe um ponto crítico na relação L/l , a partir do qual não ocorre mais interferência na velocidade obtida. Neste estudo, observou-se que é necessário o corpo-de-prova ser três vezes maior que o comprimento de onda.

2.8.2 Frequência e dimensões do transdutor

Herzig [26] apud Trinca [27] ensaiou corpos de prova de seção transversal de 0,025 m x 0,025 m e comprimento de 0,005 m; 0,01 m; 0,025 m; 0,05 m; 0,075 m e 0,100 m da espécie Epinette (*Picea sp*). Para o desenvolvimento do trabalho utilizou frequências de 1MHz e 5 MHz, em ondas longitudinais. Seus resultados demonstraram que, até um comprimento de 0,05m, a velocidade aumenta com o aumento da frequência, confirmando o fato de a madeira se constituir de um material viscoelástico. Isso ocorre porque,

no caso de sólido viscoelástico, as freqüências elevadas se propagam mais rapidamente que as baixas freqüências.

Bucur [19] estudou a variação da velocidade de propagação do ultra-som em “*carottes de sondage*” da espécie Hêtre, de 0,005 m de diâmetro, utilizando as freqüências de 80 kHz e 2 MHz. Os resultados encontrados pela autora mostram que houve um aumento da velocidade longitudinal decorrente do aumento da freqüência. Para 80 kHz, a velocidade foi de 4150m/s e à 2 MHz, foi de 4665 m/s, constituindo-se num aumento de 12%.

Bucur e Feeney [28] apud Bucur [19] avaliaram a influência da freqüência do transdutor na velocidade de propagação de ondas de ultra-som utilizando tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal. Para o estudo utilizaram freqüências de 100, 250, 500, 1000 e 1500 kHz. Os autores concluíram que a velocidade na direção longitudinal (V_{LL}) é a mais afetada pela freqüência do transdutor, havendo um aumento significativo da velocidade de 100 kHz a 500 kHz. Acima dessa freqüência a velocidade continua aumentando, mas esse aumento é bem menor. Segundo os autores, os valores baixos de velocidade (por volta de 3000 m/s) obtidos a 100 kHz foi conseqüência da dispersão geométrica ocorrida devido à relação entre o tamanho do transdutor e a seção da peça. Esse resultado corrobora os obtidos por Davis (1948). A velocidade nas demais direções longitudinais (V_{RR} e V_{TT}) e também as obtidas com ondas de cisalhamento (V_{TR} , V_{LT} e V_{LR}) não foram afetadas pela freqüência.

Bucur [19] relata que quando a dimensão da seção transversal da peça não é algumas vezes maior do que o diâmetro do transdutor ocorre o fenômeno denominado “efeito de parede”. Além disso, se o transdutor envolve toda a seção da peça, o fenômeno da transmissão confina a onda ao corpo-de-prova como uma guia de onda.

Para se enviar um sinal por meio de uma onda é necessário um pulso, constituído por um grupo de ondas denominado *pacote* ou *trem* de ondas. A superposição das ondas produz uma onda resultante de freqüência aproximadamente igual às freqüências das ondas originais. Se um pacote de onda mantém a sua forma à medida que se desloca no meio material, todas as ondas harmônicas que o compõem terão a mesma velocidade, mas isso só acontece num meio infinito.

Dessa forma, num meio finito, a velocidade de fase (velocidade média das ondas que constituem o *trem* de ondas) não é igual à velocidade de grupo. Rayleigh (1877) apud Herzig [26] introduziu esse conceito e Davis (1948) apud Herzig [26] apresentou curvas experimentais aproximadas para a correção dos valores da velocidade de fase e de grupo para o valor de velocidade das ondas longitudinais em um meio infinito em função da relação entre o raio da peça (a) e o comprimento de onda (λ). De acordo com a curva estabelecida por Davis (1948) ensaios utilizando $a/\lambda < 0,7$ e $a/\lambda < 1,2$ conduzem a resultados de velocidade de fase e de grupo, respectivamente, muito variáveis uma vez que estariam em região não constante da curva.

O campo acústico de um transdutor é subdividido em duas regiões – campo próximo e campo distante. A região de campo próximo à face do transdutor caracteriza-se pela ocorrência de superposição entre as ondas de ultra-som. As ondas interferem-se construtivamente e destrutivamente provocando máximos e mínimos na intensidade do campo acústico. Na região de campo distante, as ondas de ultra-som sofrem interferência construtiva de maneira a formar uma frente de onda quase plana que se atenua à medida que se propaga no meio e distanciando-se da fonte. Por ser uma região de interferência deve-se tomar o cuidado de se utilizar uma peça com comprimento superior ao comprimento do campo próximo.

O comprimento do campo próximo (N) é função do diâmetro do elemento cristalino (D), da frequência do transdutor (f) e da velocidade de propagação da onda no material (V) e pode ser calculado pela equação 18.

$$N = \frac{D^2 f}{4V} \quad (18)$$

Além disso, a relação D/λ indica o padrão de radiação da onda no campo distante. Em princípio, quanto maior a relação D/λ melhor é a resolução e a penetração do sinal. No caso inverso se observa a emissão de componentes indesejáveis de ondas transversais. Por outro lado, o comprimento do campo próximo aumenta à medida em que a relação D/λ aumenta, de forma que é necessário adotar o transdutor que permita melhor

adequação do comprimento de campo próximo e do comprimento da peça a ser avaliada.

Quando o ensaio é realizado é necessário garantir-se, ainda, que o sinal seja recebido com boa amplitude. A amplitude do pulso recebido é função da atenuação do sinal durante a propagação da onda. Essa atenuação é influenciada pelo material avaliado e é atribuída a dois fatores principais. Um desses fatores é a dispersão da onda, resultado da não homogeneidade do material. Se a microestrutura do material interfere em suas propriedades, é natural se esperar que os mecanismos de propagação de onda estejam relacionados, com sua estrutura.

O segundo fator que contribui para a atenuação do sinal é a absorção, a qual consiste na conversão da energia sonora em calor. A absorção aumenta com a frequência, mas a taxa de crescimento é muito menor do que dispersão. Dessa forma, a escolha da frequência adequada ao tamanho da peça a ser avaliada (tanto no caso da seção transversal para evitar-se a reflexão da onda nas bordas quanto em termos de comprimento, garantindo-se que a leitura seja feita no campo adequado) é de fundamental importância para que os resultados do ensaio sejam representativos.

Trinca [29] ensaiou 119 corpos-de-prova de *pinus elliottii* e 244 corpos de prova de *eucalypto grandis* utilizando transdutores de onda longitudinal e faces planas de 25kHz, 45 kHz, 80 kHz, 100 kHz, 500kHz e 1000kHz de frequência. Cada corpo-de-prova foi ensaiado com transdutores de todas as frequências indicadas totalizando 1464 medições para o eucalypto e 714 medições para o pinus. Os resultados demonstraram que, para as duas espécies, a velocidade aumenta com o aumento da frequência do transdutor, sendo esse aumento mais acentuado para frequências até 500 kHz e, acima dessa frequência, a velocidade se mantém praticamente constante. Os autores concluíram, também, que a velocidade foi afetada pela seção transversal da peça ensaiada, tendo sido estatisticamente diferentes nas duas seções estudadas e que as diferenças entre velocidades nas diferentes seções foram mais significativas para os transdutores de maior frequência. A velocidade foi fortemente afetada pela frequência do transdutor para frequências abaixo de 500 kHz (correspondentes a relações comprimento de percurso/comprimento de onda inferiores a 3,0).

2.9 Aplicação do ensaio de ultrassom

Na literatura, encontra-se a aplicação da técnica de ultra-som para a caracterização dos mais diversos tipos de materiais, sendo mais abundantes no aço, na madeira e chapas de fibra e no concreto.

No caso da madeira, chapas de fibra e do concreto as pesquisas vêm sendo realizadas para determinar as constantes elásticas do material, para classificar o material por meio de correlações com ensaios estáticos já tradicionalmente utilizados e, ainda para avaliar defeitos [11], [30-39].

Outro exemplo encontrado foi a utilização da técnica para determinar as constantes elásticas de materiais compósitos de fibra de vidro/epóxi. [40]. No caso desse trabalho as velocidades de propagação da onda longitudinal e transversal no material foram obtidas e, com a equação de Christoffel e um algoritmo não-linear por mínimos quadrados, foi obtido o tensor de rigidez elástico de materiais compostos. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com um modelo denominado “Regra das Misturas” e com resultados da literatura..

A técnica de ultra-som também tem sido aplicada esporadicamente durante o processamento de materiais poliméricos, *in-line* e *on-line*, como exemplos para investigar e monitorar processo de fusão durante extrusão [41], para monitorar densidade de espuma extrudada [42] e para monitorar processo de polimerização durante extrusão reativa [43].

No trabalho de monitoramento *in-line* do processo de fusão durante extrusão [41] investigou-se o fenômeno de fusão polimérica em uma extrusora contra-rotacional dupla rosca usando o método de monitoramento ultrasônico *in-line*. O grau de fusão de uma mistura de partículas não fundidas com polímero fundido no canal da rosca foi caracterizado pela análise da atenuação da onda ultrasônica. Segundo Wang [41] dependendo da localização em que a sonda ultrasônica é instalada na extrusora é necessário que haja algumas análises. Um sensor ultrasônico na matriz inclui análises e avaliações quanto a influência do comportamento do fluxo fundido polimérico, da estabilidade do fluxo, do tempo de residência e da distribuição do fluxo na medida ultrasônica a ser realizada. Com o sensor ultrasônico instalado no barril da extrusora as análises e avaliações devem ser feitos quando ao desgaste da rosca e do barril, distribuição do tempo de residência e monitoração da polimerização.

No trabalho de monitoramento da densidade da espuma extrudada, através da sua correlação com as propriedades acústicas do polímero fundido [42] observou-se que as propriedades acústicas do polímero fundido foram afetadas por mudanças nas variáveis de processo de propriedades do material fundido.

Já no trabalho de monitoramento da polimerização do metacrilato de metila (MMA) [43] através do desenvolvimento de um sistema ultrassônico on-line durante a extrusão reativa do material, uma câmara reativa foi desenvolvida para monitoramento ultrassônico da polimerização do MMA, simulando tamanho real de canal numa extrusora dupla rosca. A conversão de metacrilato para polimetacrilato foi calculada a partir da velocidade longitudinal ultrassônica usando a regra de mistura. Depois, a conversão calculada foi comparada com a determinada usando DSC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para monitorar a evolução da morfologia e o comportamento da gelificação e fusão de compostos de PVC, foram utilizadas quatro formulações, como mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Formulações dos compostos de PVC utilizados.

Ingrediente	Composto (pcr)*				Função na formulação
	1	2	3	4	
NORVIC[®] SP 767 RA	100	100	100	100	Resina de PVC de suspensão
BAROPAN[®] SMS 2310	3,0	3,0	3,0	3,0	Estabilizante térmico à base Cálcio e Zinco
Barralev[®] C	4,0	4,0	-	-	Carga reforçante (CaCO ₃)
PARALOID[®] KM334	3,5	-	3,5	-	Modificador de impacto
Barolub[®] L-PL	0,2	0,2	0,2	0,2	Lubrificante Interno

* "pcr" ou "phr", notação comum nas formulações de PVC, corresponde a partes (em peso) de cada um dos ingredientes em cada 100 partes (em peso) de resina de PVC⁽¹⁾.

As formulações foram escolhidas partir de uma formulação típica utilizada para tubos, que é a formulação do o composto 1. Nas outras formulações foram removidos o modificador de impacto ou a carga reforçante, ou ainda os dois simultaneamente.

A resina NORVIC[®] SP 767 RA, fornecida pela Braskem S.A., é um homopolímero de PVC obtido por polimerização em suspensão, com valor K de 66,5 a 68,0 e densidade aparente de 0,56 g/cm³.

O estabilizante térmico utilizado foi o BAROPAN[®] SMS 2310, da Baerlocher, um complexo à base de cálcio e zinco com ponto de fusão de aproximadamente 105°C.

Como carga reforçante foi utilizado o Barralev[®] C, da Imerys, que é um carbonato de cálcio (CaCO₃) precipitado com densidade aparente de 0,45 a 0,62 g/cm³. Foi utilizado também o PARALOID[®] KM334, da Rohm and Haas, um modificador de impacto de base acrílica com densidade aparente que varia entre 0,41 a 0,63 g/cm³. Como lubrificante interno foi utilizado o Barolub[®] L-PL, da Baerlocher, à base de ácido esteárico.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Compostos de PVC

Os compostos na forma dry-blend foram preparados em um misturador intensivo com resfriador vertical (MECANOPLAST modelo ML-9) responsável pela incorporação e homogeneização dos aditivos na resina de PVC. A Figura 3.1 mostra uma foto do misturador intensivo.



Figura 3.1 – Misturador intensivo com resfriador vertical MECANOPLAST modelo ML-9, do laboratório da Braskem S.A.

Os componentes das formulações foram adicionados na câmara cilíndrica do misturador e foram misturados em alta velocidade até que a temperatura da massa atingisse 120°C. Depois o composto foi descarregado para um resfriador para ser resfriado rapidamente até temperatura por volta de 40°C.

3.2.2 Reometria de torque aplicada a estudos de gelificação

Foi utilizada para monitorar o comportamento da gelificação e fusão dos compostos de PVC mediante temperatura e tensão local e também para

simular o processamento dos compostos em diferentes temperaturas. Para obtenção de amostras com diferentes valores de grau de gelificação foi utilizado um reômetro de Torque (Haake-Rheomix 600p), ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Reômetro de Torque Haake-Rheomix 600p, do laboratório da Braskem S.A.

Os compostos foram avaliados segundo ASTM D2538-02 com rotação de 60 RPM e massa de 74,0 gramas para todos os ensaios. Em condições escolhidas os ensaios foram repetidos e interrompidos, em 2,0 minutos e 4,0 minutos visando a retirada de amostras. A Tabela 3.2 exibe as diferentes condições de ensaio utilizadas para a preparação de todos os corpos de prova.

Tabela 3.2 – Condições utilizadas para a preparação de cada corpo de prova.

Código do corpo de prova	Composto utilizado	Temperatura de ensaio utilizada na reometria de torque (°C)	Tempo de retirada da amostra (min.)
(1/170/2)	1	170	2
(1/170/4)	1	170	4
(1/180/2)	1	180	2
(1/180/4)	1	180	4
(2/170/2)	2	170	2
(2/170/4)	2	170	4
(2/180/2)	2	180	2

(2/180/4)	2	180	4
(2/190/2)	2	190	2
(2/190/4)	2	190	4
(3/170/2)	3	170	2
(3/170/2)*	3	170	2
(3/170/4)	3	170	4
(3/170/4)*	3	170	4
(3/180/2)	3	180	2
(3/180/4)	3	180	4
(4/170/2)	4	170	2
(4/170/4)	4	170	4
(4/180/4)	4	180	4
(4/180/2)	4	180	2

Os corpos de prova (3/170/2)* e (3/170/4)* são repetições dos corpos de prova (3/170/2) e (3/170/4), realizados para verificar a repetibilidade do método.

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

Logo após os ensaios de reometria de torque as amostras foram submetidas à prensagem a quente para obtenção de corpos de prova cúbicos, que posteriormente foram ensaiados por ultrassom e DSC. A necessidade dos corpos de prova serem cúbicos surgiu devido à dimensão do transdutor utilizado para realizar as medidas de ultrassom, que possuía aproximadamente 20 mm de diâmetro. Para a realização da medida, a superfície do corpo de prova de prova tem de estar no mínimo circunscrita ao transdutor. Como a aplicação da técnica para corpos de prova poliméricos está em desenvolvimento foi necessária a realização de medidas nas três direções dos corpos de prova, justificando a geometria cúbica. Posteriormente serão apresentadas as dificuldades ocasionadas pela espessura elevada dos corpos de prova.

Para isso foi utilizada uma Prensa Hidráulica MA098/AR2020 de 30 toneladas da Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda., apresentada na Figura 3.3, e um molde de aço inox desenvolvido nos laboratórios da UFSCar, ilustrado na Figura 3.4. Para a preparação dos corpos de prova a prensa foi mantida à 140°C por 5 minutos e foram utilizadas pressões que variaram de 5 a 15 toneladas-força (tf). Durante a prensagem, a pressão foi inúmeras vezes aliviada para a retirada do ar aprisionado no interior dos corpos de prova, evitando assim, a formação de vazios e eventuais aumentos de pressão locais

que poderiam causar a degradação localizada. Foram obtidos corpos de prova cúbicos de aproximadamente 25 mm de aresta.

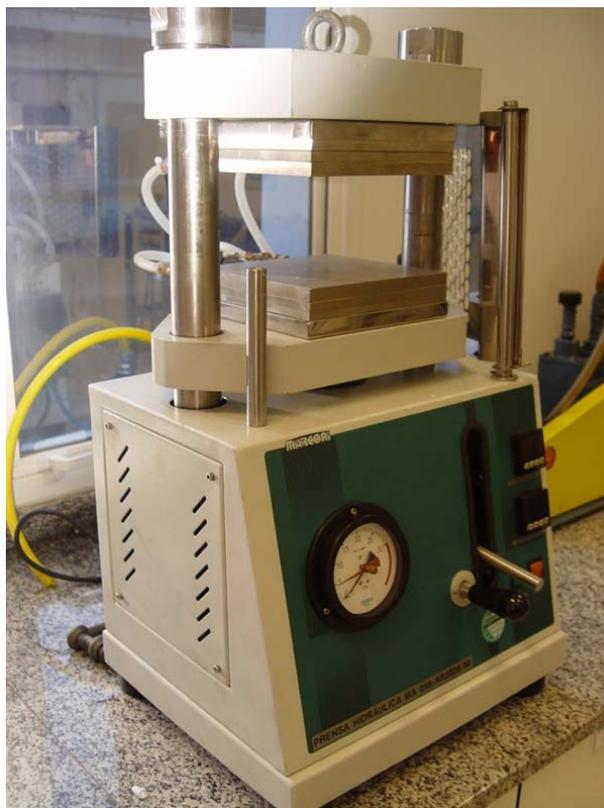


Figura 3.3 – Prensa Hidráulica MA098/AR2020 de 30 toneladas da Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda., da Braskem S.A.

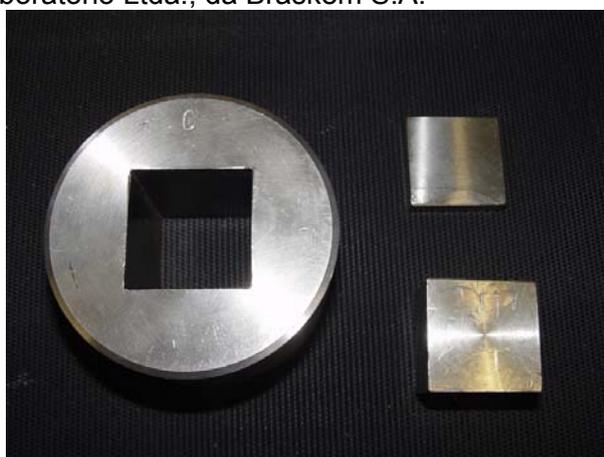


Figura 3.4 – Molde de aço Inox utilizado para a preparação dos corpos-prova.

3.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização por DSC foi realizada num equipamento DSC 200 PC da Netzsch, com o intuito de se determinar o grau de gelificação das amostras obtidas por reometria de torque/prensagem. Estas amostras, processadas no Reômetro de Torque, foram ensaiadas no DSC sendo aquecidas de 20 a

230°C, sob uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. e fluxo do gás de purga de 100 ml/min. A temperatura máxima de 230°C e o fluxo do gás de purga elevado foram utilizados para evitar possíveis danos ao equipamento gerados pela liberação de ácido clorídrico (HCl) oriunda da degradação do PVC. Já a taxa de aquecimento utilizada foi escolhida após a realização de testes utilizando 5, 10 e 25°C/min., sendo que a última apresentou as curvas com melhor separação entre os picos.

3.2.5 Ultrassom

O ensaio de ultrassom foi realizado com o objetivo de correlacionar o grau de gelificação de amostras de PVC rígido, obtido através da técnica de DSC com valores de velocidade de propagação das ondas de ultrassom.

Adicionalmente os ensaios de ultrassom foram utilizados para a determinação da matriz de rigidez que, por meio da inversão, permite determinar os parâmetros elásticos tais como coeficiente de Poisson, e módulo elástico e de cisalhamento. Estes parâmetros também foram utilizados para avaliar a correlação com o grau de gelificação dos corpos de prova.

As amostras ensaiadas foram aquelas obtidas por reometria de torque/prensagem, e de grau de gelificação conhecido, através do ensaio de DSC. Os ensaios foram realizados utilizando-se equipamento Panametrics e as medições foram realizadas utilizando transdutores de onda longitudinal e transversal, ambos com frequência de 1,0 MHz. Para a realização das medições os pares de transdutores foram posicionados em superfícies opostas e paralelas dos corpos de prova cúbicos. Cada corpo de prova foi analisado em três direções, sendo realizadas três medidas em cada direção.

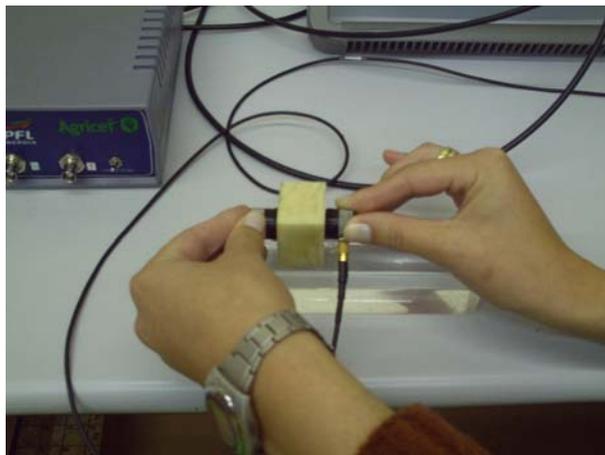


Figura 3.5 – Ensaio de ultrassom.

A dimensão do corpo-de-prova, cubos de aproximadamente 30 mm de aresta, foi determinada para garantir os aspectos teóricos da propagação de ondas. Tendo em vista que a velocidade média nesse material é de cerca de 2000 m/s e a frequência do transdutor é de 1 MHz, o comprimento de onda é aproximadamente 2 mm, permitindo que a relação entre comprimento de onda e comprimento de percurso seja de cerca de 15 vezes garantindo-se a condição de propagação em meio infinito. Além disso, é necessário que se garanta que o transdutor fique circunscrito ao corpo-de-prova. O transdutor utilizado tinha 13 mm de diâmetro permitindo, portanto, respeitar essa condição.

