

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Camila Ariana Becker Pereira

**PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/PÓ DE MADEIRA
EM EXTRUSORA DE DUPLA ROSCA**

Campina Grande – PB

2018

Camila Ariana Becker Pereira

**PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/PÓ DE MADEIRA
EM EXTRUSORA DE DUPLA ROSCA**

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. Eduardo Luis Canedo

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Joyce Batista Azevedo

Agências Financiadoras: CAPES / FAPESB

Campina Grande – PB

2018

- P436p Pereira, Camila Ariana Becker.
Processamento de compósitos de polipropileno/pó de madeira em extrusora de dupla rosca / Camila Ariana Becker Pereira. – Campina Grande, 2018.
149 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo, Profa. Dra. Joyce Batista Azevedo".
Referências.
1. Compósitos de Polipropileno Heterofásico - Processamento. 2. Pó de Madeira. 3. Extrusão. I. Canedo, Eduardo Luis. II. Azevedo, Joyce Batista. III. Título.

CDU 678.742.3(043)

VITAE DA CANDIDATA

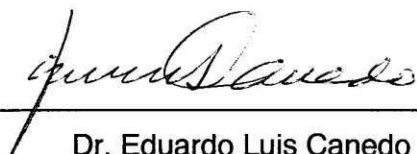
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2016).

CAMILA ARIANA BECKER PEREIRA

PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/PÓ DE MADEIRA
EM EXTRUSORA DE DUPLA ROSCA

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**.

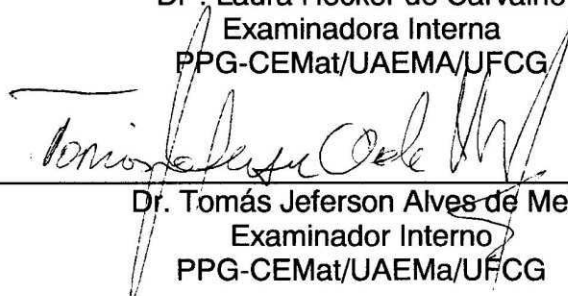
Aprovada em: 30/05/2018



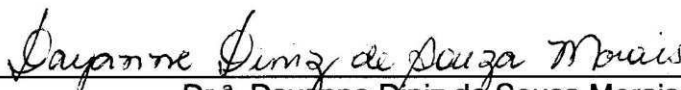
Dr. Eduardo Luis Canedo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dra. Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr.ª Dayanne Diniz de Sousa Morais
Examinadora Externa
UAEMA/UFCG/PNPD/CAPES

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção e inigualável presença em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Carmem e Francinaldo, por todo apoio e sacrifício, por acreditar em mim, por todo seu amor. Vocês foram fundamentais na minha educação e na construção do meu caráter. Ao meu irmão José pela união e amizade, e pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao meu namorado Paulo Henrique, por todo amor, carinho, companheirismo, paciência e por estar ao meu lado sempre, sendo um dos meus maiores incentivadores.

Ao Professor Eduardo Luis Canedo, meu orientador nesse trabalho e grande amigo. Por acreditar sempre na minha capacidade, companheirismo, pelo seu empenho, dedicação e ensinamentos, o meu agradecimento especial.

A Professora Joyce Batista Azevedo minha coorientadora por todas as oportunidades e contribuições, além de ter me acolher em Salvador, meus agradecimentos.

Aos colegas do grupo de pesquisa de Processamentos de Polímeros da UFCG, em especial a doutoranda Tatiara Almeida, por todo apoio e auxílio durante essa jornada, obrigada.

Por toda a assistência do SENAI CIMATEC no nome dos Professores Luciano Pisanu, Josiane Dantas, e Pollyana Melo, meus agradecimentos, sem vocês este trabalho não seria possível.

A CAPES e a FAPESB pelas bolsas concedidas.

Agradeço a todos os professores e funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, os quais tive a oportunidade de conhecer e receber os ensinamentos.

Enfim, quero agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para a conquista de mais uma vitória e a realização de um sonho.

RESUMO

Neste trabalho, compósitos de polipropileno heterofásico (PP) com 10%, 20% e 30% de pó de madeira foram processados em extrusora de dupla rosca corrotacional modular operada com diferentes velocidades de rotação das roscas e diferentes vazões de alimentação. Os parâmetros de processo registrados pelo equipamento (temperatura e pressão de descarga, vazão e energia específica, etc.), foram estudados e o processo simulado com ajuda do software comercial WinTXS™. O processamento virtual permitiu obter variáveis de processo de difícil acesso inacessíveis experimentalmente (tempo de residência, preenchimento da câmara, perfis axiais de pressão e temperatura, etc.). Os compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial, microscopia ótica e índice de fluidez. As propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto foram determinadas e o efeito do teor de carga e das condições de processamento nessas propriedades foi avaliado. As mesmas composições foram preparadas em misturador interno e analisadas para determinar o efeito da carga na degradação incipiente da matriz durante o processamento. Os resultados obtidos foram satisfatórios. Foi demonstrada a viabilidade de processar PP e compósito PP/pó de madeira e foi possível ajustar o software de simulação nas mesmas condições de operação da extrusora real. Os ensaios de caracterização mostraram a boa distribuição da carga, melhoras significativas nas propriedades mecânicas e o aumento da cristalinidade com o teor de carga. A amostra com 10% de pó de madeira mostrou algumas características excepcionais: maior alongamento na ruptura e resistência ao impacto no compósito extrudado e maior taxa de degradação no produto processado em misturador interno.

Palavras-chave: Polipropileno. Pó de madeira. Compósitos. Extrusão. Simulação.

ABSTRACT

Processing of polypropylene/wood flour composites in a twin-screw extruder

In this work, compounds of heterophasic polypropylene (PP) with 10%, 20% and 30% of wood flour were processed in a modular corrotational twin-screw extruder operated with different screw speeds and feed rates. Process parameters recorded by the equipment (temperature and discharge pressure, flow and specific energy, etc.) were studied and the process simulated using WinTXS™, a commercial process simulation software. Virtual processing allowed to experimentally obtain difficult access process variables (residence time, chamber filling, axial pressure and temperature profiles, etc.). The compounds were characterized by differential scanning calorimetry, optical microscopy and meltflow rate. Tensile, flexural and impact properties were determined, and the effect of loading content and processing conditions on these properties were evaluated. The same compositions were prepared in an internal mixer and analyzed to determine the effect of the filler on incipient degradation during processing. The results were satisfactory. The feasibility of processing PP and PP/wood flour compounds was demonstrated and it was possible to adjust the simulation software at the operating conditions of the actual extruder. Characterization tests showed good filler distribution, significant improvements in mechanical properties and increased crystallinity with filler content. The sample with 10% of wood flour showed some exceptional characteristics: greater elongation at break and impact strength on the extruded compounds, higher rate of degradation in the product processed in the internal mixer.