De posse do tempo de propagação da onda, determinou-se a velocidade utilizando-se a expressão dada em (19):

$$V = \frac{L}{t} \times 10^6 \quad (19)$$

Onde:

V = velocidade de propagação da onda em uma determinada direção (m.s-1);

L = comprimento de percurso da onda (m), equivalente à dimensão do corpo de prova na direção de medição.

t = tempo de propagação da onda em uma determinada direção (μs).

De posse das velocidades longitudinal e transversal obtidas nos ensaios dos corpos-de-prova determinou-se a matriz de rigidez:

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

A determinação de C_{11} é feita por meio da equação 20 e de C_{44} pela equação 21.

$$C_{ii} = \rho V_{ii}^2 \quad (20)$$

Onde ρ é a densidade e V_{ii} é a velocidade obtida utilizando-se o transdutor de onda longitudinal, por meio do qual a onda se propaga na direção i e polariza também na direção i .

$$C_{ij} = \rho V_{ij}^2 \quad (21)$$

Onde V_{ij} é obtida utilizando-se o transdutor de onda transversal, por meio do qual a onda se propaga na direção i e polariza na direção j , ou vice-versa.

De posse de C_{11} e C_{44} se determina o valor de C_{12} por meio da equação 22.

$$C_{12} = C_{11} - 2 C_{44} \quad (22)$$

O inverso da matriz de rigidez é a matriz de flexibilidade $[C]^{-1} = [S]$ a qual está associada aos parâmetros elásticos E , G e ν .

$$[S] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{bmatrix}$$

Desta forma foram obtidos os valores do módulo de elasticidade longitudinal (E), do módulo de elasticidade de cisalhamento ou transversal (G) e do Coeficiente de Poisson (ν).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da gelificação dos compostos de PVC através de reometria de torque

O ensaio de reometria de torque foi utilizado para a obtenção de amostras com diferentes graus de gelificação. Para isso foram variadas as condições de ensaio e as curvas de torque x tempo e temperatura x tempo, podem ser visualizadas nas figuras Figura 4.1 e Figura 4.2 a seguir.

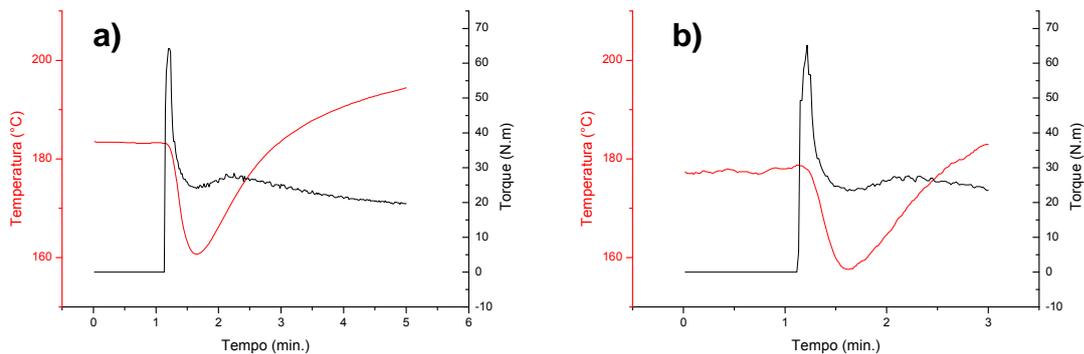


Figura 4.1 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (2/180/4) e b) (2/180/2).

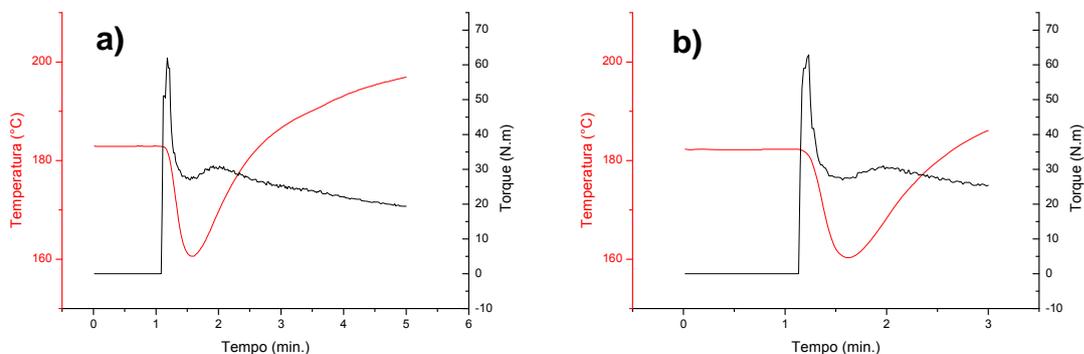


Figura 4.2 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (1/180/4) e b) (1/180/2).

Fixando-se as variáveis temperatura (180°C) e formulação (formulação 2 na Figura 4.1 e formulação 1 na Figura 4.2) é possível analisar a influência do tempo de ensaio no comportamento de gelificação das amostras. Amostras retiradas com dois minutos de ensaio apresentaram uma temperatura ao final do ensaio cerca de 5°C acima da temperatura nominal, que nesse caso foi de 180°C. Já para amostras retiradas com quatro minutos de ensaio, a

temperatura final foi por volta de 15°C superior à temperatura nominal. Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante (as demais curvas Temperatura x Torque x Tempo estão mostradas no Apêndice A). Tal comportamento provavelmente se deve ao aquecimento viscoso gerado pela tensão de cisalhamento imposta durante a reometria de torque.

Esse comportamento pode ter gerado gradientes de temperatura durante a prensagem, já que a mesma foi realizada a 140°C. Dessa forma o material em contato direto com o molde se resfriou mais rapidamente enquanto o interior da massa polimérica permaneceu por mais tempo em temperaturas mais elevadas de quase 200°C. Esse fato, além de gerar graus de gelificação muito acima do esperado, impediu que os corpos de prova fossem homogeneamente gelificados, ou seja, a superfície apresentou graus de gelificação menores e o centro graus de gelificação maiores e em alguns até degradação excessiva. Um bom exemplo é o corpo de prova (1/180/4) que está mostrado na Figura 4.3. Para esse corpo de prova, por exemplo, foram encontradas diferenças de cerca de 15% entre o grau de gelificação medido na superfície e no centro.

Nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 estão mostrados os cortes transversais dos corpos de prova que evidenciam a presença de vazios e a variação na coloração que está diretamente ligada ao grau de gelificação.

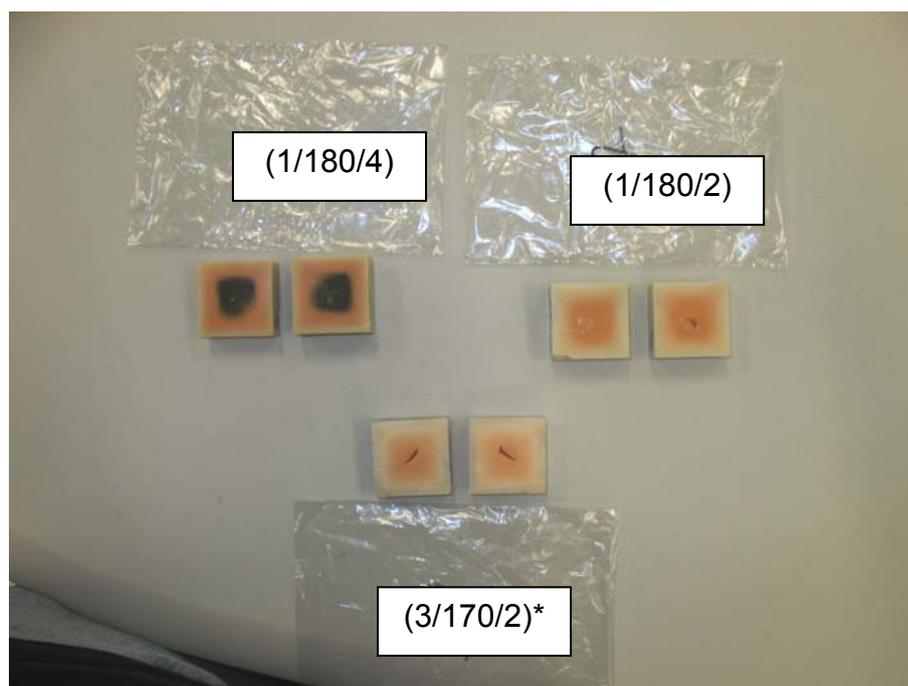


Figura 4.3 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (1/180/4), (1/180/2) e (3/170/2)*.

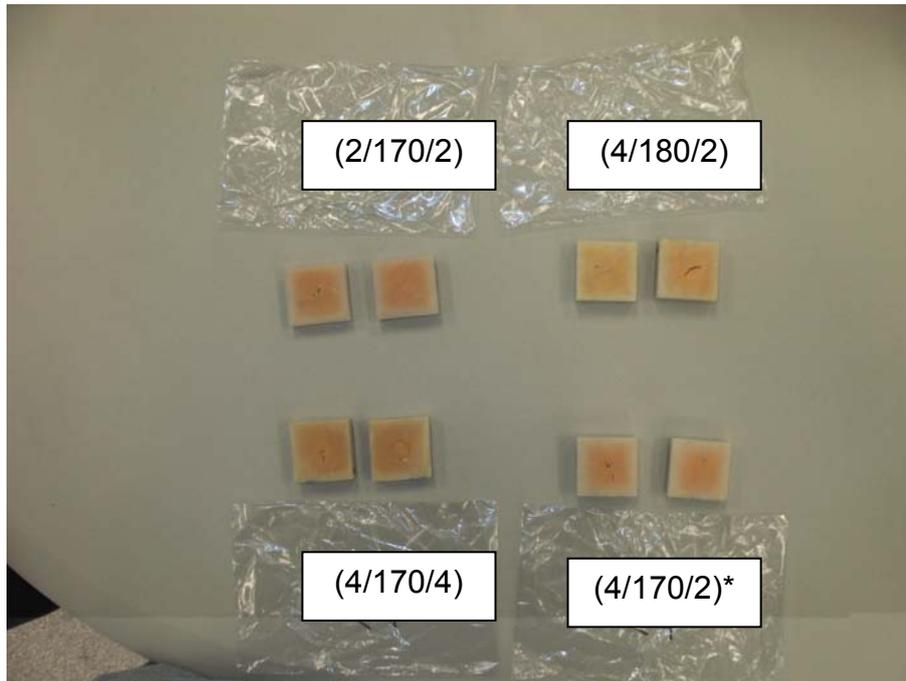


Figura 4.4 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/190/2), (4/170/2), (1/170/4) e (1/170/2).

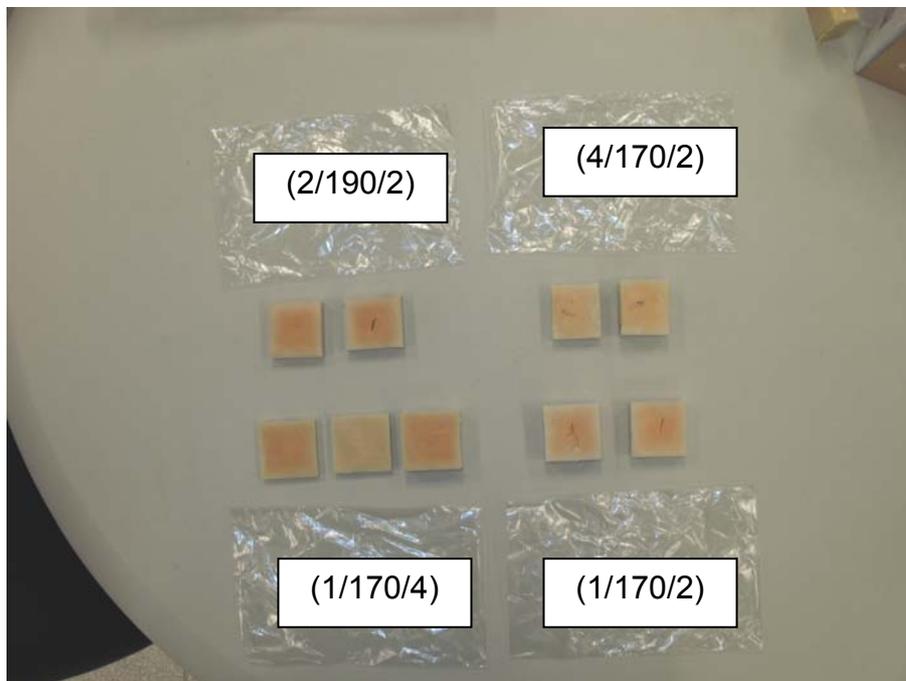


Figura 4.5 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/190/2), (4/170/2), (1/170/4) e (1/170/2).

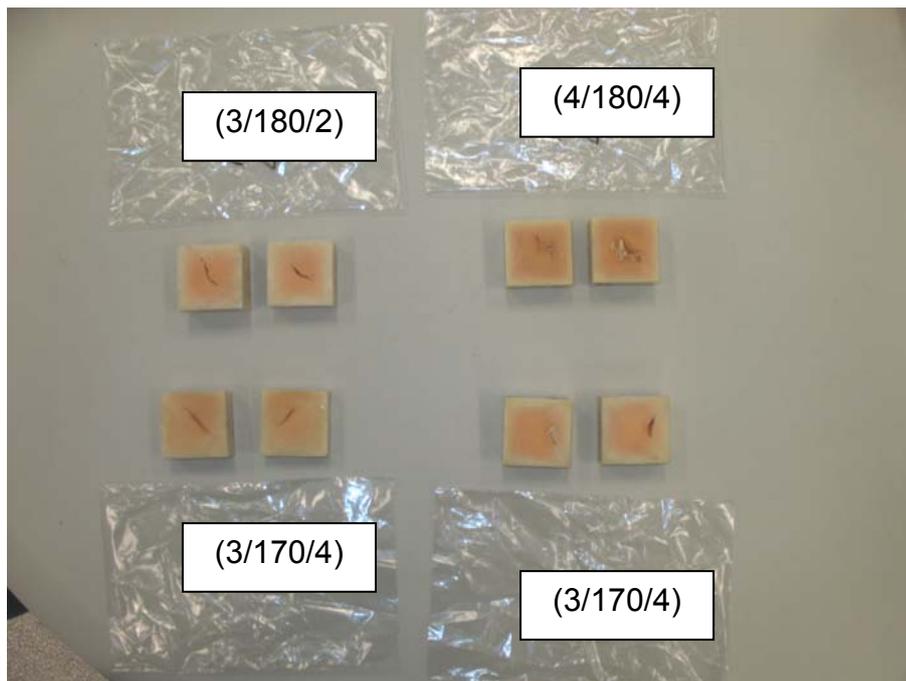


Figura 4.6 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (3/180/2), (4/180/4), (3/170/4) e (3/170/4).

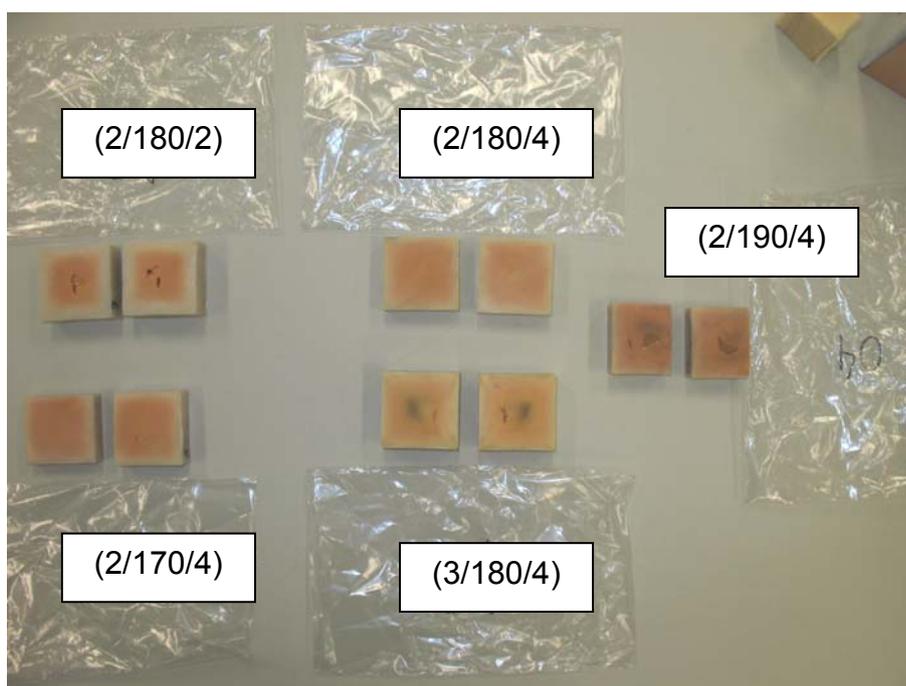
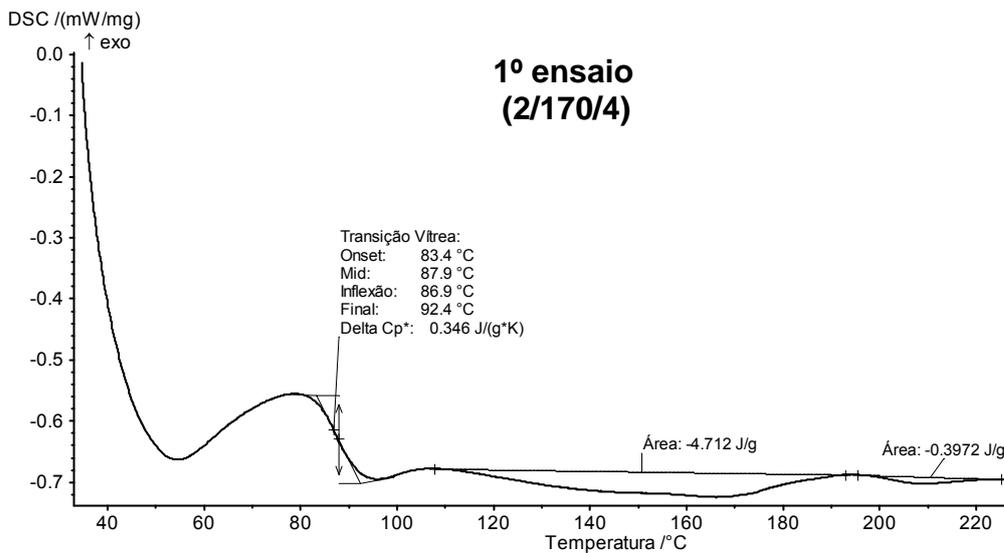


Figura 4.7 – Foto da secção transversal dos corpos de prova (2/180/2), (2/180/4), (2/190/4), (2/170/4) e (3/180/4).

4.2 Análise do grau de gelificação dos compostos de PVC através de DSC

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado para a determinação do grau de gelificação dos corpos de prova obtidos por prensagem após a reometria de torque. Devido às dificuldades encontradas, todas as amostras foram analisadas apenas em duplicata. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as curvas DSC obtidas para os corpos de prova (2/170/4) e (2/170/2), respectivamente. Medidas preliminares mostraram a diferença entre os valores de grau de gelificação encontrados na superfície e no centro. Assim, todos os corpos de prova foram analisados na mesma região, que foi no ponto médio entre a superfície e o centro dos corpos de prova. No apêndice B podem ser encontradas as curvas DSC dos demais corpos de prova.



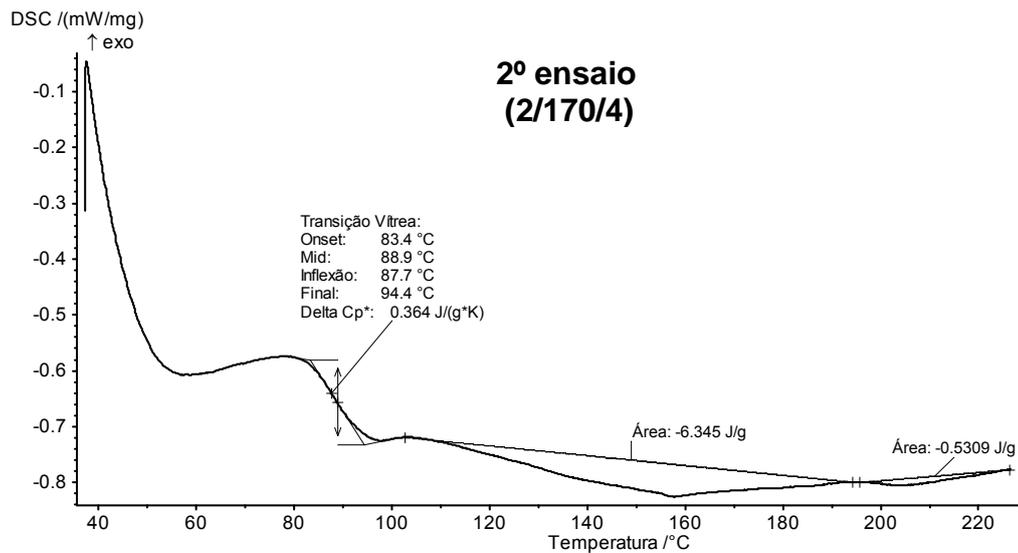
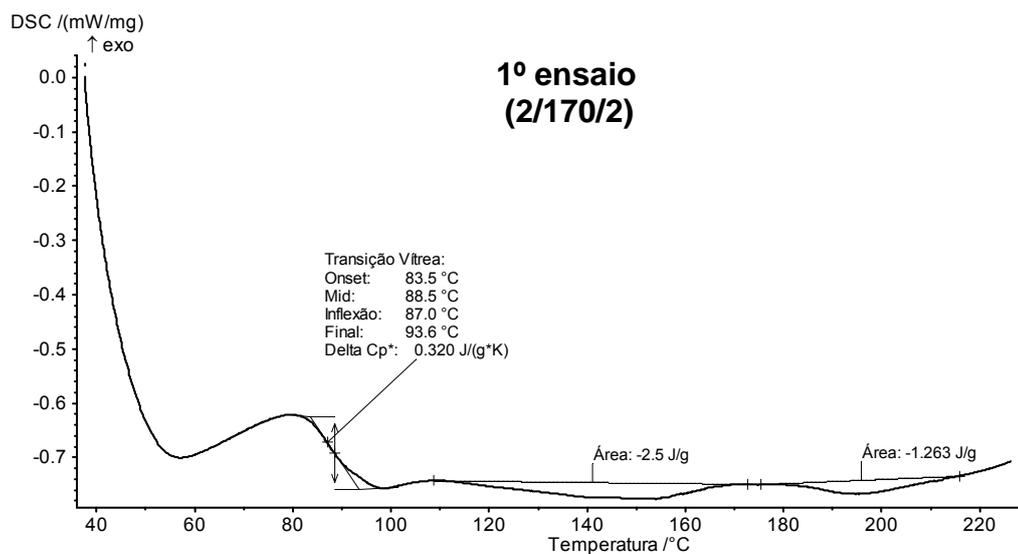


Figura 4.8 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/170/4).



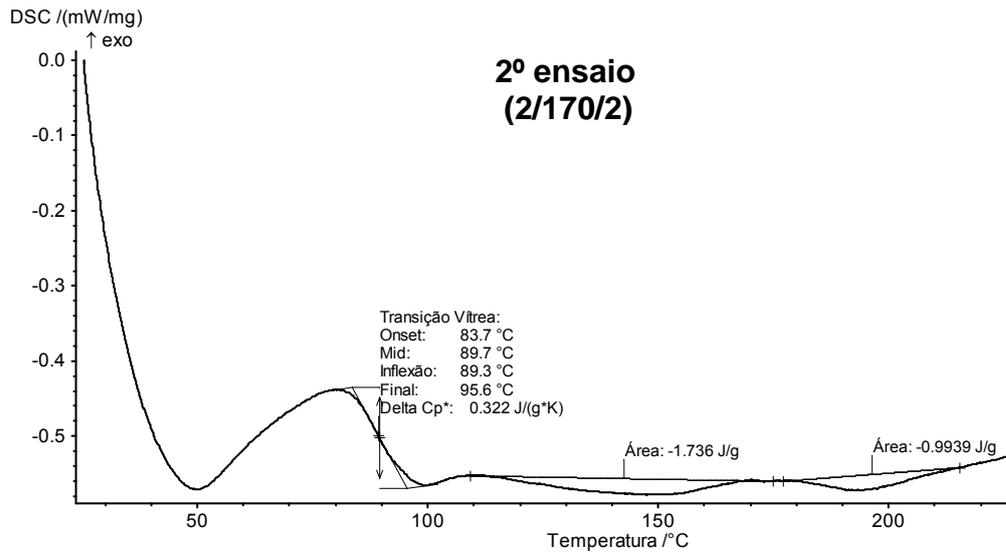


Figura 4.9 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/170/2).

Com os valores de ΔH obtidos por DSC e utilizando-se a equação 1, foi possível a determinação dos graus de gelificação dos corpos de prova como mostra a Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Medidas de grau de gelificação das amostras.

Corpo de Prova	Grau de gelificação (%) 1ª medida	Grau de gelificação (%) 2ª medida	Grau de gelificação (%) médio
(1/170/2)	76	80	78
(2/170/2)	66	64	65
(3/170/2)	79	78	78
(3/170/2)*	70	71	70
(4/170/2)	68	63	66
(1/170/4)	94	82	88
(2/170/4)	92	92	92
(3/170/4)	86	89	88
(3/170/4)*	81	96	89
(4/170/4)	95	92	94
(1/180/2)	88	95	91
(2/180/2)	81	91	86
(3/180/2)	87	88	87

(4/180/2)	93	86	89
(1/180/4)	97	100	98
(2/180/4)	82	97	89
(3/180/4)	95	94	95
(4/180/4)	98	98	98
(2/190/2)	64	90	77
(2/190/4)	92	100	96

Com exceção do corpo de prova (2/170/4), que apresentou um valor de gelificação um pouco acima do esperado, todos os outros corpos de prova apresentaram graus de gelificação maiores quando submetidos a maiores temperaturas e/ou maiores tempos de ensaio. Esse comportamento pode ser observado nos gráficos comparativos exibidos nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

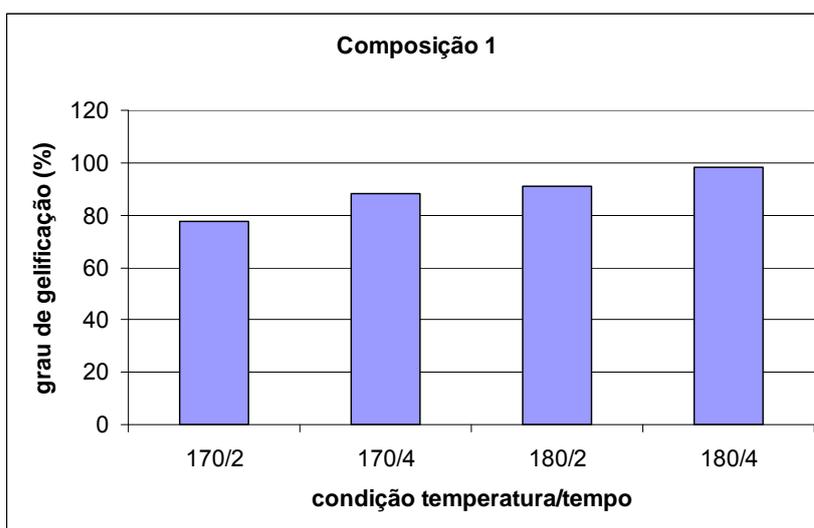


Figura 4.10 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 1.

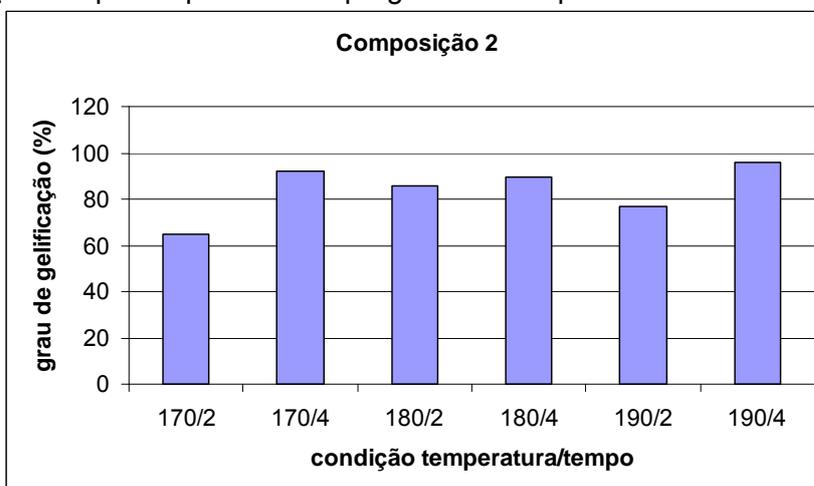


Figura 4.11 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 2.

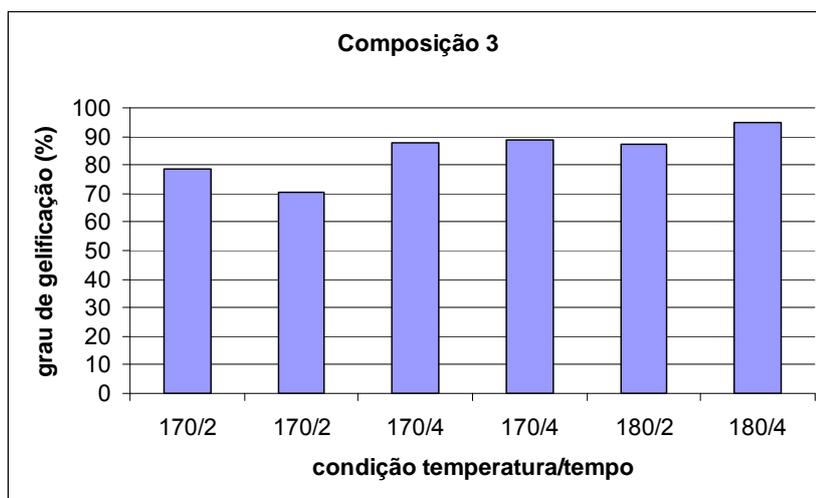


Figura 4.12 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 3.

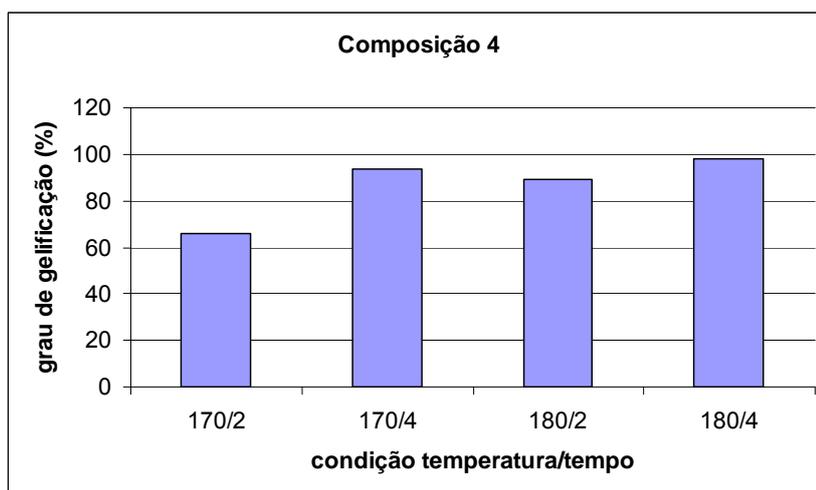


Figura 4.13 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 4.

A reprodutibilidade dos testes foi verificada com a confecção de corpos de prova em condições idênticas, como é o caso dos corpos de prova (3/170/2) e (3/170/2)*, e (3/170/4) e (3/170/4)*. O corpo de prova (3/170/2) apresentou grau de gelificação de 78% e o (3/170/2)* exibiu grau de gelificação de 70%. Já o corpo de prova (3/170/4) teve grau de gelificação de 88% contra 89% do corpo de prova (3/170/4)*. Portanto mesmo para corpos de prova preparados de maneira idêntica pode haver uma variação razoável dos valores encontrados para os graus de gelificação apesar de as medidas de DSC serem realizadas sempre nas mesmas regiões.

Muitos corpos de prova apresentaram graus de gelificação muito elevados e próximos a 100%. Isso se deve ao fato da temperatura da massa polimérica ao final do ensaio de reometria de torque ser significativamente superior à temperatura nominal utilizada, conforme já discutido no item 4.1.

Os gráficos das Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 comparam o comportamento apresentado por cada composto nas 4 condições temperatura/tempo.

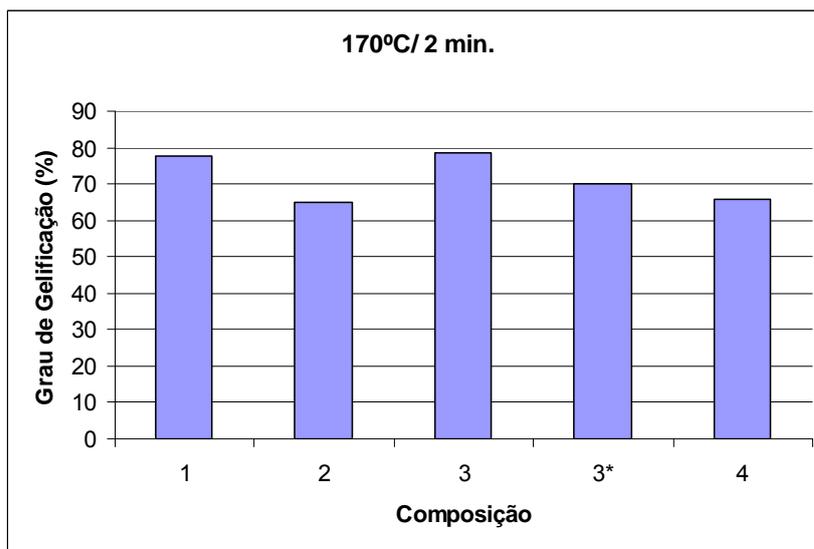


Figura 4.14 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 170°C/ 2 minutos.

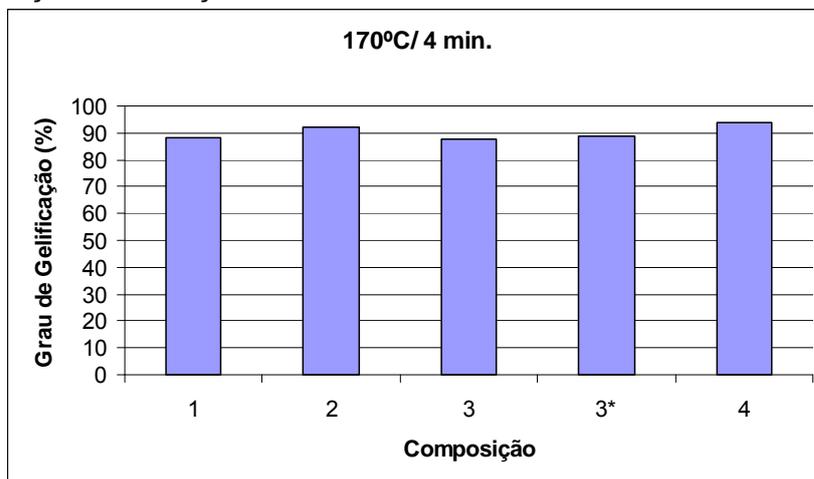


Figura 4.15 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 170°C/ 4 minutos.

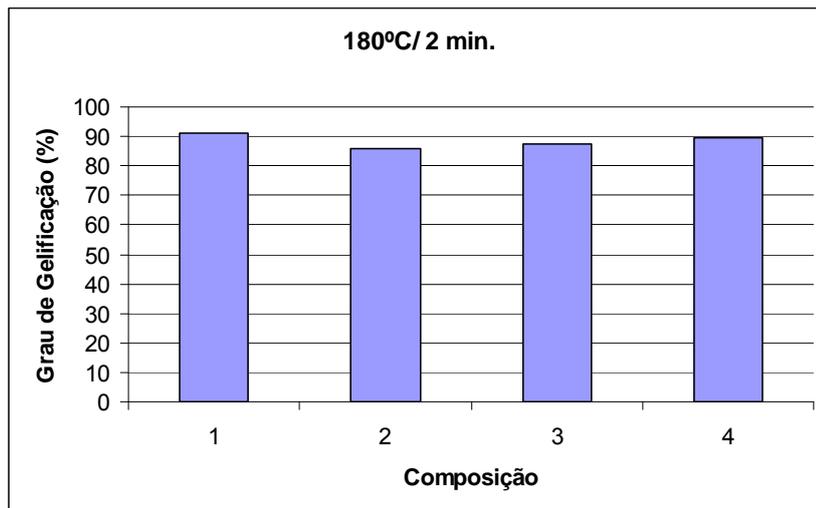


Figura 4.16 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 180°C/ 2 minutos.

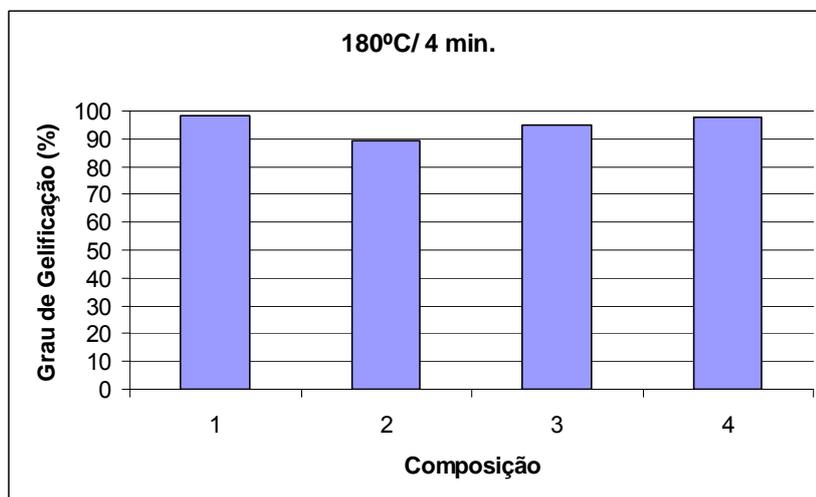


Figura 4.17 – Comparação entre os graus de gelificação encontrados por DSC para cada composição na condição 180°C/ 4 minutos.

Nas condições 170°C/2 minutos, 180°C/2 minutos e 180°C/4 minutos o composto 2 foi o que apresentou menor grau de gelificação. Este fato provavelmente é devido à presença de CaCO_3 , que atua dificultando a gelificação. Esse fenômeno não ocorre no composto 1, que também tem CaCO_3 em sua composição, possivelmente devido à presença do modificador de impacto que exerce efeito contrário, ou seja, facilita a gelificação.

4.3 Ultrassom

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de densidade e as velocidades médias transversal e longitudinal obtidas nos corpos de prova analisados. Na Tabela 4.3 são exibidos os coeficiente C_{11} , C_{44} e C_{12} .

Tabela 4.2 – Valores de densidade e velocidades transversal e longitudinal.

Corpo de Prova	Densidade (Kg/m³)	Velocidade Longitudinal (m/s)	Velocidade Transversal (m/s)
(1/170/2)	1381	2136	1308
(2/170/2)	1384	2189	1257
(3/170/2)	1324	2104	1237
(3/170/2)*	1351	2150	1300
(4/170/2)	1353	2172	1278
(1/170/4)	1385	2151	1313
(2/170/4)	1284	2186	1267
(3/170/4)	1360	2124	1250
(3/170/4)*	1342	2122	1304
(4/170/4)	1385	2166	1280
(1/180/2)	1375	2159	1328
(2/180/2)	1390	2185	1348
(3/180/2)	1361	2131	1317
(4/180/2)	1340	2160	1283
(1/180/4)	1343	2161	1336
(2/180/4)	1390	2185	1267
(3/180/4)	1351	2150	1318
(4/180/4)	1386	2165	1301
(2/190/2)	1514	2193	1232
(2/190/4)	1387	2187	1284

Tabela 4.3 – Valores dos coeficientes C₁₁, C₄₄ e C₁₂.

Corpo de Prova	C₁₁ (MPa)	C₄₄ (MPa)	C₁₂ (MPa)
(1/170/2)	6304	2363	1577
(2/170/2)	6633	2187	2259
(3/170/2)	5860	2175	1510
(3/170/2)*	6242	2281	1679
(4/170/2)	6379	2209	1961
(1/170/4)	6409	2389	1632
(2/170/4)	6138	2061	2017
(3/170/4)	6134	2123	1888
(3/170/4)*	6041	2281	1480
(4/170/4)	6500	2269	1962
(1/180/2)	6411	2425	1560
(2/180/2)	6635	2525	1584
(3/180/2)	6183	2361	1460
(4/180/2)	6253	2204	1845
(1/180/4)	6274	2396	1482
(2/180/4)	6636	2230	2175
(3/180/4)	6246	2349	1549
(4/180/4)	6497	2348	1801
(2/190/2)	7280	2298	2684

(2/190/4)	6636	2288	2060
-----------	------	------	------

De posse desses valores foram obtidas as matrizes de rigidez [C] e de flexibilidade [S] (matriz inversa da matriz de rigidez), através das matrizes 15 e 16. Assim, puderam-se determinar os módulos de elasticidade (E) e de cisalhamento (G) e o coeficiente de Poisson (ν) como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson.

Corpo de Prova	Módulo de elasticidade (MPa)	Módulo de cisalhamento (MPa)	Coeficiente de Poisson
(1/170/2)	5673	2363	0,20
(2/170/2)	5485	2187	0,25
(3/170/2)	5241	2175	0,20
(3/170/2)*	5530	2281	0,21
(4/170/2)	5458	2209	0,24
(1/170/4)	5747	2389	0,20
(2/170/4)	5141	2061	0,25
(3/170/4)	5245	2123	0,24
(3/170/4)*	5459	2281	0,20
(4/170/4)	5590	2269	0,23
(1/180/2)	5800	2425	0,20
(2/180/2)	6024	2525	0,19
(3/180/2)	5625	2361	0,19
(4/180/2)	5412	2204	0,23
(1/180/4)	5707	2396	0,19
(2/180/4)	5561	2230	0,25
(3/180/4)	5630	2349	0,20
(4/180/4)	5716	2348	0,22
(2/190/2)	5834	2298	0,27
(2/190/4)	5660	2288	0,24

Em linhas gerais, corpos de prova preparados em maiores temperaturas e/ou tempos apresentaram maiores módulos de elasticidade e cisalhamento obtidos por ultrassom. Entretanto houve muitos desvios com relação a esse comportamento. A possível explicação para esses desvios está numa combinação de fatores:

- Superaquecimento durante a preparação dos corpos de prova através da reometria de torque, tornando o grau de gelificação maior que o esperado e colaborando para o aparecimento de vazios e regiões degradadas no interior dos corpos de prova devido à presença de pontos quentes. Nesse caso os vazios e as regiões degradadas podem ter afetado a velocidade de propagação da onda de ultrassom independente do grau de gelificação. Ou seja, essas regiões adicionaram uma componente de variabilidade aos resultados.

- Geração de regiões de diferentes graus de gelificação dentro de um mesmo corpo de prova, ocasionada pelo fato da superfície dos corpos de prova resfriar-se muito mais rápido que o interior. Tendo em vista que no ensaio de ultrassom a onda percorre as diferentes regiões o resultado passa a representar uma média do comportamento da onda ficando prejudicada a correlação com o grau de gelificação. Verifica-se que o coeficiente de variação do grau de gelificação médio foi de 12,9% enquanto que o coeficiente de variação da velocidade longitudinal foi de apenas 1% e da velocidade transversal de 2,5%. Esse resultado indica que as velocidades ficaram todas muito próximas reforçando a hipótese de que o valor foi uma média de regiões com diferentes graus de gelificação.

As Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam uma comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto nas quatro condições utilizadas na reometria de torque.