Keywords: Polypropylene. Wood flour. Compounds. Extrusion. Simulation.

PUBLICAÇÕES

Camila A. B. Pereira, Joyce B. Azevedo, Tatiara G. Almeida, Eduardo L. Canedo, Estudo do processamento de compósitos de polipropileno/pó de madeira em extrusora de dupla rosca corrotacional. Aceito para publicação na **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** (2018). QUALIS B5 (Engenharias II)

Lizzia T. A. Reul, Camila A. B. Pereira, Fernanda M. Sousa, Raquel M. Santos, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo, Polycaprolactone/babassu compounds: rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites** [DOI: 10.1002/pc.24861] (2018). QUALIS A1 (Engenharias II)

Vithória A. D. Marinho, Camila A. B. Pereira, Maria B. C. Vitorino, Aline S. da Silva, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo, Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172 (2017). QUALIS A1 (Engenharias II)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da celulose.	25
Figura 2 – Estrutura química da lignina.	26
Figura 3 – Matriz de extrusão com 24 furos coni–cilíndricos de 3,5×30 mm.	34
Figura 4 – Esquema da linha de extrusão utilizada neste trabalho (descrição no texto).	35
Figura 5 – Configuração da rosca e do barril (descrição no texto).	35
Figura 6 – Elemento de transporte (a), bloco de malaxagem com deslocamento angular 45° (b), elemento de mistura com filetes ranhurados (c)	38
Figura 7 – Sentido de rotação das roscas (elemento de transporte “positivo”), vistas desde o extremo da descarga da extrusora: (a) Werner & Pfleiderer, (b) Berstorff...	39
Figura 8 – Esquema do plastômetro padrão (<i>melt indexer</i>) ASTM D–1238.	41
Figura 9 – Viscosidade do polipropileno heterofásico.	49
Figura 10 – Fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) do polipropileno heterofásico como função da temperatura, determinadas por DSC a 10°C/min.	50
Figura 11 – Pó de madeira utilizado neste trabalho (100×).	51
Figura 12 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.	53
Figura 13 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos a diferentes velocidades de rotação.	53
Figura 14 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.	55
Figura 15 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.	55
Figura 16 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	57
Figura 17 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos a diferentes velocidades de rotação.	57
Figura 18 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	58
Figura 19 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	59
Figura 20 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	61

Figura 21 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos a diferentes velocidades de rotação.	61
Figura 22 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	62
Figura 23 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	63
Figura 24 – Perfil suavizado da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	64
Figura 25 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	65
Figura 26 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	66
Figura 27 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	67
Figura 28 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	68
Figura 29 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	69
Figura 30 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	70
Figura 31 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	71
Figura 32 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	72
Figura 33 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes realizados com PP puro extrudado através de matrizes com 6 e 4 furos (indicadas), a diferentes velocidades de rotação das roscas.	74
Figura 34 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes de compósitos PP/pó de madeira com diferentes teores de carga, extrudados a 200 rpm e 10 kg/h de vazão mássica total, extrudados através de matrizes com 4 furos.	75
Figura 35 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga, realizados a diferentes velocidades de rotação das roscas e 10 kg/h de vazão mássica total, extrudados através de matrizes com 4 furos.	75
Figura 36 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na cor dos pellets de PP extrudados.	76

Figura 37 – Pellets de PP puro e do compósito PP/20% pó de madeira extrudados a 200 rpm.	76
Figura 38 – Efeito do teor de carga na cor dos pellets do compósito PP/pó de madeira extrudados a 200 rpm.....	77
Figura 39 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na cor dos pellets extrudados do compósito PP/pó de madeira com 20% de carga.....	77
Figura 40 – Carcaça extraída da rosca no primeiro bloco de malaxagem configurado, ilustrando a fusão do polipropileno.....	78
Figura 41– Fotografia das roscas extraídas imediatamente depois do teste com PP/30% pó de madeira a 200 rpm (acima) e configuração da rosca (abaixo), mostrando as diferentes zonas estruturais e sua função	78
Figura 42 – Detalhe da Figura 38, nas zonas indicadas no diagrama.....	79
Figura 43 – Reograma: PP processado a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	80
Figura 44 – Reograma: compósitos de PP com 20% de pó de madeira processados a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	82
Figura 45 – Reograma: compósitos de PP com 10% de pó de madeira processados a 200 rpm.	82
Figura 46 – Fluxo de calor específico como função do tempo para o PP heterofásico.	85
Figura 47 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o PP heterofásico. A seta vermelha indica o pico menor.....	86
Figura 48 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) como funções da temperatura para o PP heterofásico.	86
Figura 49 – Fluxo de calor específico como função da temperatura para o pico menor de cristalização (evento C1a) – gráfico ampliado.....	87
Figura 50 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de fusão durante o reaquecimento para o PP heterofásico. A seta vermelha indica o pico menor.....	87
Figura 51 – Fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) como funções da temperatura para o PP heterofásico.....	88
Figura 52 – Fluxo de calor específico como função da temperatura para o pico menor de fusão (evento F2a) – gráfico ampliado.	88
Figura 53 – Fluxo de calor como função do tempo para o material processado.	90
Figura 54 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de cristalização a partir do fundido (C1) para os três grupos de testes.....	91
Figura 55 – Cristalinidade relativa como função da temperatura para os três grupos de testes.	92
Figura 56 – Taxa de cristalização como função da temperatura para os três grupos.	93
Figura 57 – Temperatura pico de cristalização e cristalinidade para os três grupos. .	94