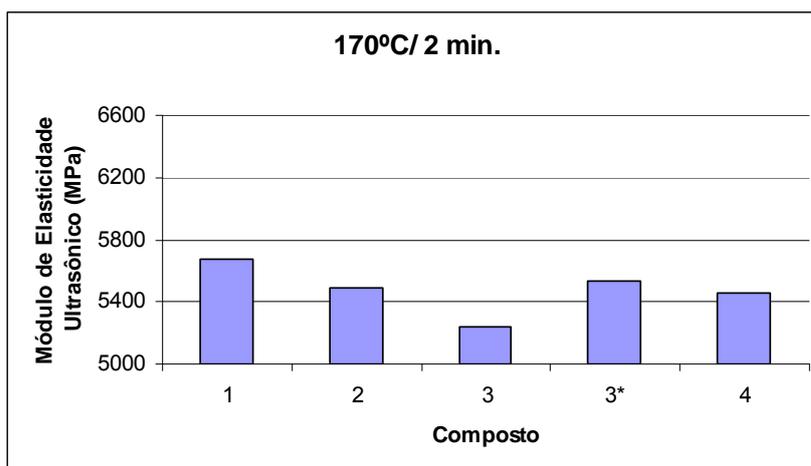


Figura 4.18 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 170°C/ 2 minutos.

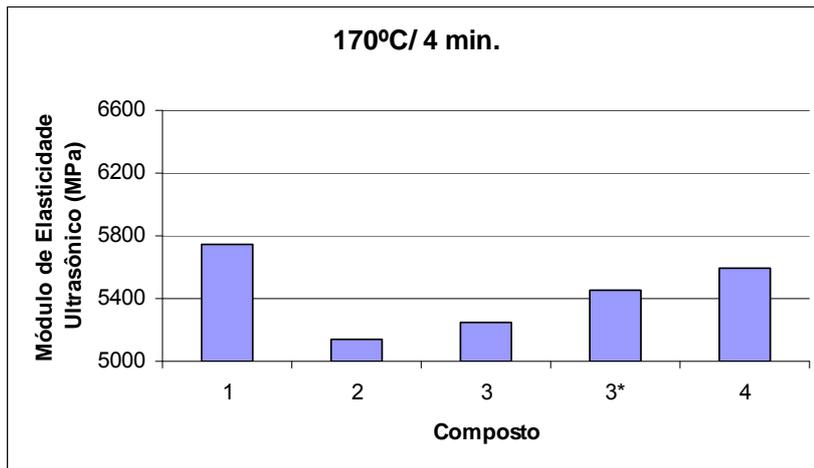


Figura 4.19 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 170°C/ 4 minutos.

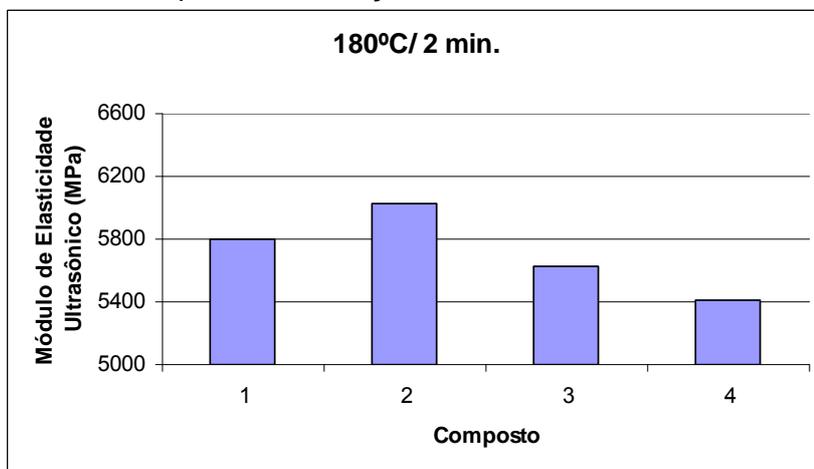


Figura 4.20 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 180°C/ 2 minutos.

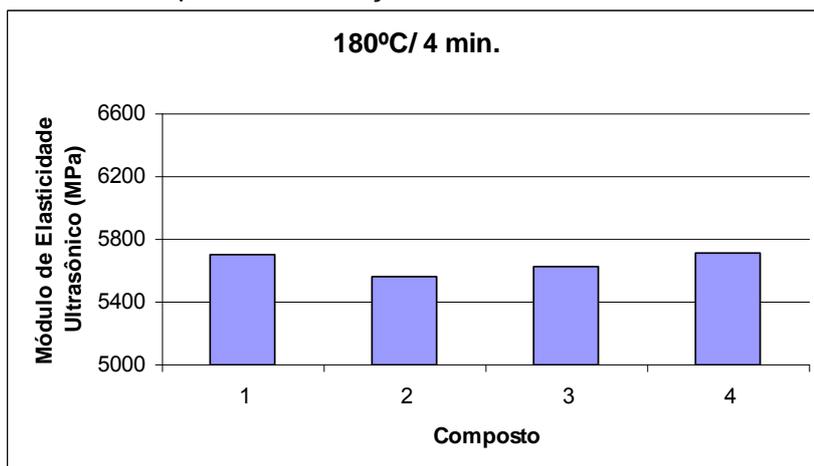


Figura 4.21 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada composto na condição 180°C/ 4 minutos.

Como já mencionado, levando-se em consideração a existência de desvios significativos, a tendência observada é que corpos de prova

submetidos a maiores temperaturas e/ou tempos, apresentaram maiores módulos de elasticidade.

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 mostram a comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada nos compostos utilizados.

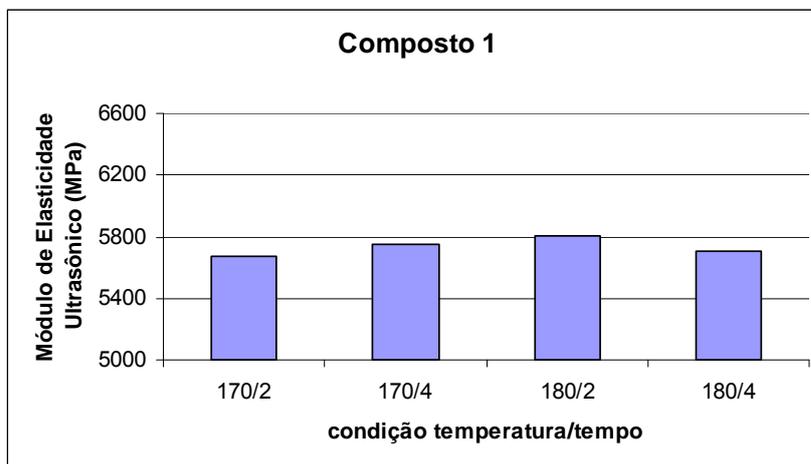


Figura 4.22 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 1.

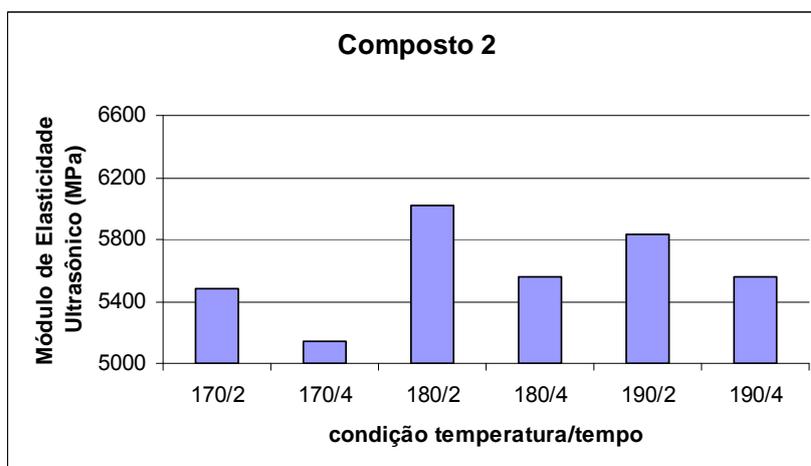


Figura 4.23 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 2.

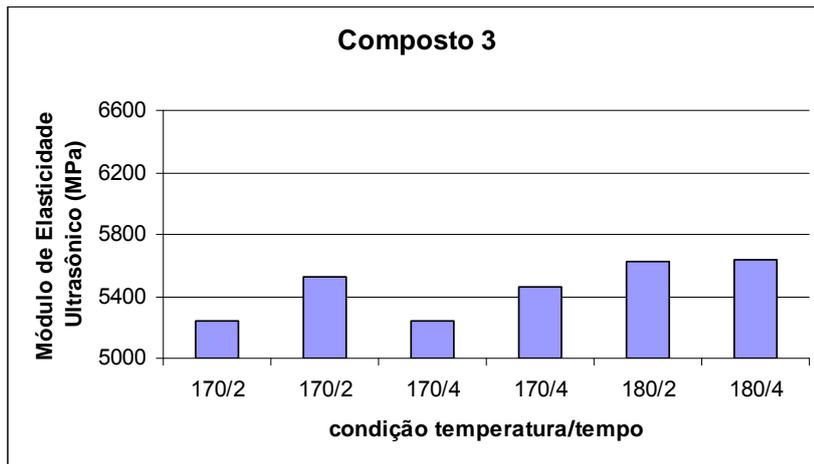


Figura 4.24 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 3.

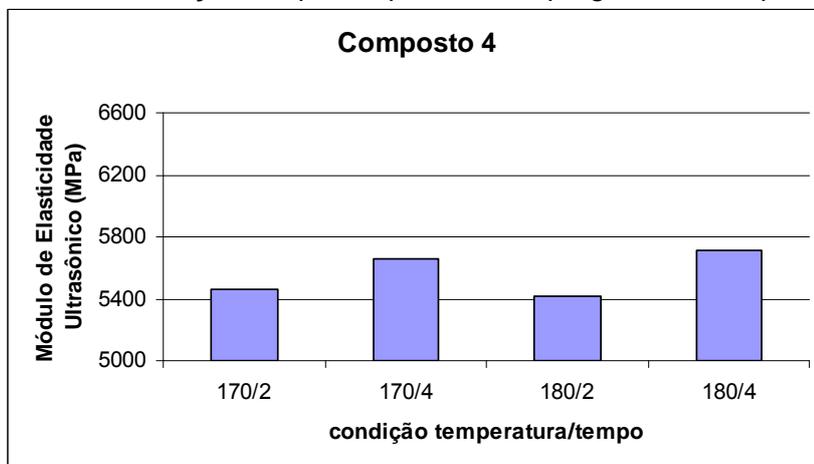


Figura 4.25 – Comparação entre os módulos de elasticidade encontrados por ultrassom para cada condição tempo/temperatura empregada no composto 4.

Pode-se observar que os compostos 1 e 2 em média apresentaram valores mais elevados de módulo de elasticidade que as demais amostras. Esse fato pode ser atribuído à presença do CaCO_3 que torna o material mais rígido, conseqüentemente aumentando o módulo de elasticidade. Já os compostos 3 e 4 que não possuem em sua composição CaCO_3 apresentam menores valores de módulo de elasticidade.

As figura 4.26 e 4.27 mostram a correlação entre o grau de gelificação e o módulo de elasticidade em função do composto utilizado e da condição utilizada na preparação dos corpos de prova, respectivamente.

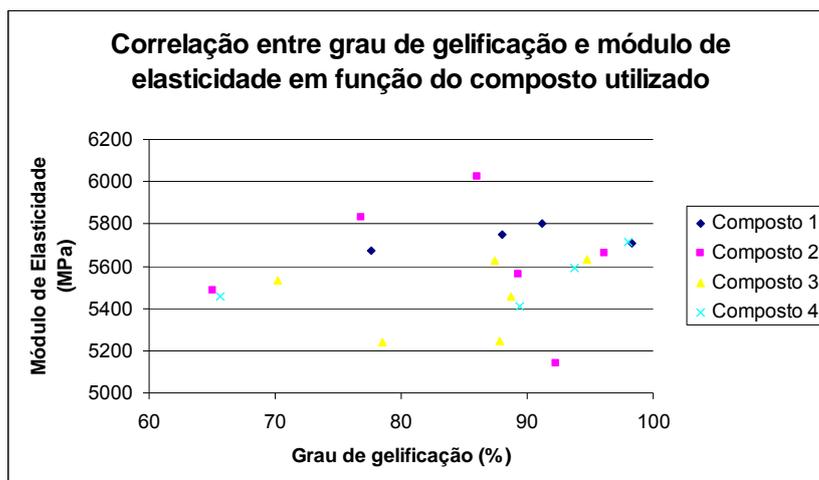


Figura 4.26 – Correlação entre grau de gelificação e módulo de elasticidade em função do composto utilizado.

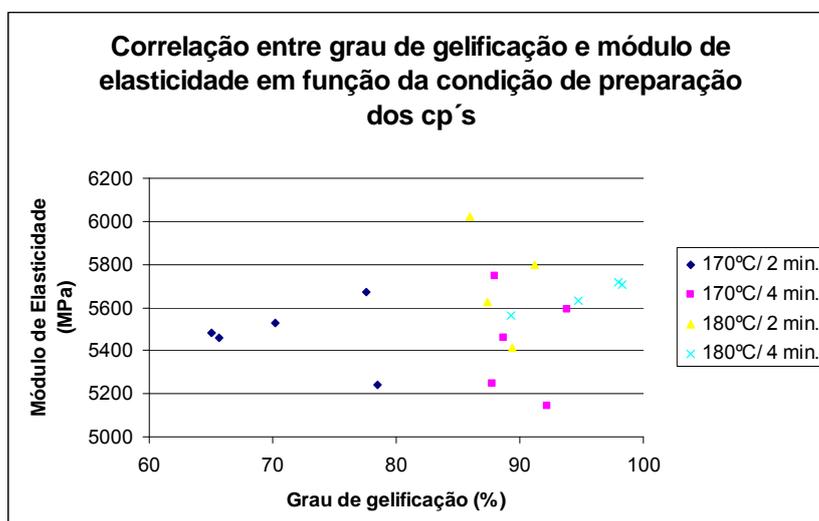


Figura 4.27 – Correlação entre grau de gelificação e módulo de elasticidade em função da condição de preparação dos corpos de prova.

Novamente é possível observar que os compostos 1 e 2 em média apresentaram valores mais elevados de módulo de elasticidade que as demais amostras (Figura 4.26). Também é possível constatar que corpos de prova submetidos a maiores temperaturas e/ou tempos, apresentaram maiores módulos de elasticidade (Figura 4.27).

5 CONCLUSÃO

As curvas obtidas no ensaio de reometria de torque mostraram que diferentes níveis de gelificação foram alcançados com a aplicação de diferentes condições de ensaio. Porém os graus de gelificação encontrados foram maiores que o esperado devido ao superaquecimento da massa polimérica gerado principalmente pelos altos níveis de cisalhamento aplicados.

Os corpos de prova obtidos por prensagem a quente após a reometria de torque não apresentaram a homogeneidade esperada possuindo uma variação muito grande do grau de gelificação dependendo da região analisada. Isso se deve à superfície dos corpos de prova ser resfriada mais rapidamente, interrompendo o processo de gelificação, enquanto isso o interior do corpo de prova, que continua quente, continua gelificando alcançando assim níveis mais elevados de gelificação.

As curvas DSC foram parecidas com as encontradas na literatura, apresentando dois picos distintos que permitiram diferenciar a fusão dos cristais primários e secundários. Portanto o grau de gelificação das amostras foi calculado com sucesso, e a sensibilidade do método permitiu verificar a existência de regiões com diferentes graus de gelificação dentro de um mesmo corpo de prova.

Para o ensaio de ultrassom foram obtidos corpos de prova de tamanho adequado, pois uma das limitações encontradas neste trabalho para a aplicação da técnica para polímeros é que os transdutores disponíveis e com frequência adequada para avaliar a microestrutura exigiam corpos de prova cúbicos com tamanho de aresta superior a 20 mm. Porém para obtenção de corpos de prova com essas dimensões não foi possível alcançar uma homogeneidade satisfatória, pois devido à grande espessura formaram-se pontos quentes no interior dos corpos de prova que geraram um enorme gradiente de graus de gelificação dentro de cada corpo de prova, além da presença dos vazios já mencionados. Mesmo assim foi possível a determinação das constantes elásticas dos corpos de prova.

Assim a aplicação do método de ultrassom para determinação do grau de gelificação de compostos de PVC rígido ainda precisa ser melhor compreendida, principalmente a partir do estudo de corpos de prova homogêneos com pequena variação do grau de gelificação entre a superfície e

o interior e isento de defeitos internos. Porém, apesar dos problemas encontrados com a preparação dos corpos de prova acredita-se que o método de ultrassom possa ser promissor para a avaliação do grau de gelificação de compostos de PVC, bem como para determinação de suas propriedades de rigidez.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível sugerir algumas medidas que podem ser adotadas em trabalhos futuros:

- Utilização de corpos de prova de geometria mais simples, talvez na forma de placas, para facilitar a confecção dos mesmos e as medidas de ultrassom. Isso é possível já que neste trabalho demonstrou-se que os corpos de prova confeccionados com compostos de PVC rígido podem ser considerados sólidos isotrópicos quando moldados por compressão à quente. Assim a geometria cúbica torna-se desnecessária, já que, em caso de corpos de prova isotrópicos, a medida de ultrassom em apenas uma direção já é suficiente para o cálculo das constantes elásticas do material.
- Aprofundar o estudo sobre a influência dos diferentes aditivos utilizados em compostos de PVC rígido sobre o grau de gelificação e também sobre os as constantes elásticas medidas por ultrassom.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rodolfo Jr, A., Mei, L.H.I.. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol.19, nº1, p.1-9,2009.
- [2] Rodolfo Jr, A; Nunes, L.R.; Ormanji, W. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 448p, 2006.
- [3] Laterza, L.B.M.. Estudo teórico e experimental de falhas em conexões de PVC para sistemas prediais de água fria. São Paulo, 2004. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [4] Alves, J.P.D.. Análise do Processo de Gelificação de Compostos Rígidos de PVC. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [5] Canevarolo, S.V.Jr.. Ciência dos Polímeros, 2ª edição: Artliber, 2002.
- [6] Tomaszewska, J.; Sterzynski, T; Piszczek, K.. Rigid Poly (Vinyl Chloride) (PVC) Gelation in the Brabender Measuring Mixer. I. Equilibrium State Between Sliding, Breaking, and Gelation of PVC. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 93. p. 966 -971, 2004.
- [7] Marques, P.R.; Covas, J.A.. Processing characteristics of U-PVC compounds Companhia. Ind. de Resinas Sintéticas, Cires, S.A. 2003.
- [8] Jorge Jr., A.M.; Botta, W.J.. Microscopia Eletrônica de Varredura e sua utilização na Resolução de Problemas Industriais. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos. Apostila. 2003.138p.

- [9] Allsopp, M.W.. Mechanism of Gelation of Rigid PVC during Processing. Imperial Chemical Industries Limited, 1982
- [10] Fillot, L.A.; Gauthier, C; Hajji, P.. U - PVC Gelation Assessment, Part 2: Optimization of the Differential Scanning Calorimetry Technique. *Journal of Vinyl & Additive Technology*.v.**12**.p.108-114,2006.
- [11] Oliveira, F.G.R.; Sales, A.. Ultrasonic measurements in Brazilian hardwood. *Materials research*, v.**5**, n.1, p.51-55, 2002.
- [12] Fumire, J.. DSC-Gelation Measurement: Influence of Pipe-Formulation on Result. In: PVC 2005. Brighton, 2005
- [13] Vanspeybroeck, P.. Determination of the degree of Gelation of PVC-U using a DSC. In: PVC TECHNOLOGY CONFERENCE. Loughborough, November 2003.
- [14] Fillot, L.A.; Gauthier, C.; Hajji, P.. DSC Technique: a powerful Tool to Characterize PVC Gelation. In: PVC 2005. Brighton, 2005.
- [15] Gilbert, M.; Vyvoda, J.C.. Thermal analysis technique for investigating Gelation of Rigid PVC compounds. *Polymer*. v.**22**. p.1134-1136, 1981.
- [16] Alves, J.P.D; Rodolfo Jr, A. Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC de suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.**16**.p.165-173,2006.
- [17] Piszczek, K.; Sterzynski, T.; Łukaszewicz, E.. Visualization of Gelation inhomogeneity of PVC. *Polymer Testing*. v.**22**. p.115-119, 2003.
- [18] Johansson, L.. A Combination of Electron Irradiation and the Methylene Chloride Test for Obtaining the Level of Gelation. *Polymer Testing*. v.**6**. p.279-284, 1986.

- [19] Bucur, V.. Acoustics of wood. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, Inc. 2006New York: CRC Press, 1995.
- [20] Royer, D.; Dieulesaint, E. Ondes élastiques dans les solides. Paris, France: Masson S.A., 1996.
- [21] Azevedo Jr., A. P. Avaliação não-destrutiva das propriedades mecânicas de madeira através da técnica do ultra-som. Dissertação de mestrado, UFM, 2002.
- [22] Andreucci, R. Aplicações industriais do Ensaio por ultrassom. Apostila. Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeções, ABENDI. São Paulo, 2008.
- [23] Bodig, J; Jayne, B. Mechanics of Wood and Wood composites. Van Nostrand Reinhold, New York,1982.
- [24] Bartholomeu, A; Gonçalves, R.; Bucur, V. Dispersion of ultrasonic waves in Eucalyptus lumber as a function of the geometry of boards . Scientia Forestalis n. 63 p. 235-240, jun. 2003.
- [25] Oliveira, F.G.R.; Miller, K.P; Candian, M.; Sales, A. Efeito do comprimento do corpo-de-prova na velocidade ultra-sônica em madeiras. Revista *Árvore*, vol.30, n.1, pp. 141-145, 2006.
- [26] Herzig, L. Evaluation du module d'Young de bois d'épinette par méthode ultrasonore sur carottes de sondage. 290p., M.Sc. Thesis (Génie Forestière), Faculté de Foresterie et de Gématique, Departement des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, Canadá, 1992.
- [27] Trinca, A.J. "Influência da dimensão do corpo de prova, no ensaio destrutivo, compressão paralela às fibras, e não-destrutivos,

utilizando ultra-som". 75 p. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 2006.

- [28] Bucur, V.; Feeney, F. Attenuation of ultrasound in solid wood. *Ultrasonics*, Oxford, v.30, n. 2, p. 76-81, Mar. 1992.
- [29] Trinca, A.J.; Gonçalves, R. Efeito das dimensões da seção transversal e da frequência do transdutor na velocidade de propagação de ondas de ultra-som na madeira. *Revista Árvore*, vol.33, nº.1, p.177-184, Fev 2009.
- [30] Ross, R.J.; Brashaw, B.K.; Pellerin, R.F.. Nondestructive evaluation of wood. *Forest products journal*, v.48, n.1, p.14-19, 1998.
- [31] Miná, A.J.S et al. Avaliação não-destrutiva de postes de madeira por meio de ultrassom. *Scientia Forestalis*. n.65.p.188-196, 2004.
- [32] Zombori, B.. "In situ" nondestructive testing of built in wooden members. *NDT.net*. v.6. n.3, 2001.
- [33] Brashaw, B.K.; Bucur, V.; Divos, F.; Gonçalves, R.; Lu, J.X. ; Meder, R.; Pellerin, R.; Potter, S.; Ross, R.J.; Wang X.; Yin, Y.. Nondestructive Testing and Evaluation of Wood A Worldwide research update. *Forest Products Journal*, v. 59, p. 7-14, 2009.
- [34] Gonçalves, R.; Costa, O.A.L. Influence of the moisture content on longitudinal, radial and tangential ultrasonic velocity for Brazilian wood species. *Wood and Fiber Science*, v. 40, p. 580-586, 2008.
- [35] Silva, S.A.M.; Gonçalves, R.. Avaliação da distribuição da densidade em MDF a partir da técnica da onda de ultra-som. *Scientia Forestalis (IPEF)*, v. 74, p. 19-26, 2007.
- [36] Morales, E.A.M.; Lahr, F.A.R.; Nascimento, M.F.; Gonçalves, R.. Evaluación de propiedades físicas y mecánicas de tableros OSB

utilizando técnica de ensayo no destructiva. *Información Tecnológica*, v. 18, p. 89-94, 2007.

- [37] Gonçalves, R.; Magalhães, P.S.G.; Herrera, S.; Bartholomeu, A. Using ultrasonic wave propagation to grading new wooden and concrete poles. *E-Journal of Nondestructive Testing and Ultrasonics*, v. 12, p. 3633, 2007.
- [38] Bartholomeu, A; Gonçalves, R.. Prediction of the Module of Elasticity (MOE) in Beams of Eucalyptus using the Longitudinal velocity of ultrasonic waves. *E-Journal of Nondestructive Testing and Ultrasonics*, v. 12, p. 4853, 2007.
- [39] Puccini, C. T.; Gonçalves, R.; Monteiro, M. E. A.. Avaliação estatística da variação da velocidade de propagação de ondas de ultra-som na madeira em presença de defeitos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 6, n. 3, p. 499-503, 2003.
- [40] Boeri, D.V.. Caracterização de Materiais Compostos por Ultrassom. São Paulo, 2006. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [41] Wang, D; Ming.K.. In-line monitoring and analysis of polymer melting behavior in intermeshing counter-rotating twin-screw extruder by ultrasound waves. *Polymer Engineering and Science*. v.45, n.7, p.998-110, 2005.
- [42] Zahra, N.H.A; Seth, A.. In-process density control of extruded foam PVC using wavelet packet analysis of ultrasound waves. *Mechatronics*.v.12, n.9-10, p.1083-1095, 2002.
- [43] Kiehl, C; Chu, L.L; Letz, K.; Min, K.. On-line ultrasonic measurements of Methyl Methacrylate Polymerization for Application to reactive

extrusion. *Polymer Engineering and Science*. v.41, n.6, p.1078-1086, 2001.

APÊNDICE A – Curvas Torque x Temperatura x Tempo obtidas por reometria de torque.

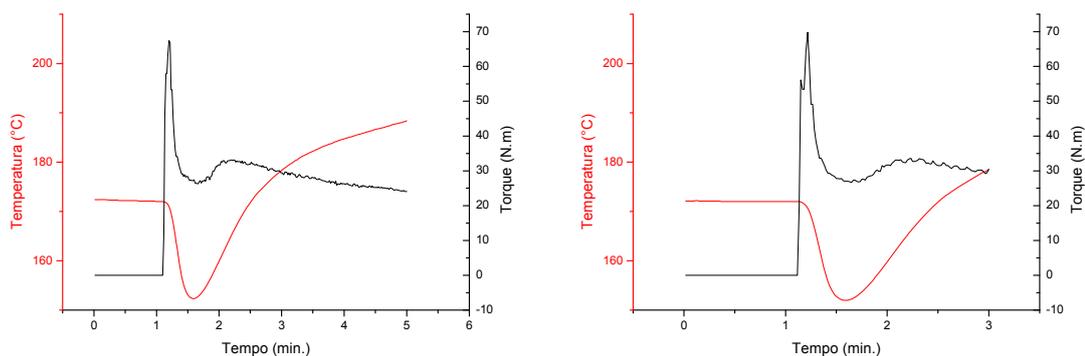


Figura A.1 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (1/170/4) e b) (1/170/2).

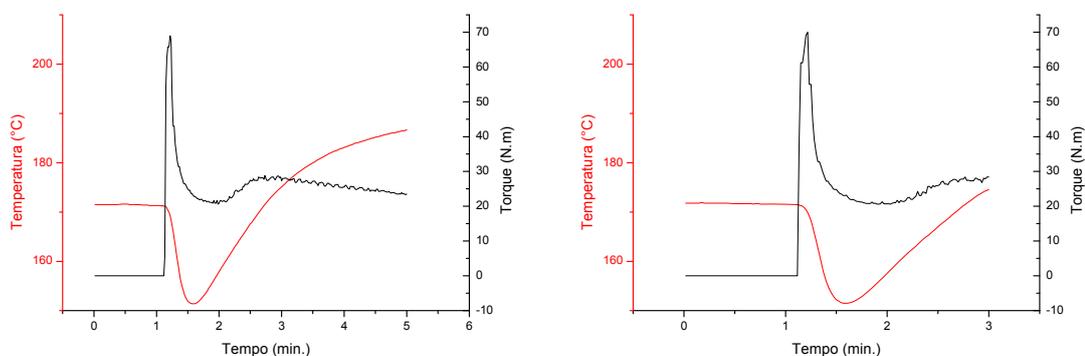


Figura A.2 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (2/170/4) e b) (2/170/2).

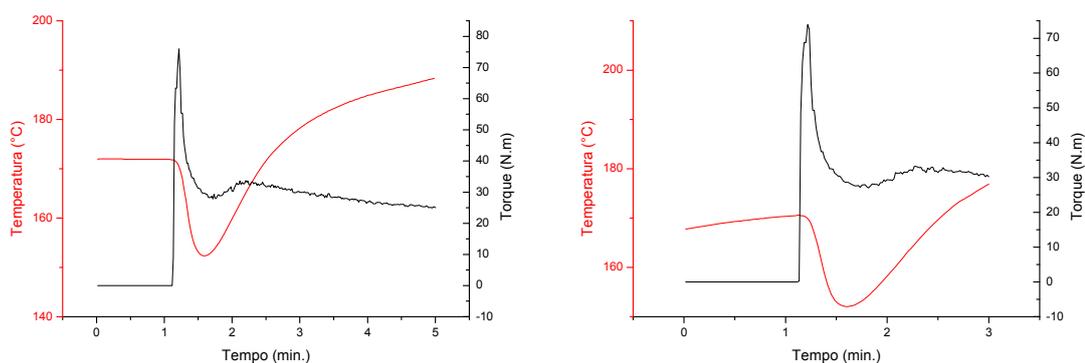


Figura A.3 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (3/170/4) e b) (3/170/2).

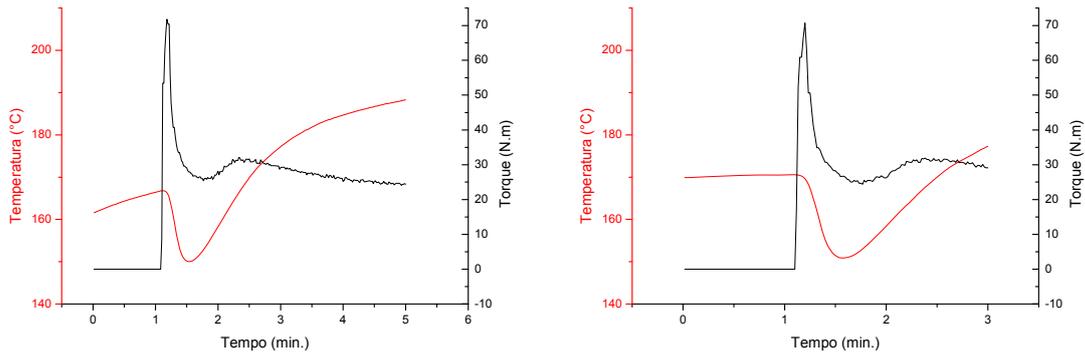


Figura A.4 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (3/170/4)* e b) (3/170/2)*.

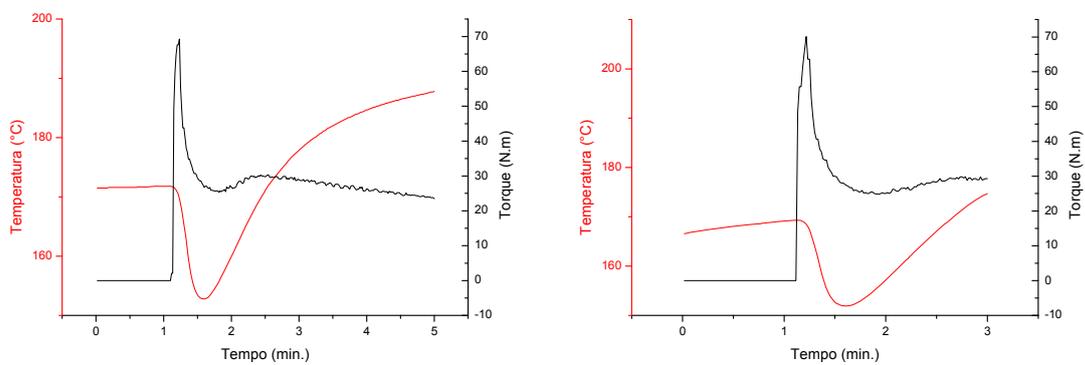


Figura A.5 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (4/170/4) e b) (4/170/2).

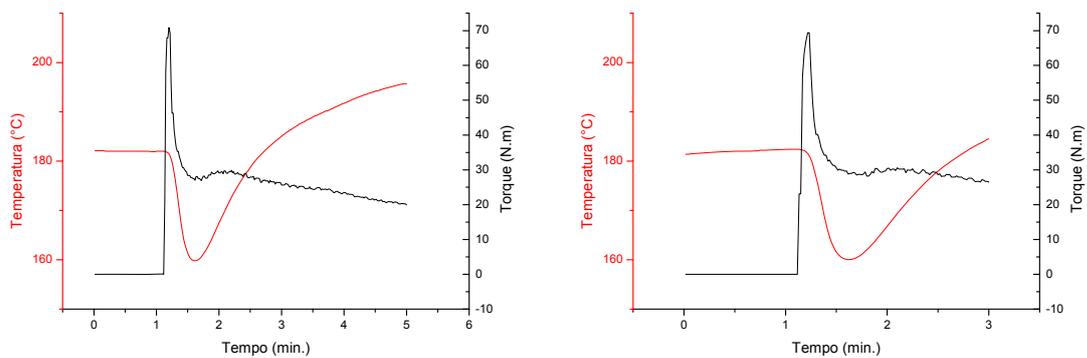


Figura A.6 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (3/180/4) e b) (3/180/2).

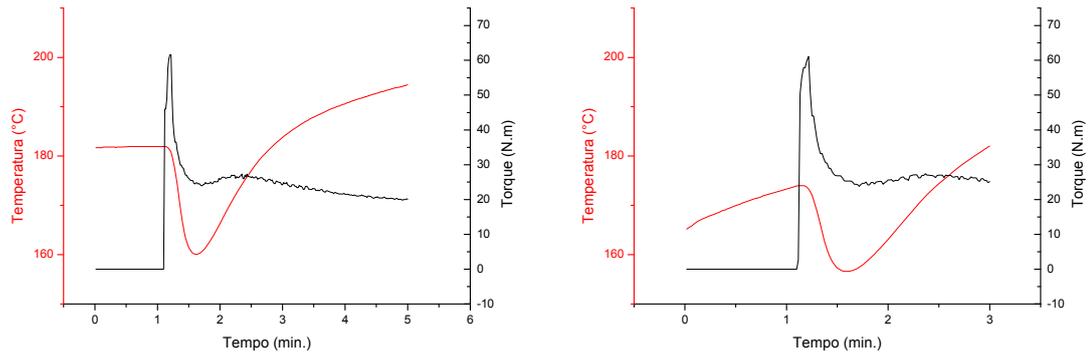


Figura A.7 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (4/180/4) e b) (4/180/2).

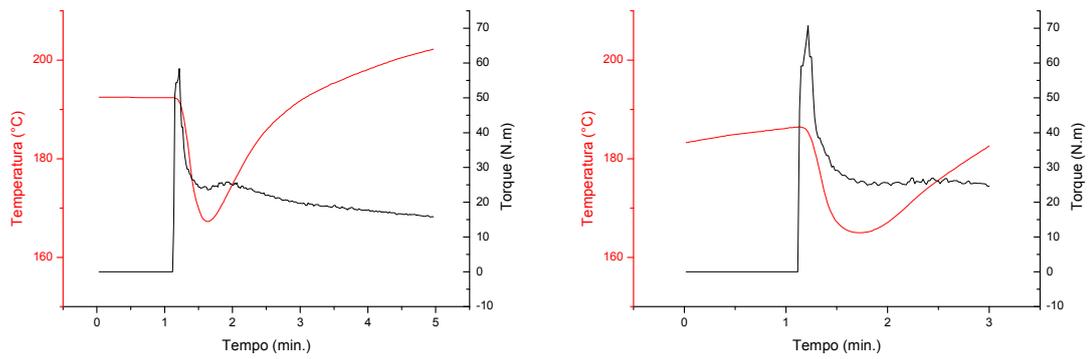


Figura A.8 – Curvas Temperatura x Torque x Tempo para os corpos de prova: a) (2/190/4) e b) (2/190/2).

APÊNDICE B – Curvas DSC dos corpos de prova analisados

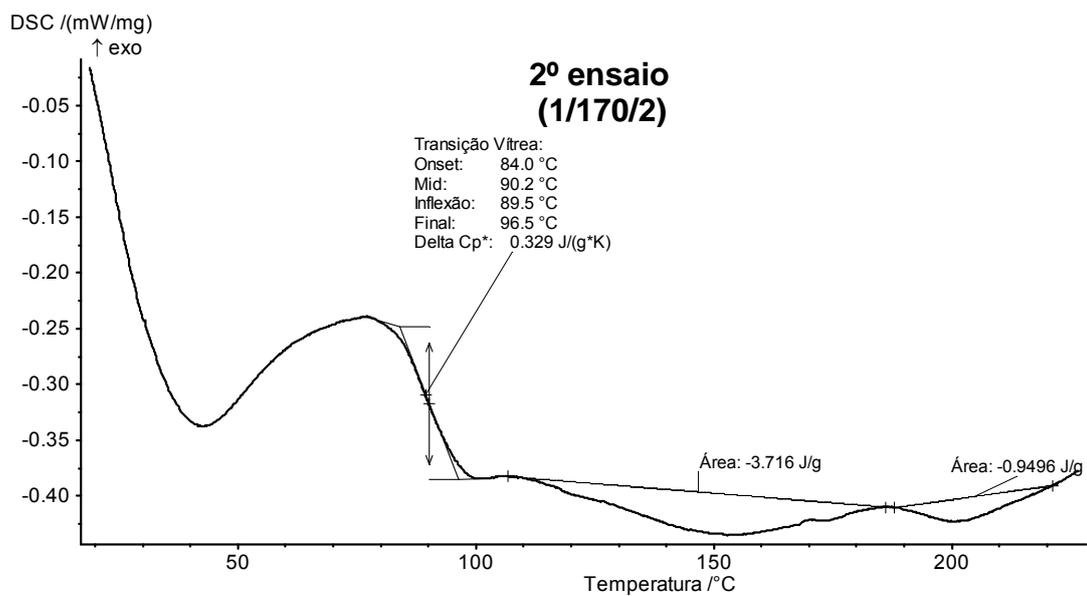
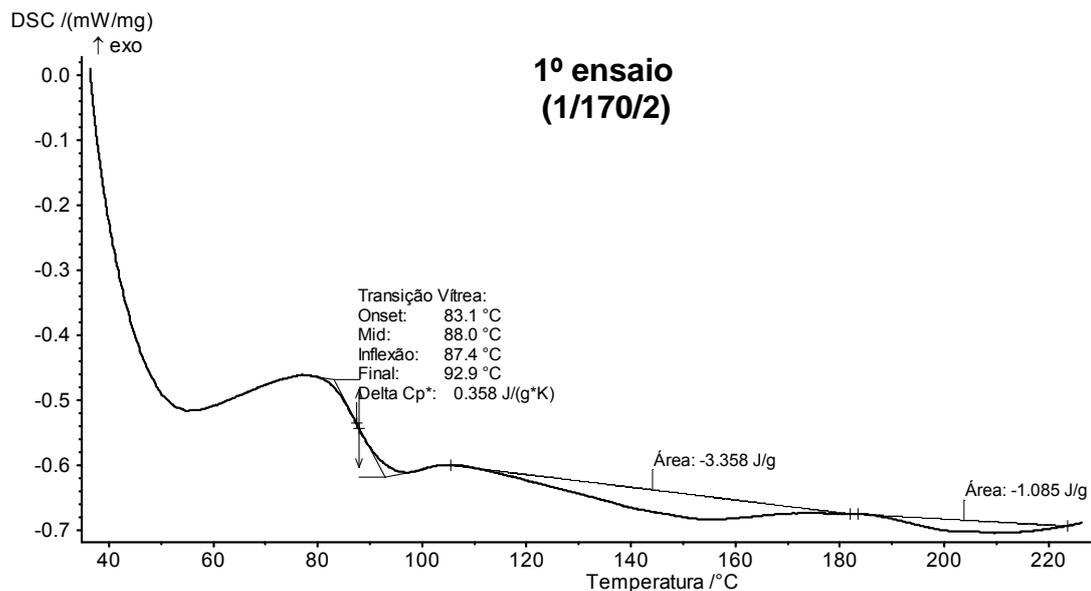


Figura B.1 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (1/170/2).

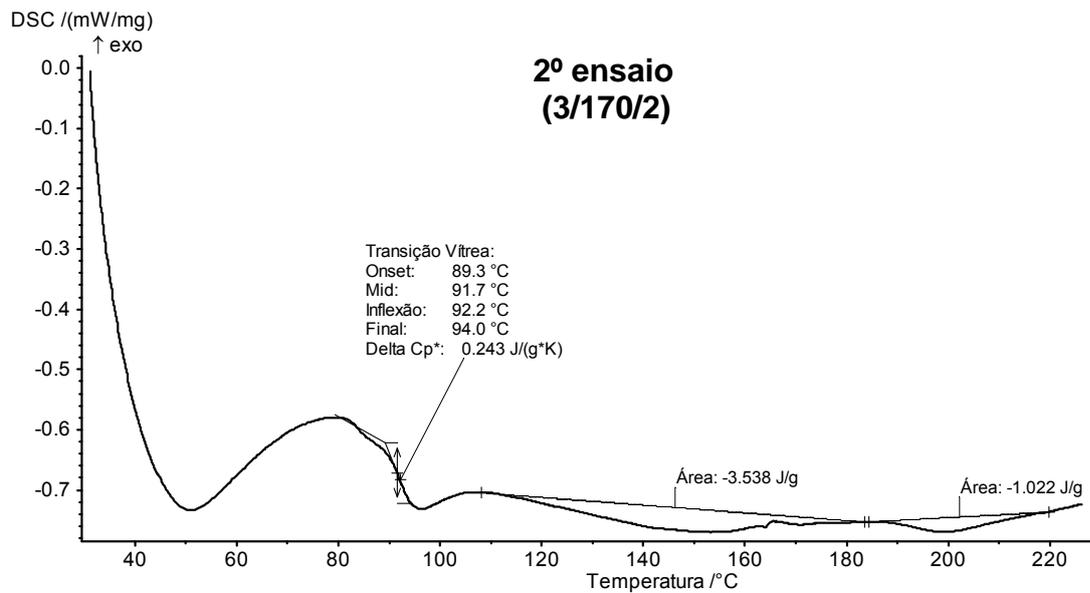
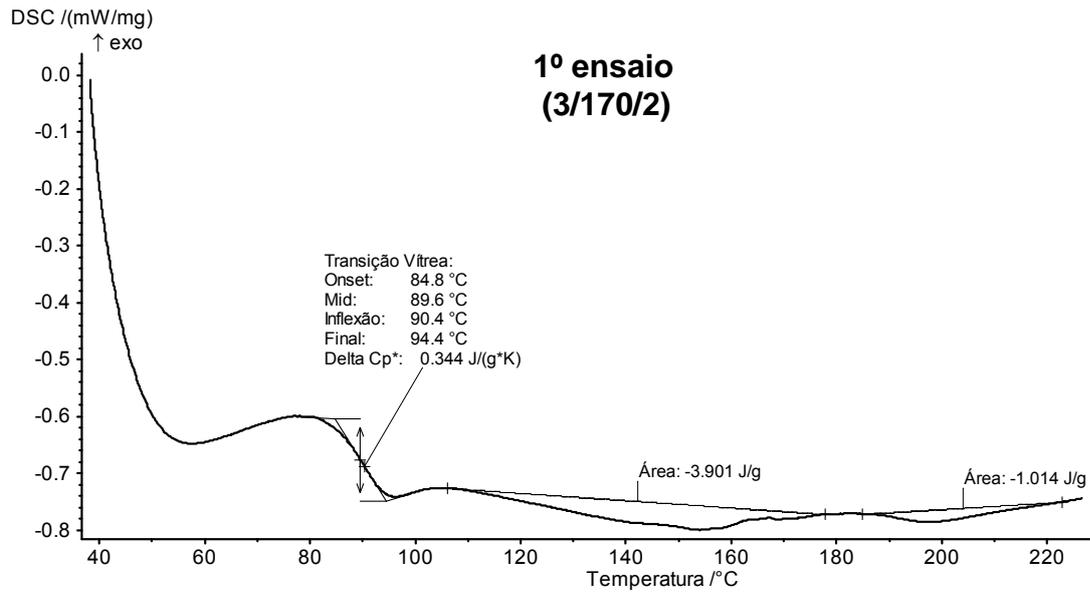


Figura B.2 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/170/2).