Figura 58 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no módulo elástico em tração.	97
Figura 59 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência à tração.	98
Figura 60 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no alongamento na ruptura.	98
Figura 61 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no módulo elástico em flexão.....	100
Figura 62 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência à flexão.....	101
Figura 63 –Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência ao impacto.....	102
Figura 64 – Micrografias do compósito PP/10% pó de madeira processado a 200 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).	103
Figura 65 – Micrografias do compósito PP/20% pó de madeira processado a 100 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).	103
Figura 66– Micrografias do compósito PP/20% pó de madeira processado a 200 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).....	104
Figura 67 – Micrografias dos compósitos PP/30% pó de madeira processado a 200 rpm (a) e PP/20% pó de madeira processado a 300 rpm (b); magnificação 4×.	104
Figura 68 – Micrografias (4×) dos cinco compósitos estudados.....	105
Figura 69 – Gráficos globais da temperatura e do torque de todas as composições analisadas.	106
Figura 70 – Torque ajustado nos minutos finais do processamento.	107
Figura 71 – Torque ajustado e taxa de degradação de todas as composições analisadas.	108
Figura 72 – Configuração do barril e da rosca da extrusora Berstorff ZE–30 na janela <i>Configuration</i> de WinTXS.	109
Figura 73 – Seleção do material e das condições operacionais para o processamento de 10 kg/h de PP a 200 rpm na janela <i>ProCon</i> de WinTXS.....	110
Figura 74 – Seleção do polímero (a), do enchimento (b) e das condições operacionais (c) para o processamento de 10 kg/h de PP com 20% pó de madeira a 200 rpm em diferentes abas da janela <i>ProCon</i> de WinTXS.	110
Figura 75 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	112
Figura 76 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	113
Figura 77 – Simulação do perfil da potência para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	113
Figura 78 – Simulação do perfil da viscosidade para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	114

Figura 79 – Simulação do teor de sólidos para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.....	115
Figura 80 – Simulação do perfil de pressão durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.	118
Figura 81 – Simulação do perfil de temperatura durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.	118
Figura 82 – Simulação do perfil da potência durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.	119
Figura 83 – Simulação do perfil da viscosidade durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.	119
Figura 84 – Simulação do perfil do teor de sólidos durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.	120
Figura 85 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de PP a taxas específicas constantes.	122
Figura 86 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de PP a taxas específicas constantes.	123
Figura 87 – Simulação do perfil de potência para o processamento de PP a taxas específicas constantes.	123
Figura 88 – Simulação do perfil da viscosidade para o processamento de PP a taxas específicas constantes.	124
Figura 89 – Simulação do perfil de teor de sólidos para o processamento de PP a taxas específicas constantes.	124
Figura 90 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.	127
Figura 91 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.	127
Figura 92 – Simulação do perfil de dissipação de energia mecânica para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.	128
Figura 93 – Simulação do perfil de tempo de residência para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.	128
Figura 94 – Simulação do perfil do índice de mistura para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.	129
Figura 95 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.	131
Figura 96 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.	131
Figura 97 – Simulação do perfil de dissipação de energia mecânica para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.	132

Figura 98 – Simulação do perfil de tempo de residência para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.	132
Figura 99 – Simulação do perfil do Índice de Mistura para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.	133
Figura 100 – Meio ciclo da câmara de disco ($\frac{3}{4}$ de volta) em um bloco de malaxagem (<i>kneading block</i>)..	135
Figura 101 – <i>Mixing Analysis</i> da seção de mistura intensiva no processamento de 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira a 200 rpm com 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de carga.	136
Figura 102 – <i>Mixing Analysis</i> da seção de mistura intensiva no processamento de 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga a 100 rpm (a), 200 rpm (b) e 300 rpm (c).	137
Figura 103 – RTD na câmara de processamento para 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira a 200 rpm com 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de carga.	139
Figura 104 – RTD na câmara de processamento para 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga processado a 100 rpm (a), 200 rpm (b) e 300 rpm (c).	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do polipropileno heterofásico EP 440L (Braskem, 2015). .	24
Tabela 2 – Propriedades físicas do pó de madeira.	27
Tabela 3 – Características geométricas da seção transversal da extrusora.	32
Tabela 4 – Configuração do barril da extrusora.	33
Tabela 5 – Configuração da rosca.	36
Tabela 6 – Nomenclatura dos elementos de rosca das extrusoras Berstorff.	38
Tabela 7 – Condições operacionais.	40
Tabela 8 – Parâmetros de Cross do polipropileno heterofásico.	49
Tabela 9 – Parâmetros de fusão do polipropileno heterofásico EP 440L.	50
Tabela 10 – Propriedades físicas do polipropileno.	51
Tabela 11 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.	52
Tabela 12 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.	54
Tabela 13 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	56
Tabela 14 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	58
Tabela 15 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	60
Tabela 16 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	62
Tabela 17 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno e 20 % de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	65
Tabela 18 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno e 20 % pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.	66
Tabela 19 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	68
Tabela 20 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	70
Tabela 21 – Índice de fluidez (MFR) medido, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ e viscosidade η aparentes calculadas para todas as amostras e condições testadas.	81

Tabela 22 – Parâmetros da lei da potência para as composições estudadas (viscosidade aparente).	83
Tabela 23 – Parâmetros da lei da potência para as composições estudadas (viscosidade corrigida).	84
Tabela 24 – Parâmetros de cristalização de fusão PP virgem.	89
Tabela 25 – Parâmetros de cristalização.	94
Tabela 26 – Resultados do ensaio de tração.	99
Tabela 27 – Resultados do ensaio de flexão.....	101
Tabela 28 – Resultados do ensaio de impacto.....	102
Tabela 29 – Identificação das amostras.	106
Tabela 30 – Parâmetros do processamento terminal no misturador interno.	108
Tabela 31 – Sumário para velocidade de 100 rpm e vazão de 20 kg/h.....	116
Tabela 32 – Sumário para velocidade de 200 rpm e vazão de 20 kg/h.....	116
Tabela 33 – Sumário para velocidade de 300 rpm e vazão de 20 kg/h.....	116
Tabela 34 – Sumário para vazão de 10 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.....	121
Tabela 35 – Sumário para vazão de 20 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.....	121
Tabela 36 – Sumário para vazão de 40 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.....	121
Tabela 37 – Sumário para vazão de 10 kg/h e velocidade de rotação 100 rpm.....	125
Tabela 38 – Sumário para vazão de 20 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.....	125
Tabela 39 – Sumário para vazão de 30 kg/h e velocidade de rotação 300 rpm.....	125
Tabela 40 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 10% de carga.....	129
Tabela 41 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 20% de carga.....	130
Tabela 42 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 30% de carga.....	130
Tabela 43 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 100 rpm.....	133
Tabela 44 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 200 rpm.....	133
Tabela 45 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 300 rpm.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Association of Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
MDF	Aglomerado de pó de madeira e resina plástica
MFR	Índice de fluidez
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PP-MA	Polipropileno modificado com anidrido maleico
PS	Poliestireno
TGA	Análise termogravimétrica
TPO	Elastómero olefínico termoplástico

LISTA DE SÍMBOLOS

a_T	Fator de deslocamento térmico da viscosidade
c	Taxa de conversão (taxa de cristalização ou de fusão) no DSC
D	Diâmetro
E_0	Calor latente de mudança de fase no DSC
E_s	Energia específica
G	Vazão mássica
G_s	Vazão mássica específica
g	Aceleração da gravitação
H_0	Espessura inicial de um corpo de prova
J	Fluxo de calor no DSC
\hat{J}	Fluxo de calor específico no DSC
J_0	Linha de vaze virtual no DSC
L	Comprimento
L_0	Comprimento inicial
M	Massa do peso no plastômetro de extrusão
M_w	Massa molar média ponderal
m_s	Massa de amostra
N	Velocidade de rotação (rpm)
P	Pressão
R_Z	Taxa de variação do torque ajustado no misturador interno
R_M	Taxa de variação da massa molar no misturador interno
T	Temperatura
T^*	Temperatura de referência
t	Tempo
W_0	Largura inicial de um corpo de prova
w_P	Fração mássica de polímero
x	Conversão (cristalinidade relativa ou fração fundida) no DSC
Z	Torque

Z^*	Torque ajustado no misturador interno
β	Coeficiente de temperatura da viscosidade
β_0	Coeficiente de temperatura da viscosidade newtoniana
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ΔH	Calor latente específico no DSC
ΔH_m°	Calor latente específico do polímero 10% cristalino
η	Viscosidade
η_a	Viscosidade aparente
η_0	Viscosidade newtoniana
ϕ	Taxa de aquecimento/resfriamento no DSC
λ_0	Tempo característico
ρ	Densidade
τ	Tempo desde o início de um evento térmico no DSC

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	Polipropileno	24
2.2	Pó de madeira.....	25
2.3	Processamento de compósitos com fibras vegetais	27
2.4	Simulação de processo na extrusora dupla rosca.....	27
2.5	Revisão bibliográfica específica	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais.....	31
3.2	Metodologia.....	31
3.2.1	Processamento: equipamento	31
3.2.2	Processamento: condições operacionais	39
3.2.3	Caracterização das amostras processadas	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Caracterização dos insumos	48
4.2	Processamento	51
4.2.1	Extrusão de polipropileno em matriz com 6 furos	51
4.2.2	Extrusão de polipropileno em matriz com 4 furos	56
4.2.3	Comparação entre extrusão de polipropileno em matriz com 6 e 4 furos ..	59
4.2.4	Extrusão de polipropileno e 20 % pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.....	64
4.2.5	Extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.	68
4.2.6	Vazão e energia específicas.....	73
4.2.7	Aspecto visual do extrudado.....	76
4.3	Caracterização das amostras processadas	79
4.3.1	Índice de fluidez.....	79
4.3.2	Calorimetria exploratória diferencial	84
4.3.3	Propriedades mecânicas	96
4.3.4	Microscopia ótica.....	103
4.4	Reometria de torque.....	105
4.5	Simulação do processamento	108
4.5.1	Processamento de polipropileno puro	111
4.5.2	Processamento dos compósitos.....	126

4.5.3	Análise do processo de mistura.....	134
5	CONCLUSÕES	141
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143

1 INTRODUÇÃO

O desempenho e as propriedades dos materiais dependem de sua estrutura, e as estruturas são determinadas, não apenas por sua composição, mas pelo processamento a que são submetidos (Callister e Rethwisch, 2010). O processamento ocorre geralmente no estado fundido, onde os polímeros são submetidos a elevadas temperaturas e tensões, que afetam criticamente a estabilidade, conformação e interações intra e intermoleculares das cadeias poliméricas. No caso de compósitos de matriz polimérica, às considerações anteriores deve-se acrescentar a microestrutura (morfologia) da fase dispersa e as interações carga-matriz. As propriedades de um sistema polimérico não dependem apenas das características intrínsecas do sistema e da composição, dependem também do processo utilizado para preparar o material. Diferentes equipamentos e diferentes condições de processamento originam materiais com diferentes propriedades. A estrutura e, portanto, as propriedades, dependem do processamento, o que justifica o estudo detalhado do processamento de polímeros.

A extrusora de dupla rosca corrotacional modular é o equipamento padrão utilizado na indústria de processamento de polímeros na preparação de blendas e compósitos poliméricos (Kohlgrüber, 2008; Anderson, 2009). É importante estudar o processamento em equipamentos semelhantes aos utilizados na indústria, e de tamanho apropriado para o *scale up* dos resultados obtidos à prática industrial.

A modelagem e simulação dos diferentes estágios de processamento complementa o estudo experimental (Tadmor e Gogos, 2006; Lafleur e Vergnes, 2014). A técnica de “processamento virtual” com ajuda de software de simulação comercial é amplamente utilizada pela indústria (PolyTech, 2010) e permite, através da calibração dos modelos com resultados experimentais, prever o comportamento dos equipamentos com suficiente precisão, poupando tempo, matéria prima, mão de obra e consequentemente dinheiro. A introdução deste tipo de ferramenta em pesquisas acadêmicas é um diferencial do presente trabalho.

O polipropileno é uma resina *commodity*, cuja produção e importância tecnológica e comercial supera à de muitos outros polímeros de interesse principalmente acadêmico. O Brasil é um dos maiores produtores de polipropileno do mundo, o maior do hemisfério ocidental e, além disso, esse polímero é produzido

principalmente por uma empresa nacional (Albus, 2010), o que justifica o estudo detalhado do processamento de polipropileno em nosso país.