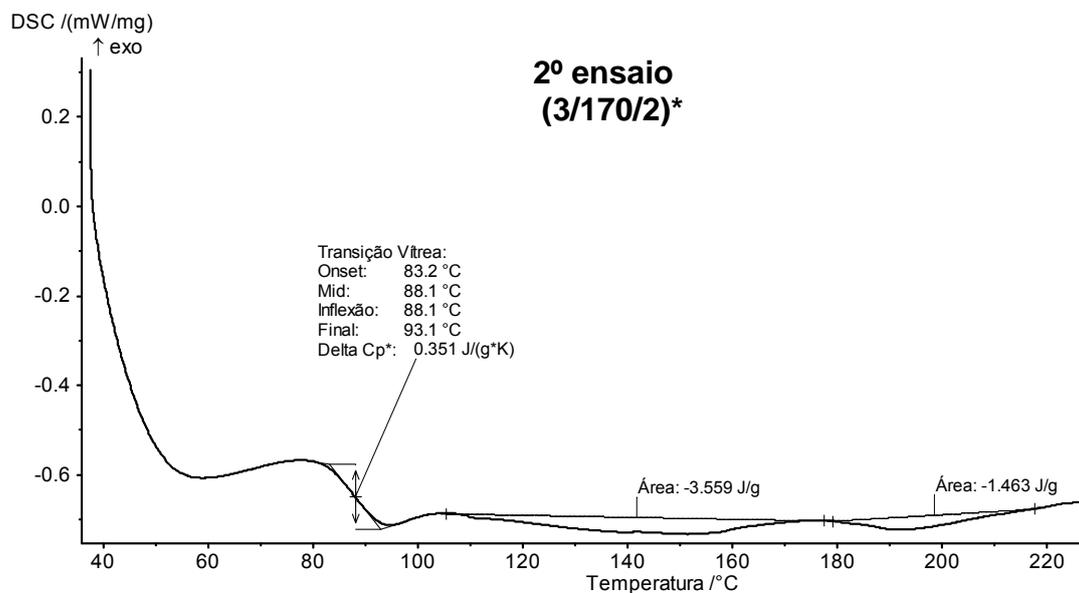
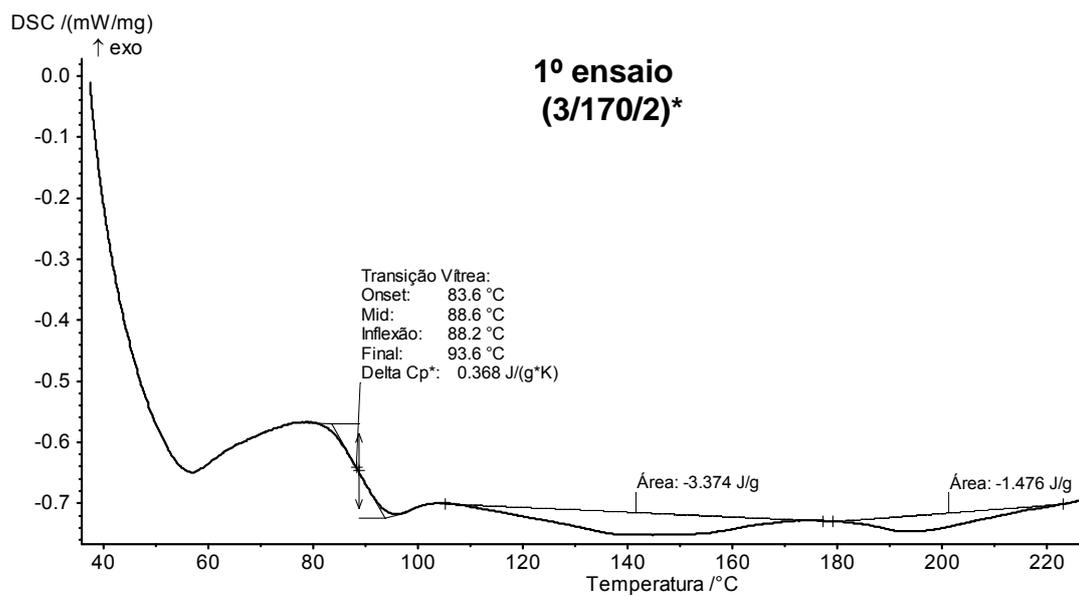


Figura B.3 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/170/2)*.

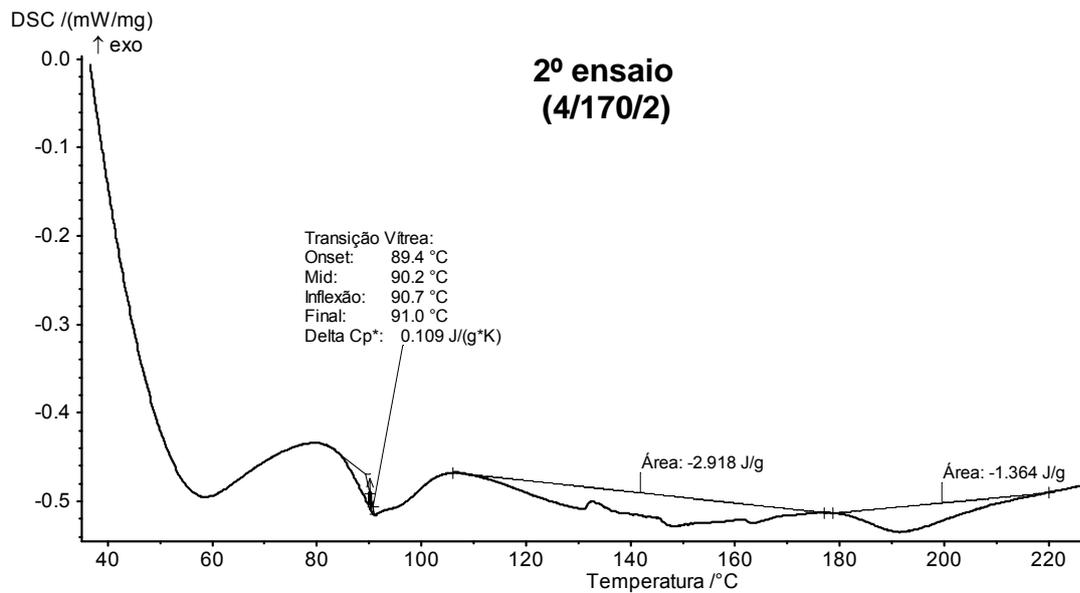
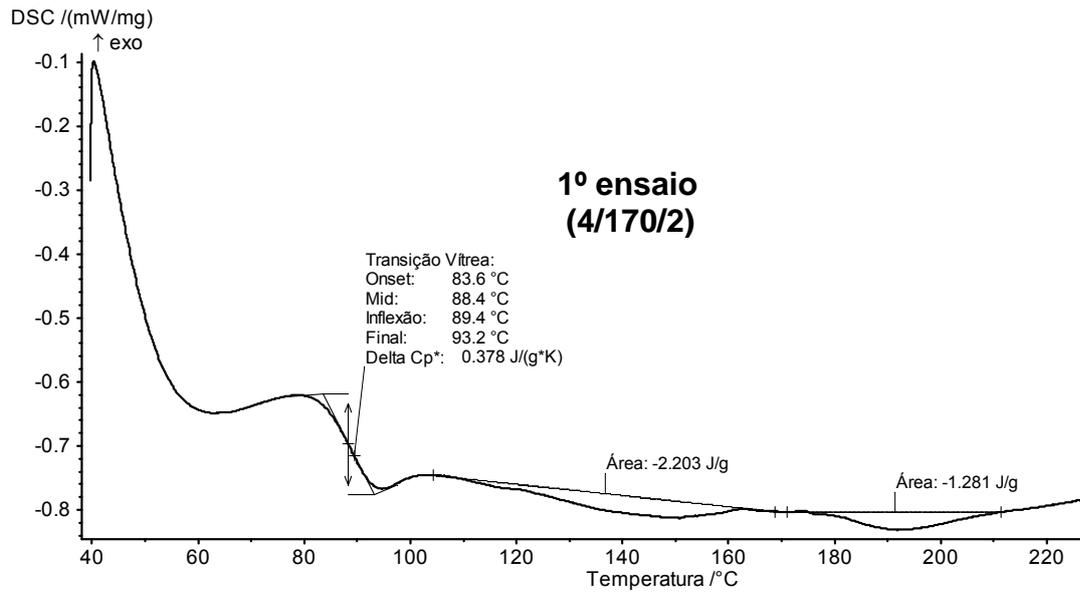


Figura B.4 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (4/170/2).

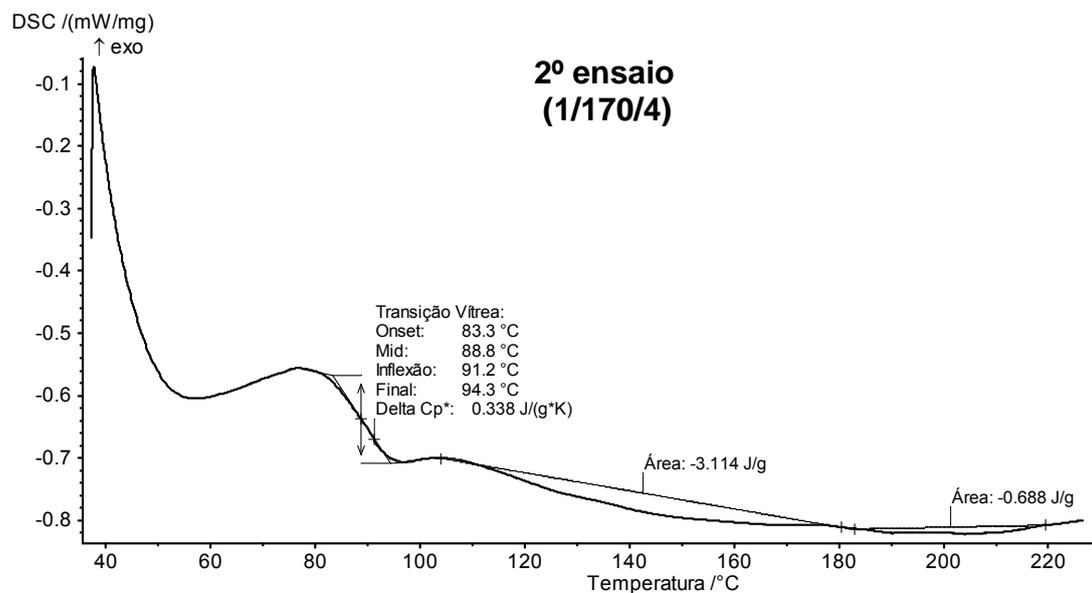
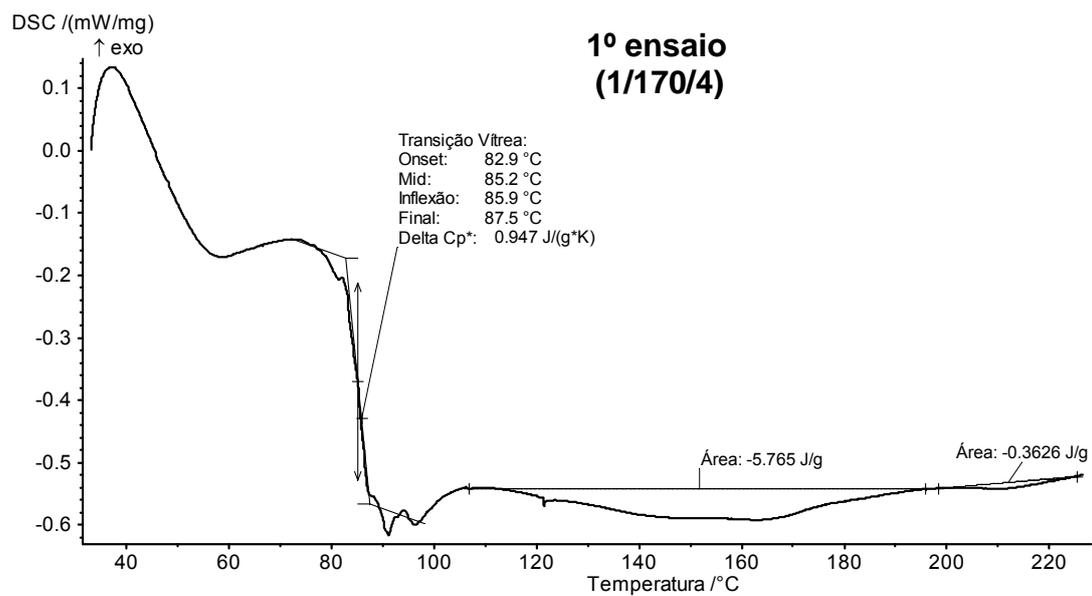


Figura B.5 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (1/170/4).

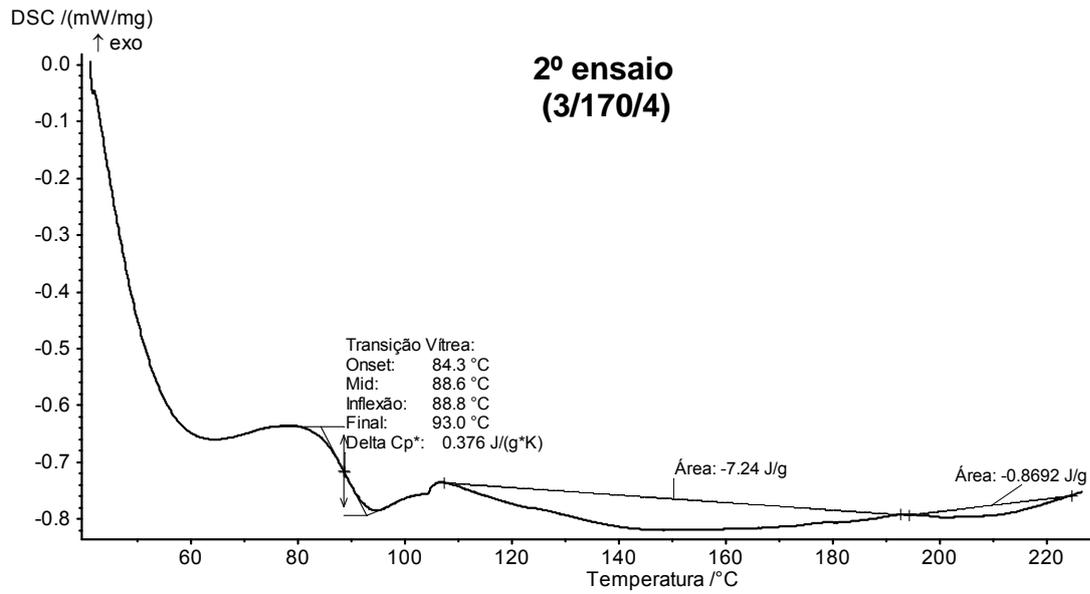
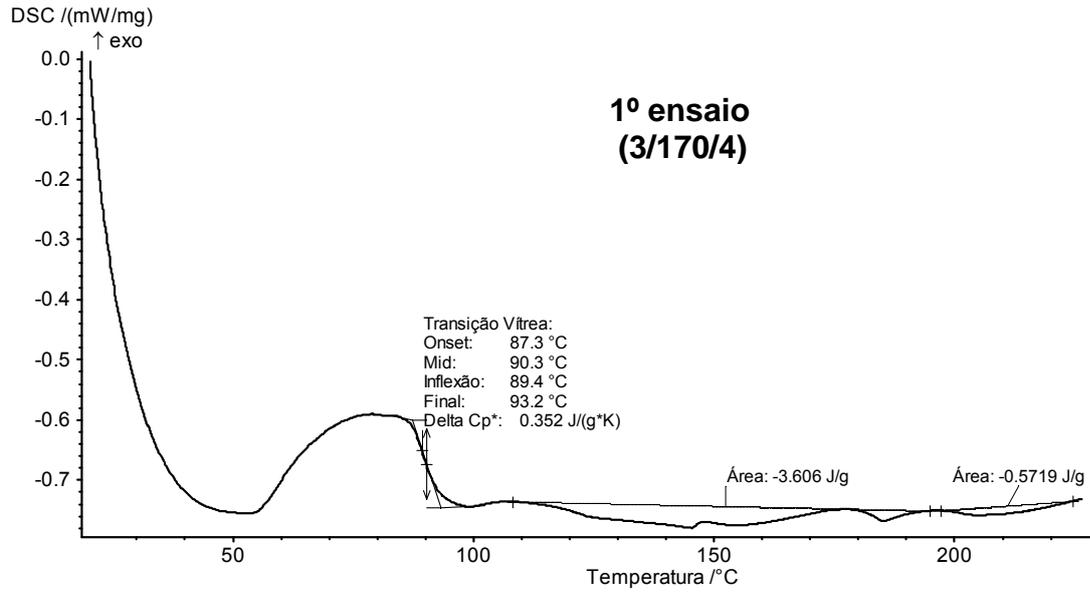


Figura B.6 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/170/4).

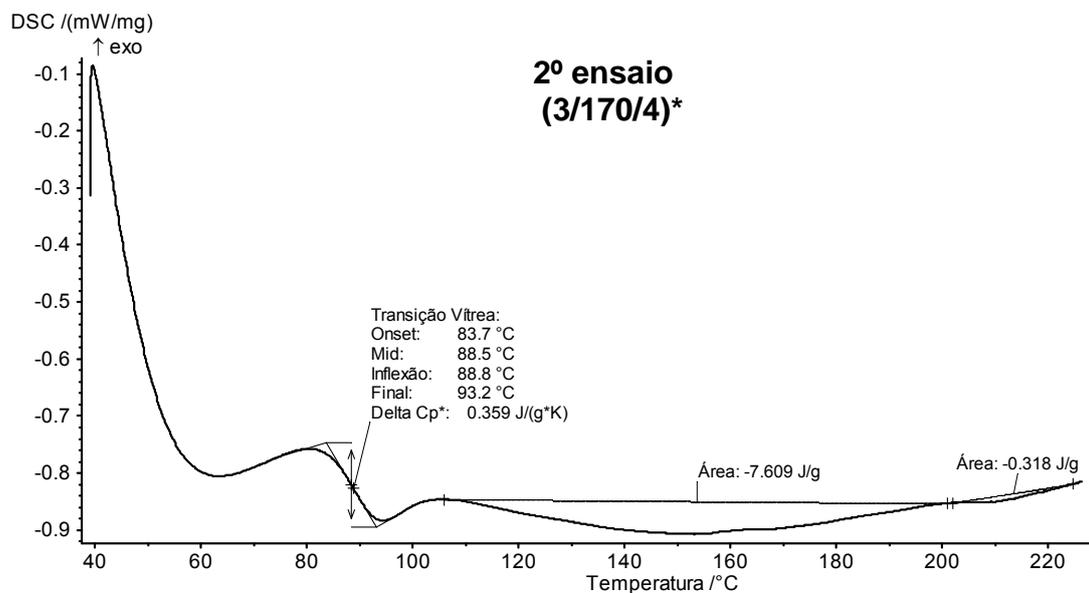
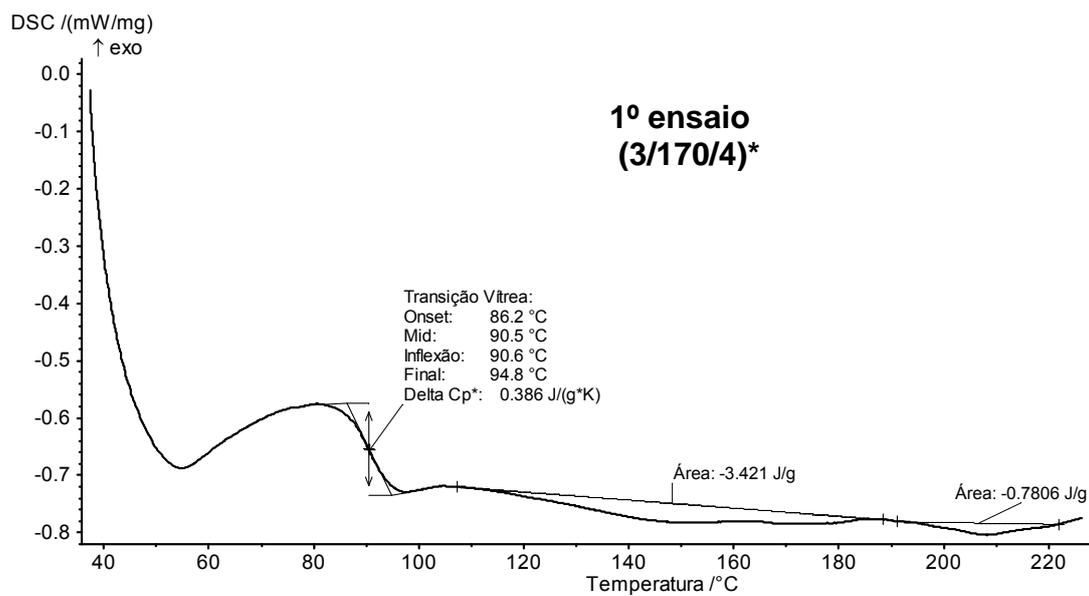


Figura B.7 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/170/4)*.