Já a madeira é um material extremamente complexo. As partículas de pó de madeira estão formadas por feixes de fibras, células mortas (das que sobra apenas a parede celular) alongadas e ocas, firmemente cimentadas e formam o componente estrutural do tronco das árvores. A parede celular é um complexo composto de celulose, hemicelulose e lignina. (Bledzki et al, 2002; Mohanty et al, 2005; Clemons, 2010).

Diante do exposto, o objetivo desta dissertação é o estudo do processamento de compósitos de matriz termoplástica em uma extrusora de dupla rosca corrotacional modular, utilizando compósitos de polipropileno heterofásico/pó de madeira como exemplo, com especial atenção à modelagem do processo e sua simulação computacional, calibrando o software para as condições desejadas e obtendo resultados inatingíveis por outras análises. A morfologia dos compósitos processados é estudada por microscopia ótica e suas propriedades mecânicas e características reológicas e térmicas avaliadas em função do teor de carga e das condições de processamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polipropileno

Além do homopolímero são produzidos, comercialmente, copolímeros de polipropileno e etileno com o intuito de diminuir sua cristalinidade e incrementar sua tenacidade (Tripathi, 2002; Kissel et al, 2003; Pasquini, 2005). O polipropileno heterofásico (“copolímero de impacto”) é um material complexo. Basicamente consiste em uma matriz de homopolímero isotático semicristalino de propileno, com partículas de copolímero amorfo de etileno e propileno (elastômero olefínico termoplástico ou TPO) dispersas na matriz (Gahleitner et al, 2013). O teor, composição e tamanho das inclusões de TPO, formadas durante o processo de polimerização, determina as propriedades do polipropileno heterofásico.

A matriz utilizada neste trabalho é o polipropileno (copolímero heterofásico) produzido pela Braskem sob o nome comercial EP 440L fornecido na forma de pellets de cor branca. Algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades do polipropileno heterofásico EP 440L (Braskem, 2015).

Propriedade	Norma	Valor	
Densidade	ASTM D792	0,895	g/cm ³
Índice de fluidez (230°C/2,16kg)	ASTM D1238	6,0	dg/min
Módulo (secante) de elasticidade em flexão	ASTM D790	1050	MPa
Resistência à tração	ASTM D638	24	MPa
Resistência ao impacto (Izod)	ASTM D256	não quebra	
Temperatura de deflexão térmica	ASTM D648	85	°C

Os copolímeros heterofásicos de polipropileno, também conhecidos como “copolímeros de impacto”, são materiais relativamente complexos. Basicamente consistem em uma matriz de homopolímero isotático semicristalino de propileno, com partículas de copolímero amorfo de etileno e propileno (elastômero olefínico termoplástico ou TPO) dispersas na matriz. A cristalinidade da matriz e o teor, composição e tamanho das inclusões de TPO, formadas durante o processo de

polimerização, eventualmente modificada durante o processamento, determina as propriedades do polipropileno heterofásico. Porém, os produtores da resina nada revelam desses detalhes.

2.2 Pó de madeira

A carga utilizada neste trabalho é o pó (“farinha”) de madeira, obtida a partir do MDF¹. A madeira é um material extremamente complexo. As partículas de pó de madeira estão formadas por feixes de fibras, células mortas (das que sobra apenas a parede celular) alongadas e ocas, de 15 a 45 μm de diâmetro e 1 a 8 mm de comprimento, que, firmemente cimentadas, formam o componente estrutural do tronco das árvores. A parede celular é um complexo compósito de celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose (Figura 1) é um polímero linear de D-glicose de elevada massa molar (100 a 500 kg/mol) e cristalinidade (60 a 90%), as unidades estruturais unidas por ligações β -1,4 glicosídicas. A celulose está presente nas paredes celulares na forma de microfibrilas (feixes de 30 a 100 macromoléculas paralelas de celulose), estabilizadas por ligações ponte de hidrogênio intra e (cada unidade estrutural da celulose possui três grupos hidroxila). A celulose é resistente à álcalis e agentes oxidantes, mas é facilmente hidrolisada em meio ácido (Bismarck et al, 2005).

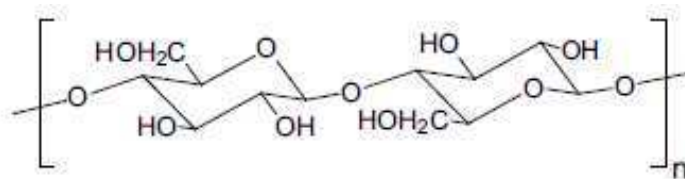


Figura 1 – Estrutura química da celulose.

As hemiceluloses são polímeros ramificados, amorfos, formados por unidades de monossacarídeos com 5 e 6 átomos de carbono, de massa molar muito menor do que a celulose (n da ordem de 50 a 300). As hemiceluloses são altamente hidrofílicas e solúveis em ácidos e bases (Bledzki, 2002).

¹ O MDF (*medium-density fiberboard*) contém resinas poliméricas, tipo e teor desconhecido; o pó de madeira é usualmente de árvores do gênero *Pinus*.

A hemicelulose está fortemente ligada à celulose. O conjunto de celulose e hemicelulose é frequentemente chamado “holocelulose” (celulose “inteira”).

A lignina, Figura 2, é um polímero reticulado e irregular de natureza aromática, amorfo, hidrofóbico e de elevada massa molar, formado principalmente por unidades de 4-hidroxi-3-metoxi fenilpropano. A lignina resiste ao ataque bacteriano e é insolúvel (ou parcialmente solúvel) em meio ácido, mas é solúvel em álcalis quentes e facilmente oxidável. Funciona como “cola” e proteção das fibras, que recebem por isso o nome de “lignocelulósicas”.

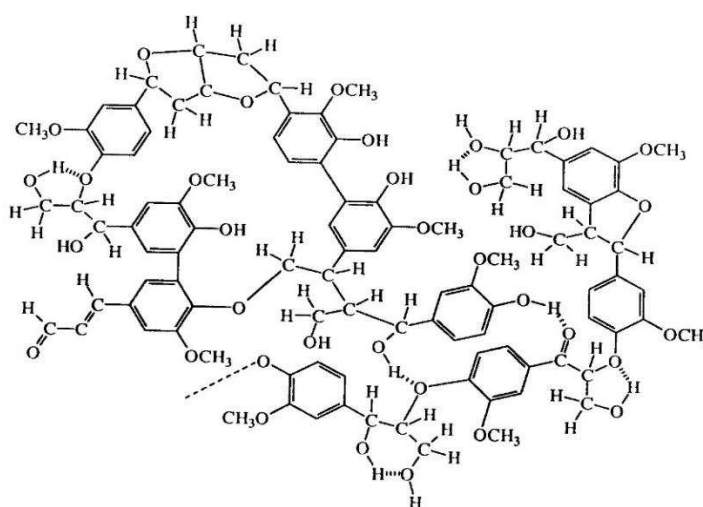


Figura 2 – Estrutura química da lignina.

O pó de madeira de coníferas contém aproximadamente 45% de celulose, 25% de hemiceluloses, 25% de lignina e 5% de outras substâncias orgânicas (gomas, açúcares, óleos), além de uma pequena fração (menor que 0,5%) de sais inorgânicos (“cinzas”) (Godavarti, 2005). O pó de madeira é bastante higroscópico e absorve rapidamente 5 a 15% de água em contato com ar úmido à temperatura ambiente.

A densidade das fibras de madeira é relativamente baixa, de 0,4 a 0,7 g/cm³, devido às câmaras de ar no interior das células, mas a densidade das paredes celulares é de aproximadamente 1,4 a 1,5 g/cm³. Durante o processamento, as partículas de pó de madeira são comprimidas, resultando frequentemente no colapso total ou parcial das fibras ocas. Consequentemente, a densidade real das partículas de pó de madeira em compósitos de matriz polimérica é desconhecida

(depende do tamanho de partícula, tipo de processamento, e condições operativas), mas é geralmente próxima à densidade das paredes celulares.

A tabela 2 apresenta as propriedades físicas do pó de madeira utilizado nesse trabalho

Tabela 2 – Propriedades físicas do pó de madeira.

Propriedade	Material seco (25°C)
Densidade (g/cm ³)	0,950
Calor específico (J/g°C)	1,36
Condutividade térmica (W/m°C)	0,32

2.3 Processamento de compósitos com fibras vegetais

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. Estas fibras tendem a absorver umidade, que pode formar vapores durante o processamento, o que torna fundamental sua secagem adequada antes da moldagem. A presença de água absorvida pode agravar a degradação térmica do material celulósico. A liberação de substâncias voláteis ocorre em torno de 200°C devido à degradação hidrolítica das fibras vegetais e estas apresentam início de perda de massa em aproximadamente 220°C, fato que limita sua temperatura de processamento. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície, oriundos da celulose, hemicelulose e lignina que os compõe e, por isso, têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares (Annunciado, 2005).

2.4 Simulação de processo na extrusora dupla rosca

Simular um processo significa prever, através de um modelo matemático, os valores das variáveis do processo que seriam obtidos se o mesmo fosse realizado na prática. O termo é utilizado principalmente no caso de processos complexos, com modelos matemáticos relativamente elaborados e que requerem sua implementação em um computador. O programa computacional que implementa o modelo é

chamado simulador de processo. A simulação parte dos parâmetros geométricos e técnicos do equipamento, das propriedades do material processado e das condições operacionais (input), retornando as variáveis de processo (output). Se o simulador é confiável, pode-se esperar que o output do programa seja uma aproximação aceitável dos resultados experimentais que seriam obtidos no teste real, caso fosse realizado. A simulação consiste então no teste virtual do sistema. O grau de aproximação entre os resultados do teste virtual e o teste real depende da qualidade do modelo matemático utilizado e da qualidade dos dados disponíveis (parâmetros geométricos, propriedades materiais, condições operacionais).

É possível simular com elevada precisão, através de modelos numéricos tridimensionais (3D), curtas seções de uma extrusora, para o processamento de materiais relativamente simples em intervalos limitados de condições operacionais (White, 1991, Tadmor e Gogos, 2006; Oswald e Hernandez-Ortiz, 2009; Agassant et al, 2017). Uma opção mais interessante do ponto de vista prático é a utilização de simuladores globais, que permitem simular o processo de ponta a ponta (da alimentação dos insumos até a descarga do produto). Os simuladores globais utilizam algoritmos unidimensionais (1D) e sua precisão é menor (da ordem de 10% a 20%). Estudos recentes revelam que resultados qualitativamente semelhantes podem ser obtidos em simuladores 3D e 1D (Durin et al, 2014).

A possibilidade de obter resultados aproximados em processos reais tem despertado o interesse da indústria de processamento de polímeros (Markarian, 2005, 2018). Simuladores globais são também rotineiramente utilizados na indústria de alimentos e na indústria farmacêutica (Wang, 2000).

O primeiro simulador global de processo em extrusoras de dupla rosca corrotacionais entrelaçadas, Akro-co-Twin, foi desenvolvido na década de 1980 pela equipe liderada pelo Prof. James L. White, na Universidade de Akron, USA (Chen e White, 1994). Na década seguinte surgiram pacotes de software mais sofisticados, que são ainda comercializados em versões atualizadas: Ludovic, desenvolvido pelo Prof. Bruno Vergnes, na École des Mines de Paris, França (Vergnes et al, 1998), SIGMA, desenvolvido pelo Prof. Helmut Potente e colaboradores, na Universität Paderborn, Alemanha (Potente et al, 1999) e TXS (Twin-Screw Extruder Simulator), desenvolvido pelo Dr. Eduardo Canedo, na PolyTech, USA (Canedo, 1999). Um estudo comparativo e independente dos simuladores globais disponíveis no mercado para o processamento na extrusora de

dupla rosca corrotacional (Kohlgrüber, 2008) mostra o excelente desempenho de TXS. No presente trabalho será utilizada a última versão desse pacote de software, conhecida como WinTXS.