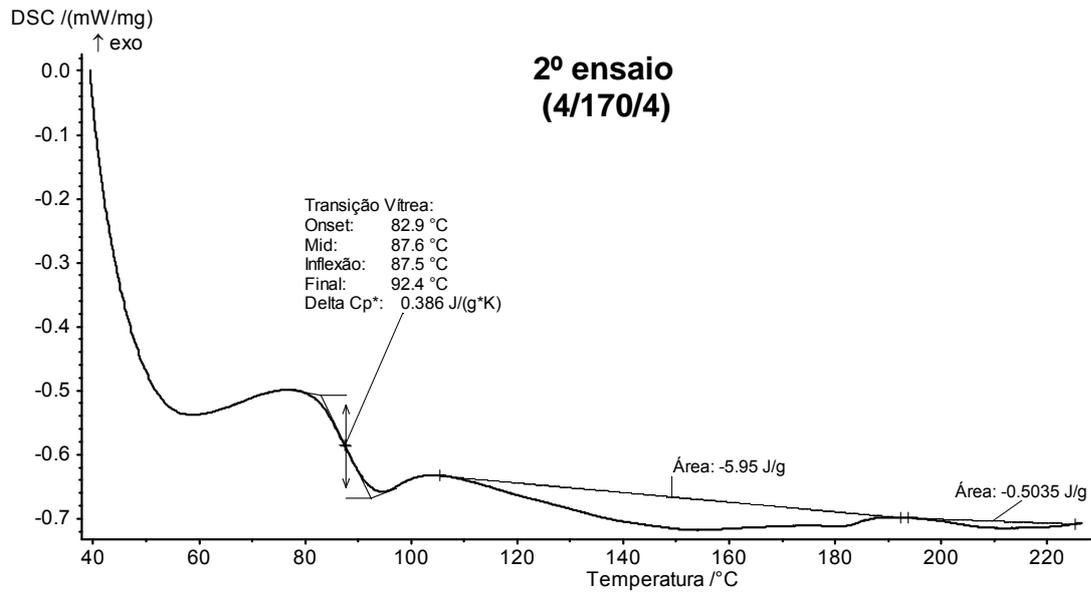
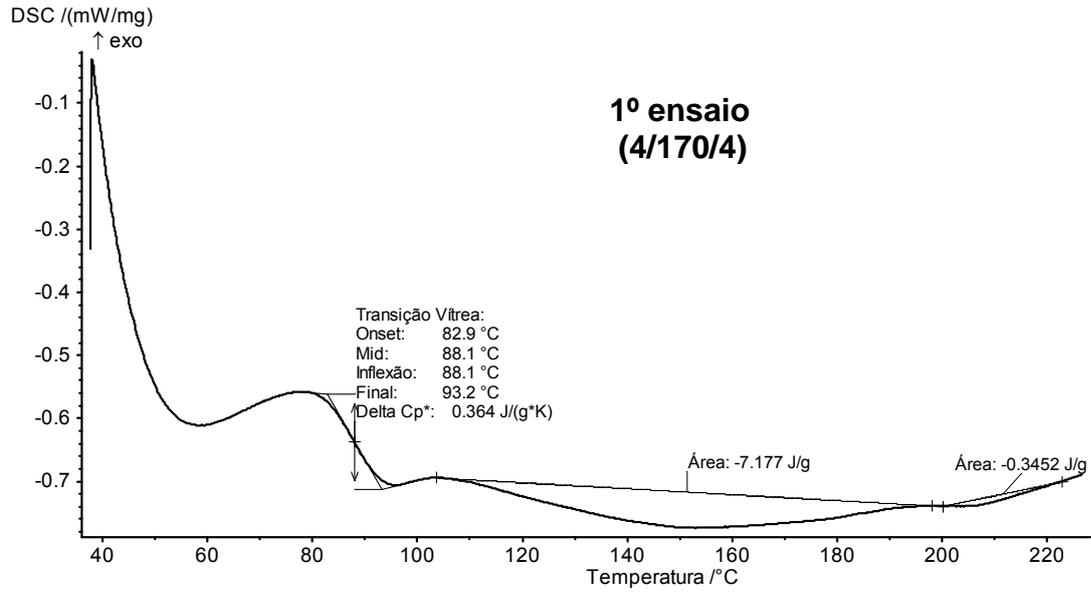


Figura B.8 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (4/170/4).

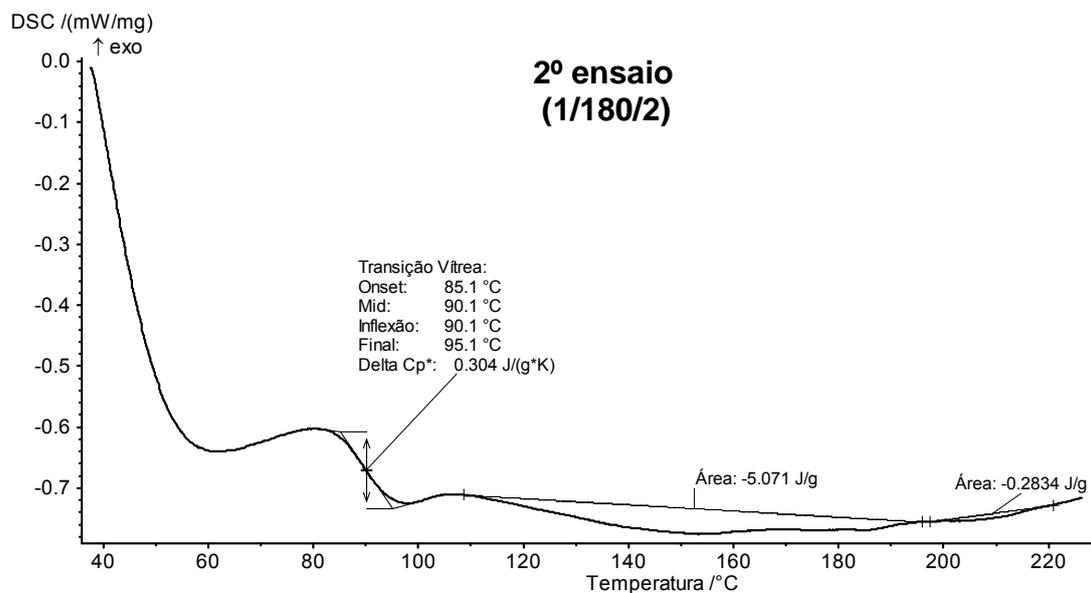
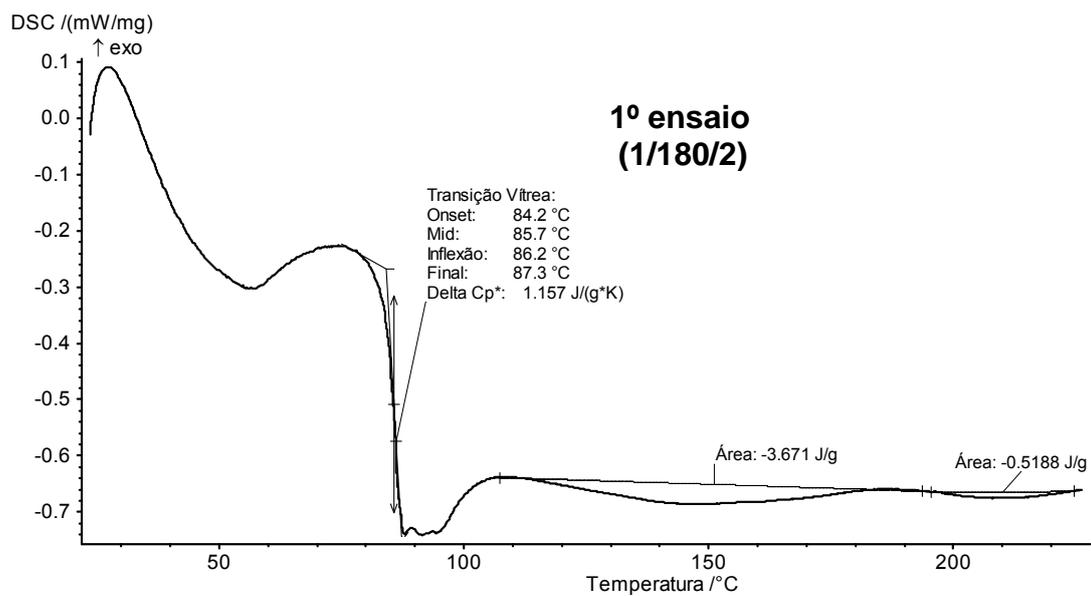


Figura B.9 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (1/180/2).

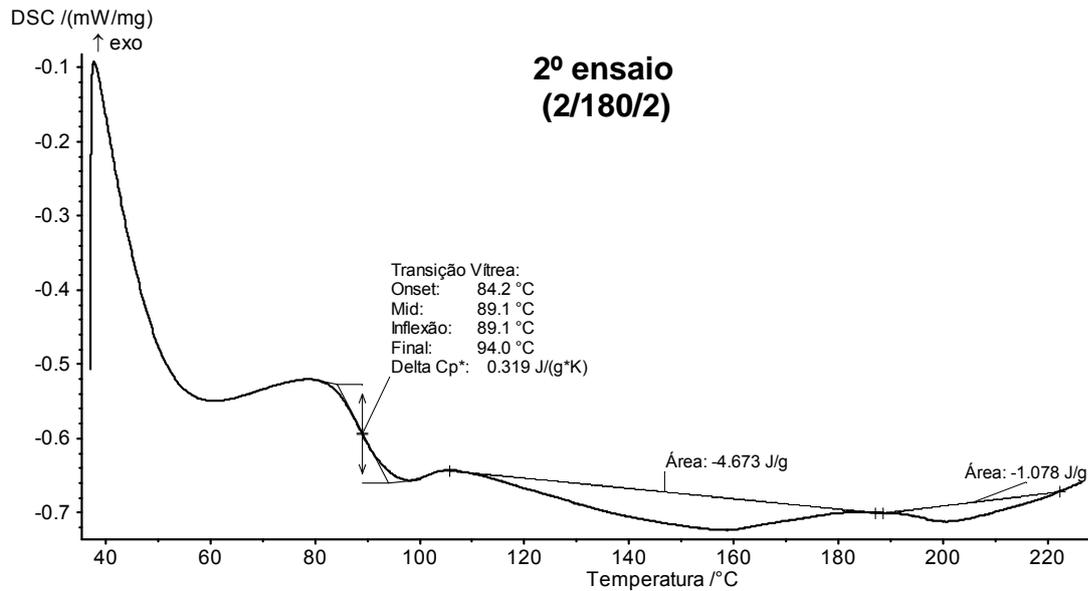
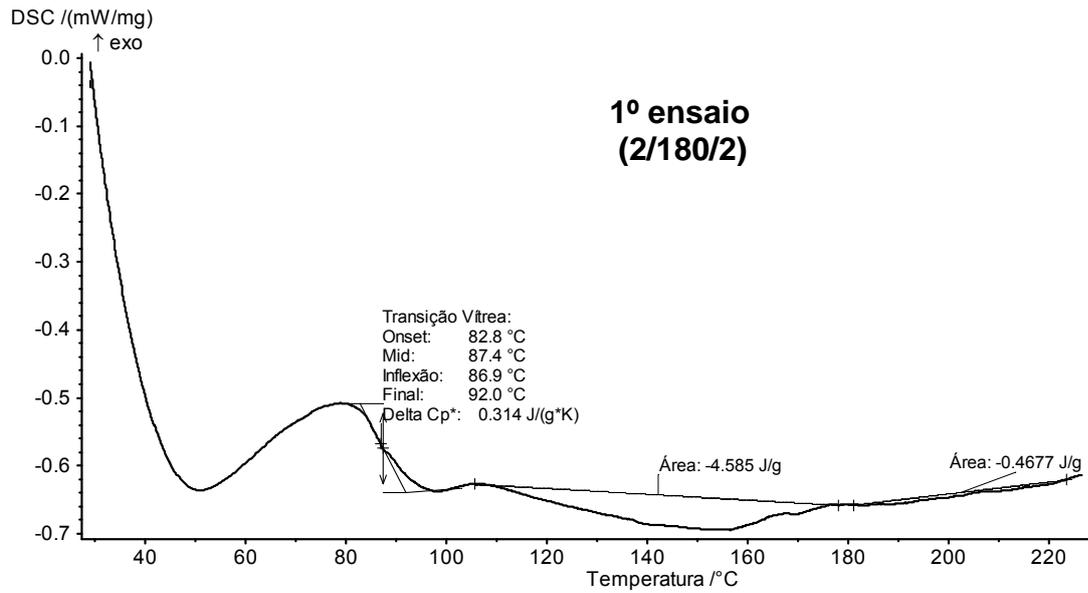


Figura B.10 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/180/2).

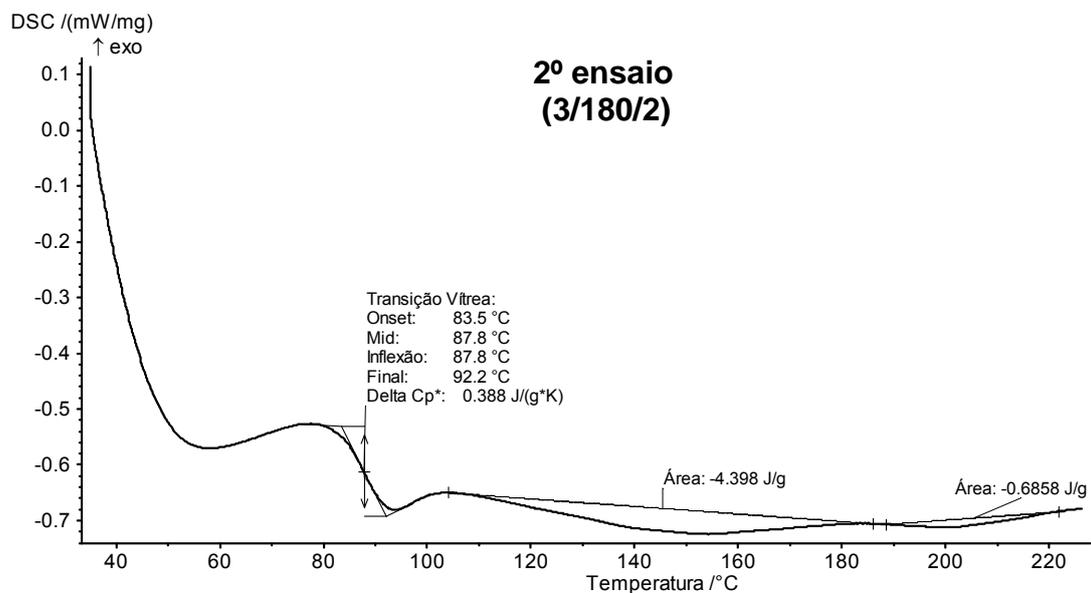
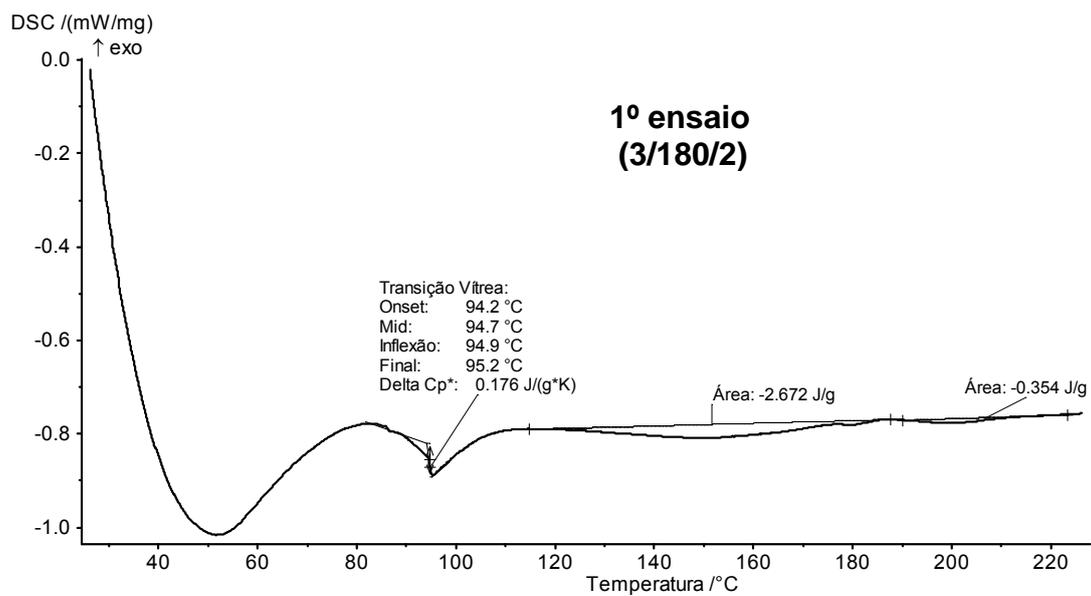


Figura B.11 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/180/2).

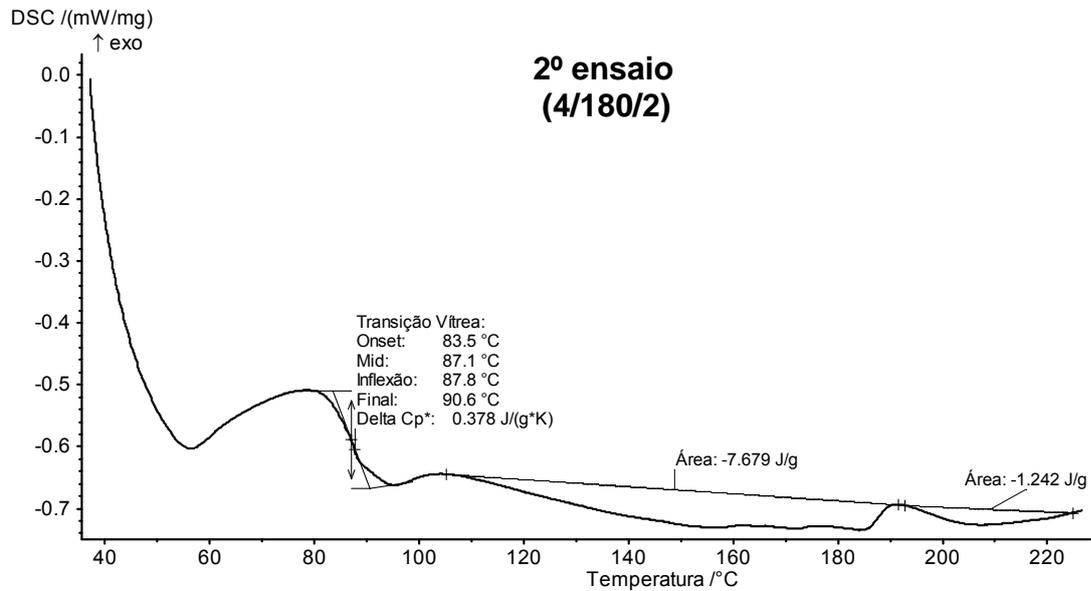
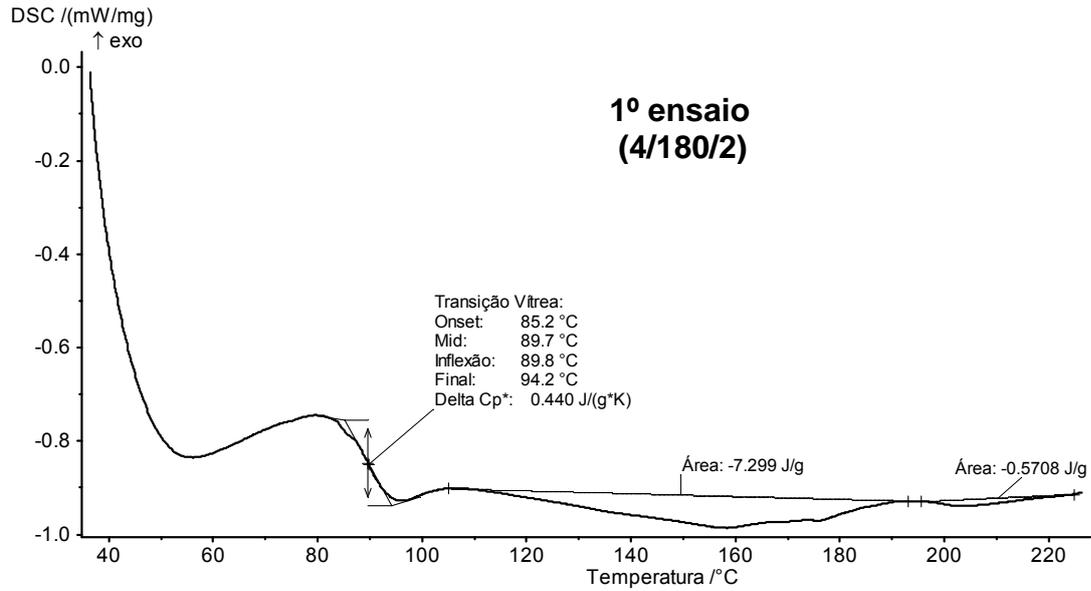


Figura B.12 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (4/180/2).

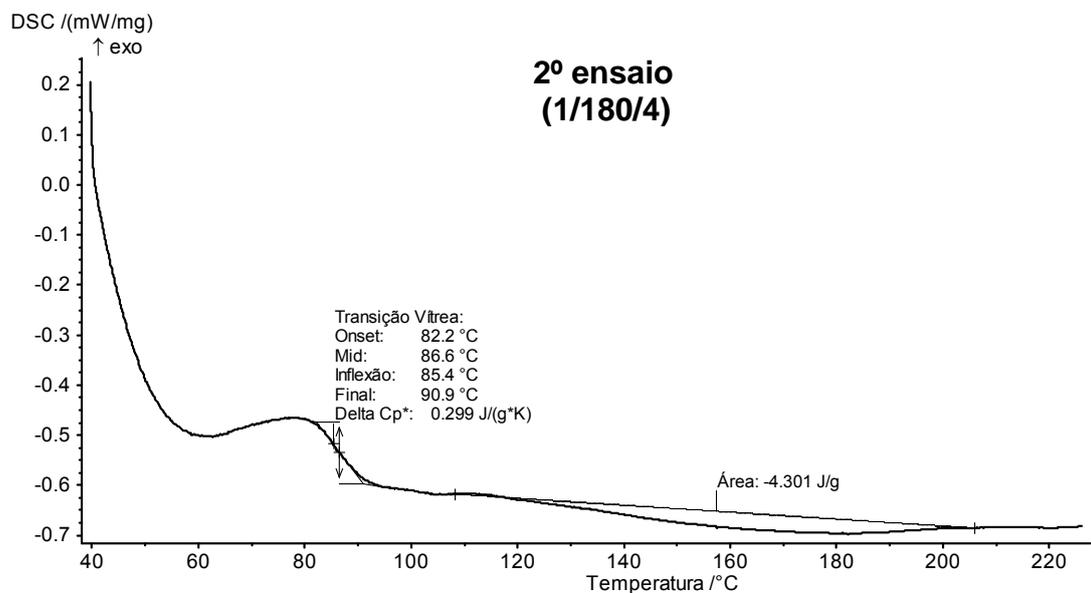
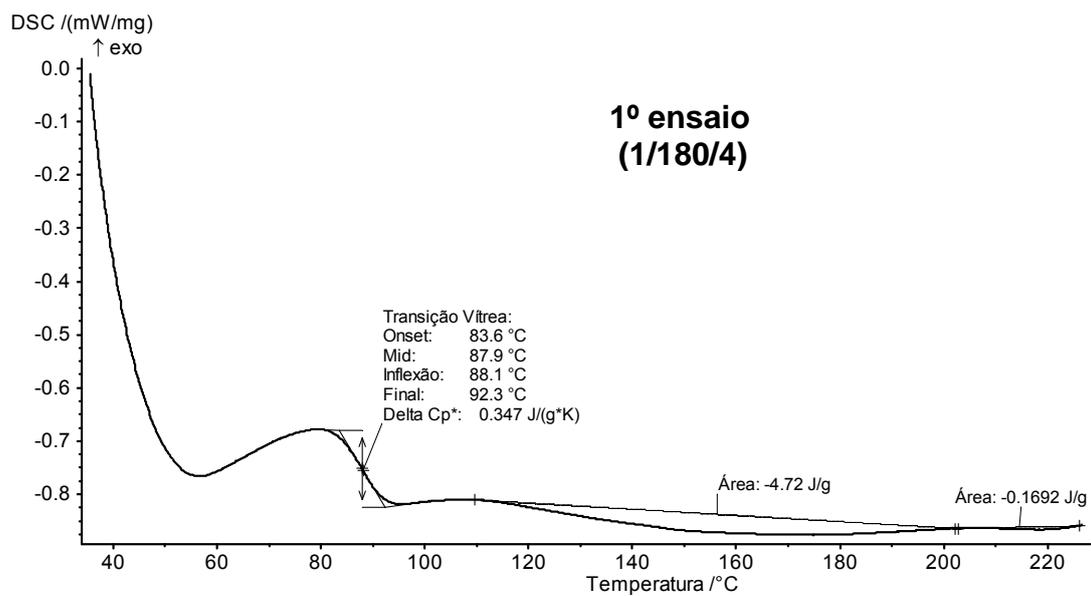


Figura B.13 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (1/180/4).