2.5 Revisão bibliográfica específica

Jedyn (2017) avaliou a influência do reprocessamento nas propriedades de compósitos de polipropileno, reforçados por serragem (pó de madeira), utilizando polipropileno maleado (PP-MA) como compatibilizante. Foram preparados por extrusão em duas etapas (recobrimento da serragem e preparação do compósito), quatro diferentes compósitos que foram submetidos a seis ciclos de reprocessamento pela mesma extrusora monorosca usada na etapa de preparação. Os compósitos tinham teores de 20 e 30% de serragem, em peso, e foram produzidos com e sem a adição de 10% em peso do compatibilizante. As alterações nas propriedades mecânicas foram avaliadas através de ensaios de tração, flexão e impacto, por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial e por difração de raios X. Foi verificado que os materiais reprocessados apresentaram uma melhor dispersão das fibras na matriz e um aumento da resistência à tração e à flexão.

Ligowski et al (2015) pesquisaram compósitos de PEAD e poliestireno (PS) reciclados e bagaço de cana-de-açúcar, processados em misturador termocinético. As amostras contendo polietileno de alta densidade, tanto com 30% como com 50% de fibras, mostraram-se mais impermeáveis na presença da água e mais resistentes à tração que as amostras obtidas com poliestireno.

Battistelle et. al. (2014) sintetizaram compósitos de matriz polipropileno reciclado reforçados com farinha de madeira, sem compatibilizantes ou aditivos, como alternativa viável para a substituição da madeira e de polímeros virgens. Os compósitos foram preparados por extrusão, com teores de carga de 0%, 10%, 20% e 30%. Para caracterização do compósito foram utilizadas análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura e propriedades mecânicas em tração. A inclusão de farinha de madeira resultou em compósitos com boas características mecânicas.

Hillig et al (2008) estudaram os compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e pó de madeira, preparados por extrusão (extrusora monorosca de 35 mm) com diferentes tipos de carga, provenientes de madeira de pinus (*Pinus taeda*) e

eucalipto (*Eucalyptus grandis*), assim como resíduos de MDF, juntamente com um agente de acoplamento à base de anidrido maleico. Os compósitos foram analisados por calorimetria exploratória diferencial e por microscopia eletrônica de varredura. Foram também analisadas as propriedades mecânicas em tração e impacto. Os autores verificaram que todas as cargas agiram como agentes nucleantes, e que tanto o grau de dispersão quanto as propriedades mecânicas foram afetadas pelo tipo de enchimento.

Correa et al (2003) estudou a reatividade do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) utilizado como compatibilizante em compósitos termoplásticos de polipropileno com farinha de madeira processados em misturador interno e extrusora dupla rosca. A influência da carga celulósica e a eficiência do compatibilizante nas propriedades reológicas, térmicas, mecânicas e morfológicas do sistema foi avaliada. Observou-se que os compósitos compatibilizados com PP-MA apresentaram ganhos significativos de rigidez. As propriedades térmicas do polímero mostraram-se sensíveis à distribuição granulométrica e à elevação da temperatura de cristalização do polímero na presença do reforço celulósico. Imagens de microscopia eletrônica de varredura ilustraram uma boa interação na interface polímero-madeira.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais escolhidos para o trabalho foram feitos a partir de materiais disponíveis no SENAI CIMATEC. A matriz utilizada neste trabalho foi o polipropileno (copolímero heterofásico) de média fluência produzido pela Braskem sob o nome comercial EP 440L fornecido na forma de pellets de cor branca. Farinha de madeira (MDF micronizado) foi utilizada como carga. Compósitos foram preparados com diferentes teores de carga em uma extrusora Berstorff de 35 mm de diâmetro e 50 diâmetros de comprimento no SENAI–CIMATEC (Salvador, BA), operada com diferentes perfis de temperatura do barril, velocidades de rotação das roscas e taxas de produção. O software comercial Twin–Screw Extruder Simulator – WinTXS da PolyTtech (USA) foi utilizado nas simulações de processo.

3.2 Metodologia

Os compósitos obtidos foram caracterizados reologicamente (reometria de torque e índice de fluidez) e termicamente (DSC). O grau de dispersão/distribuição da carga foi estimado por microscopia ótica. Corpos de prova foram moldados por injeção e as propriedades mecânicas em tração e impacto determinadas.

3.2.1 Processamento: equipamento

A extrusão do polipropileno e dos compósitos polipropileno e pó de madeira foi realizada na extrusora Berstorff ZE–30 no CIMATEC (Salvador, BA). O processamento foi conduzido em uma linha de processamento baseada na extrusora de dupla rosca corrotacional entrelaçada modular KrausMaffei Berstorff ZE–30×50.

Um motor elétrico Braumuller com potência de 27 kW a 3000 rpm acoplado a uma caixa de engrenagens (gear box) Flender fornecem um torque efetivo de 175 N/m por eixo a uma velocidade de rotação na faixa 0–600 rpm, resultando em uma potência máxima transmitida ao material processado de 22 kW.

O barril da extrusora Berstorff ZE-30, com comprimento nominal² de 50 diâmetros está configurado com 11 seções de 4 e 6 diâmetros (120 e 180 mm). Cada seção (exceto a primeira), possui uma zona de aquecimento/resfriamento com temperatura controlada. O comprimento total do barril é, portanto, de 1500 mm = 1,5 m; esse é também o comprimento dos eixos e, aproximadamente, das roscas. A zona 12 corresponde ao cabeçote (com temperatura controlada e sensores de pressão e temperatura do fundido). As características geométricas do equipamento e a configuração do barril são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 – Características geométricas da seção transversal da extrusora.

Diâmetro nominal (D_0)	30,00 mm
Diâmetro da meia câmara	34,50 mm
Distância entre eixos	27,75 mm
Diâmetro máximo da rosca	33,50 mm
Diâmetro mínimo da rosca	20,00 mm
Espessura do gap	0,50 mm
Largura normal do gap	4,65 mm
Profundidade máxima do canal	7,25 mm
Fator de forma da rosca	1,68
Volume livre ($L = 50D_0$)	1295 cm ³

(elemento de transporte padrão de dois filetes)

² O diâmetro nominal da extrusora é $D_0 = 30$ mm, mas diâmetro interno do barril (o diâmetro das meias câmaras de processamento) é $D_b = 34,5$ mm (veja Tabela 6).

Tabela 4 – Configuração do barril da extrusora.