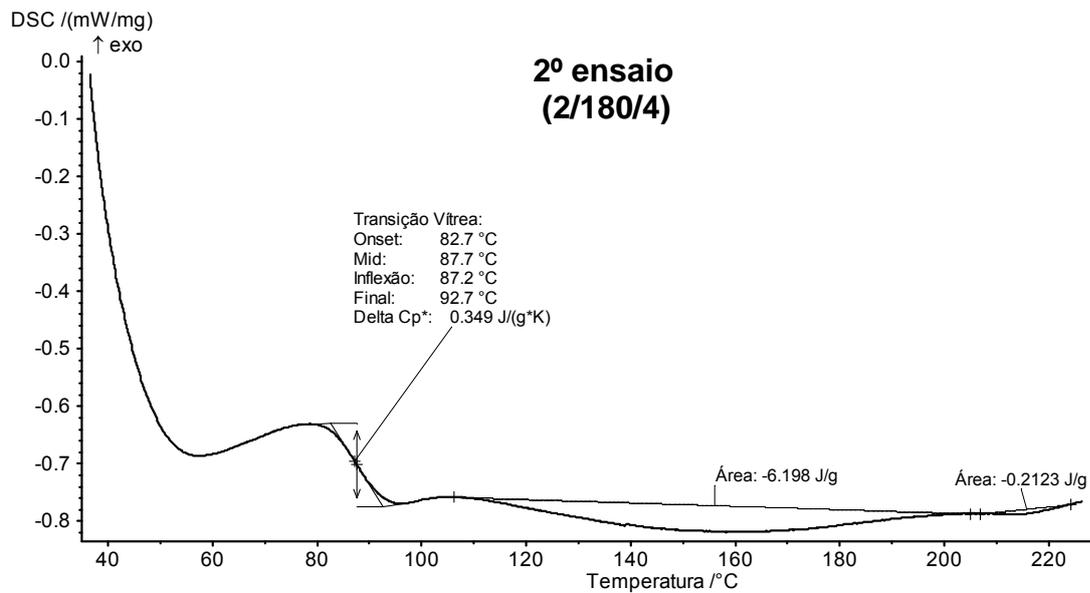
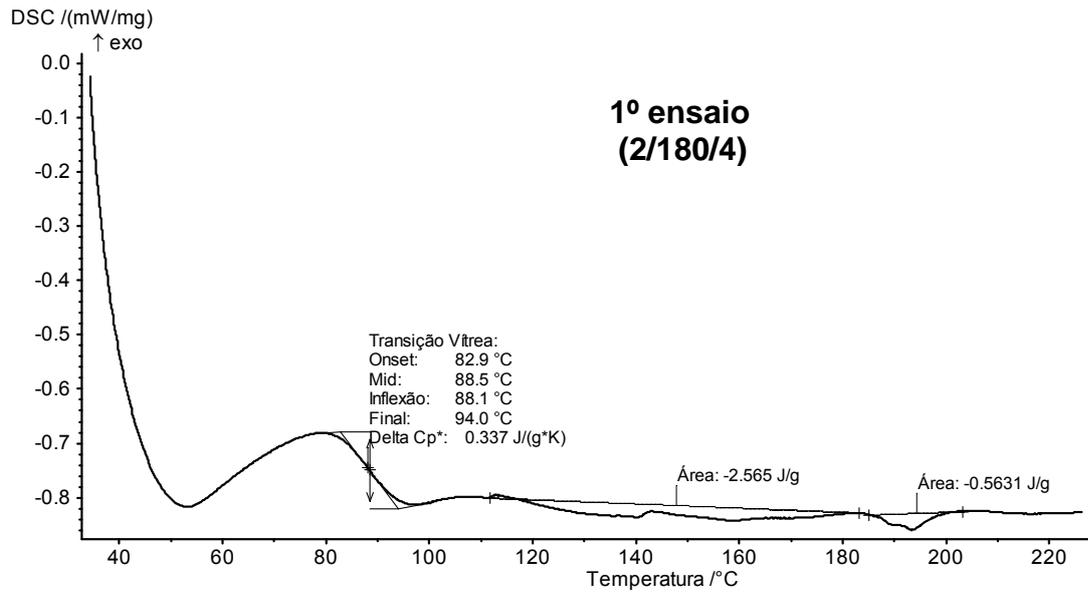


Figura B.14 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/180/4).

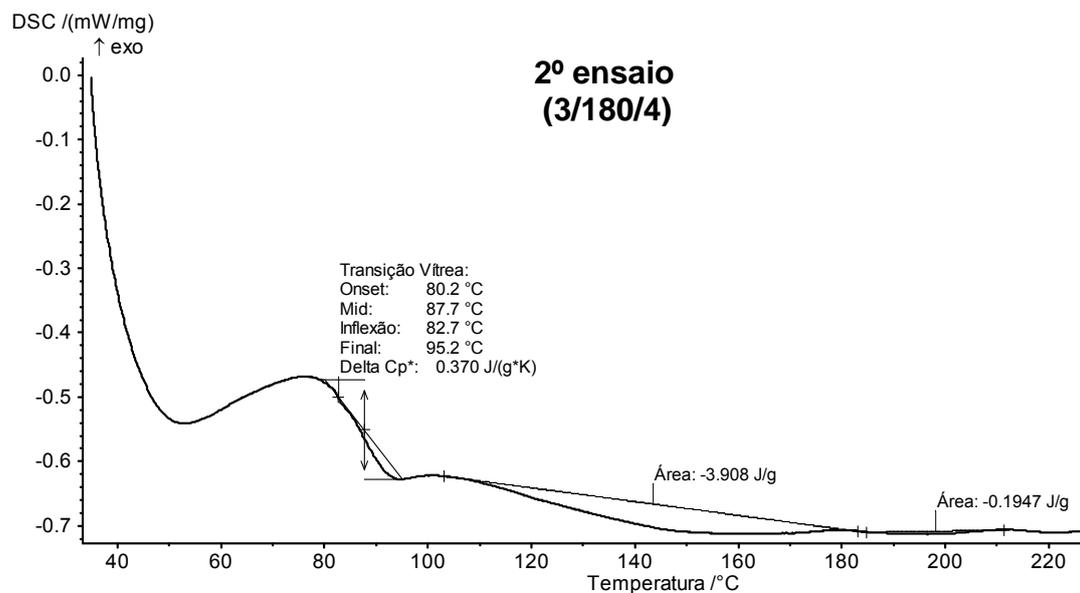
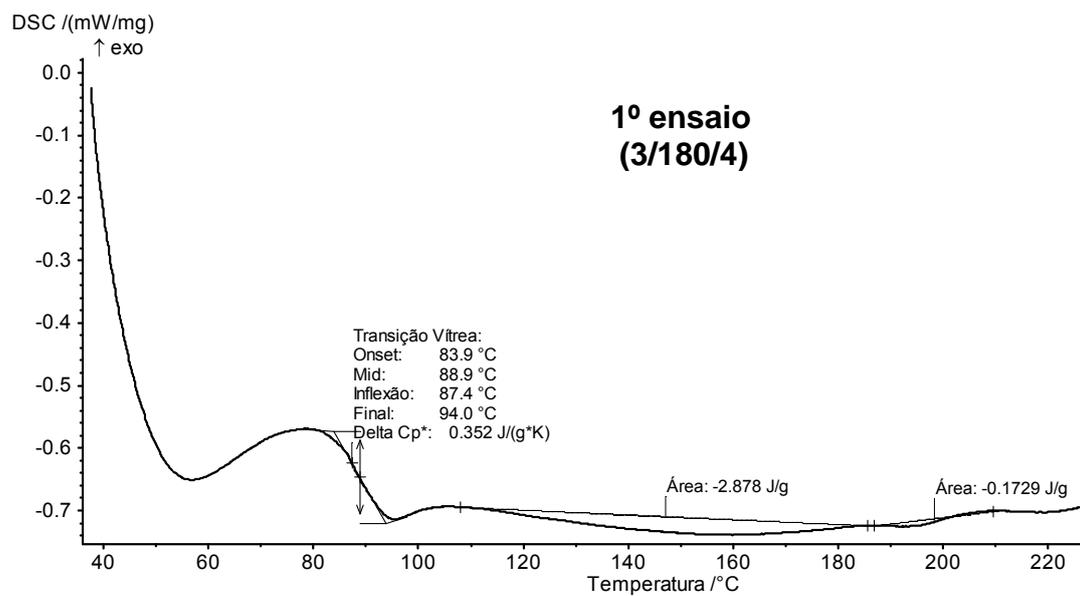


Figura B.15 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (3/180/4).

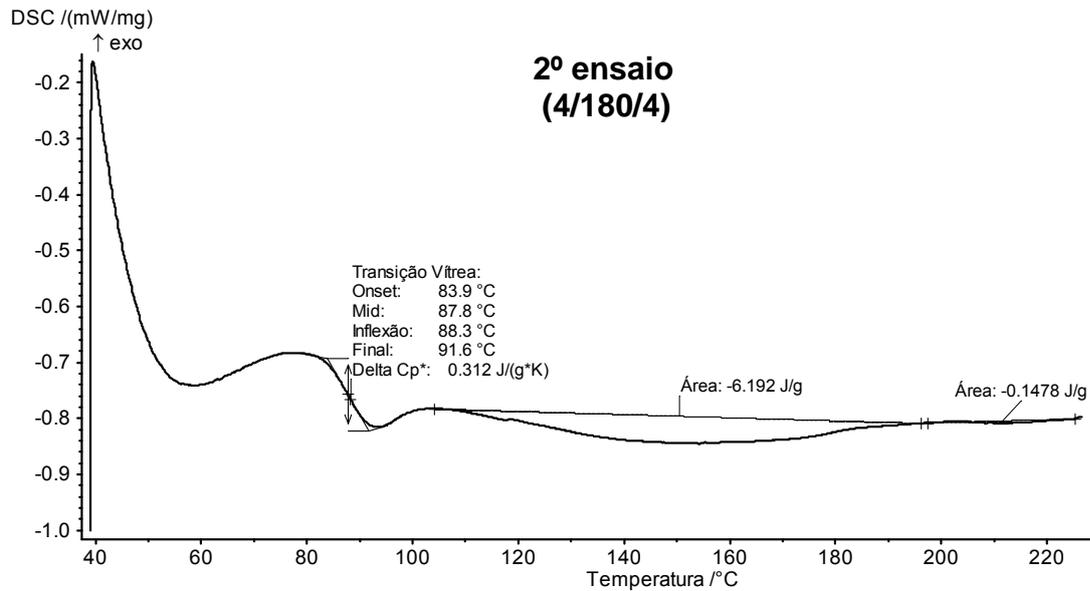
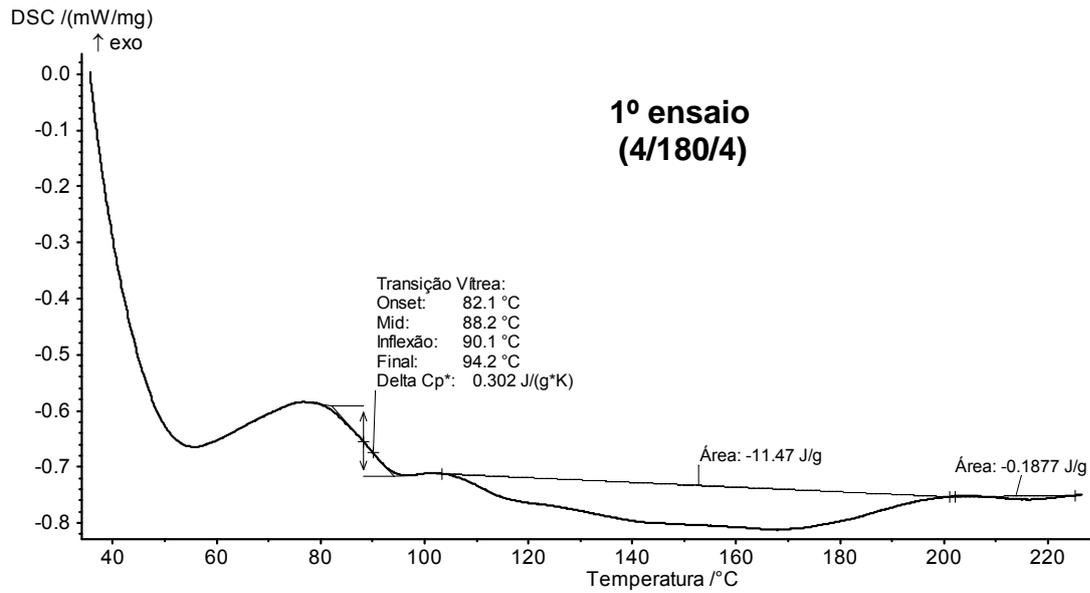


Figura B.16 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (4/180/4).

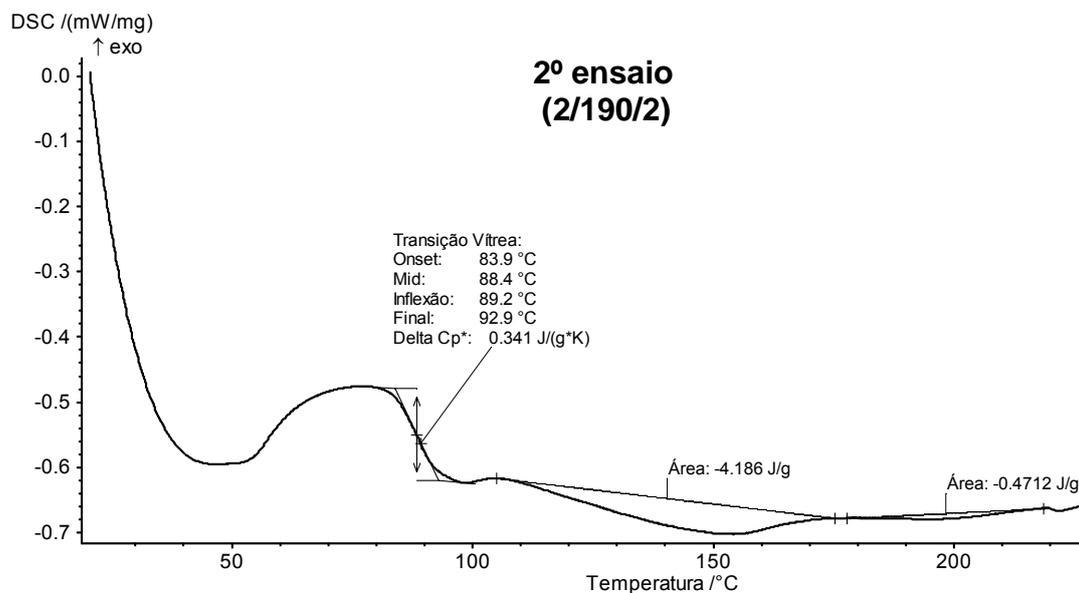
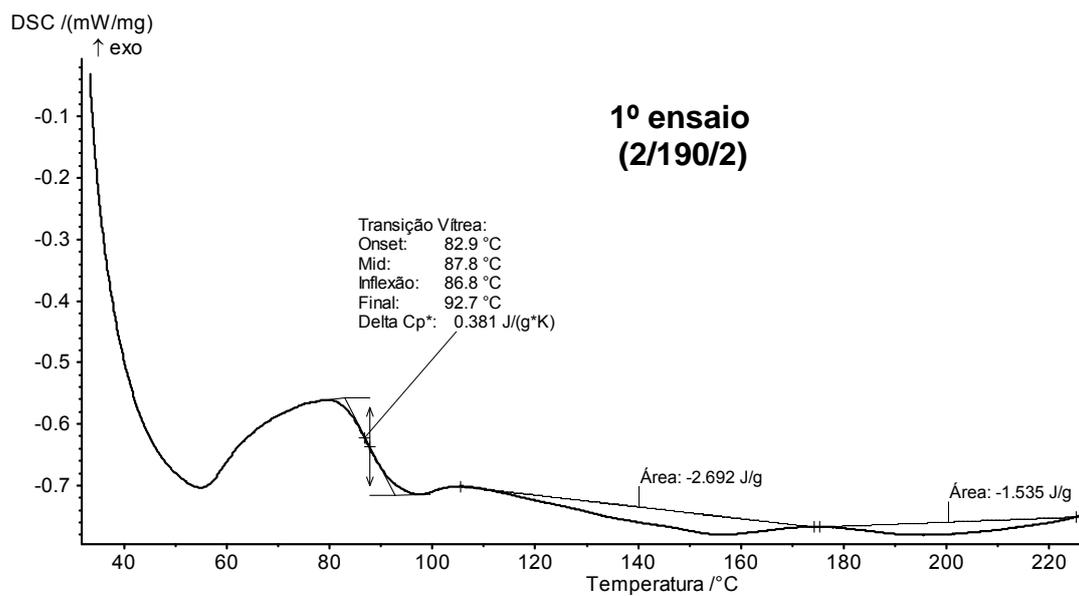


Figura B.17 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/190/2).

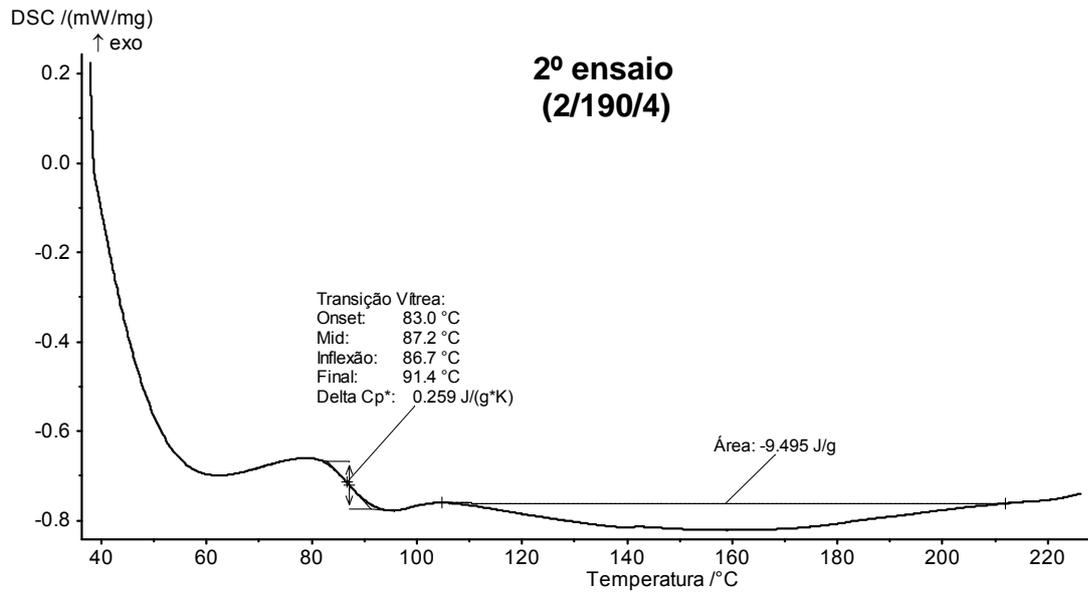
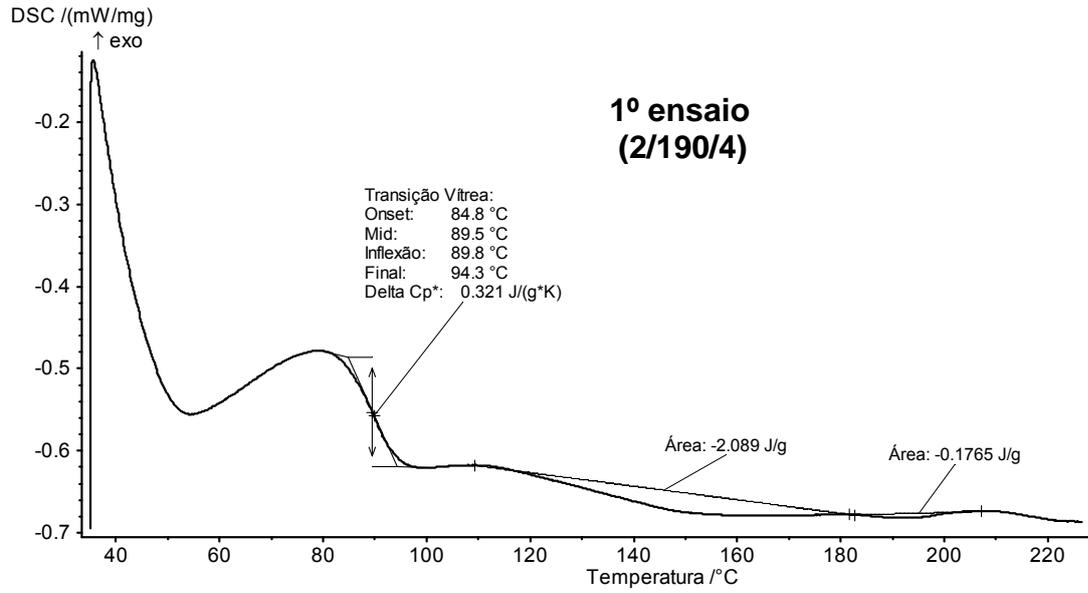


Figura B.18 – Curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento do corpo de prova (2/190/4).