ID	Comprimento	Nome	Observações
1	4 D	Top Feed	Alimentação principal
2	4 D	Closed	
3	4 D	Closed	
4	6 D	Combi	Alimentação secundária
5	4 D	Closed	
6	4 D	Closed	
7	6 D	Vent, atm	
8	4 D	Side Feed	Alimentação secundária
9	6 D	Vent, vacuum	
10	4 D	Closed	
11	4 D	Closed	
12	3D	<i>Head (adapter + die plate)</i>	

No presente trabalho o polímero (PP) foi alimentado na seção 1 (top). Nos testes com PP puro os alimentadores secundários foram desativados; nos testes com compósitos a carga (M) foi alimentada na seção 4 (side). Em todos os casos as portas de ventilação atmosférica nas seções 4 e 7 ficaram abertas e a porta de vácuo na seção 9 foi desativada em todos os testes.

A alimentação de polímero e cargas foi dosada com três alimentadores gravimétricos marca Brabender, dois deles modelo FW40 (para material granulado) com capacidade de 10 a 50 kg/h, e um modelo DDSR20 (para pó) com capacidade de 0,5 a 5 kg/h. Os dosadores, localizados no mezanino, podem ser conectados com mangueiras ao funil de alimentação principal na seção 1 (top feed) ou aos alimentadores secundários de dupla rosca (side feed) nas seções 4 e 8.

A descarga é feita através de um cabeçote (head) formado por três segmentos de 30 mm de comprimento cada um. A geometria interna do primeiro segmento (adapter), que inclui sensores para medição da temperatura e pressão do fundido à saída do barril, desconhecidas no momento. O segundo segmento é simplesmente um cone de distribuição a matriz de extrusão (die), que comporta o terceiro segmento. A matriz é formada por 24 orifícios arranjados circularmente, que podem ser habilitados (abertos) ou desabilitados (fechados) à vontade para cada

teste. No presente trabalho foram habilitados seis furos na fase inicial (PP), quatro na fase final (PP e compósitos). Os orifícios de seção circular com 3,5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento possuem um curto segmento de entrada cônico, ilustrado na Figura 3.

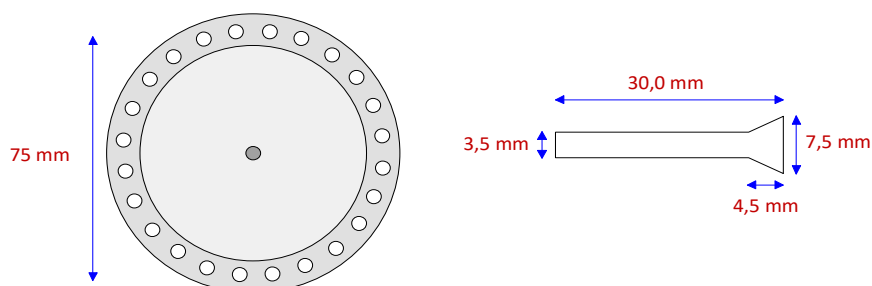


Figura 3 – Matriz de extrusão com 24 furos cono-cilíndricos de 3,5×30 mm.

A Figura 4 mostra um esquema da linha de extrusão utilizada. Desistiu-se de utilizar o granulador submerso. Uma banheira de resfriamento em combinação com um picotador de facas convencional foi utilizado para obter o produto granulado dos testes.

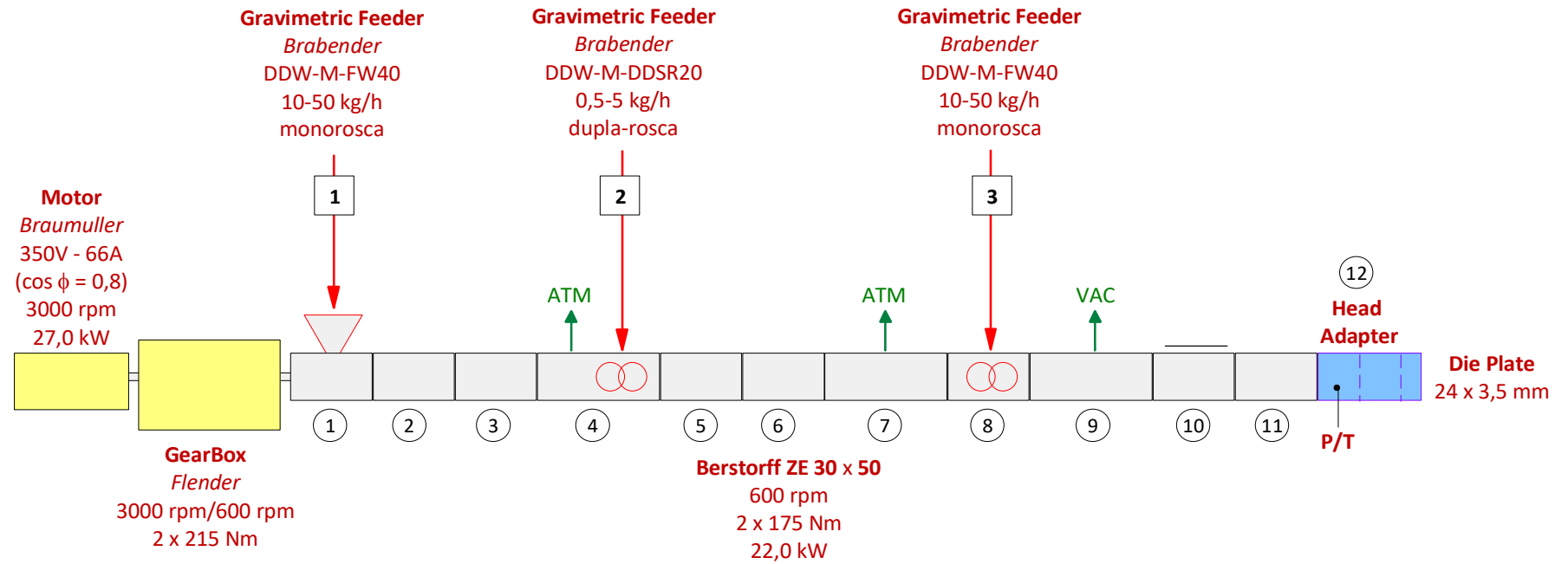


Figura 4 – Esquema da linha de extrusão utilizada neste trabalho (descrição no texto).

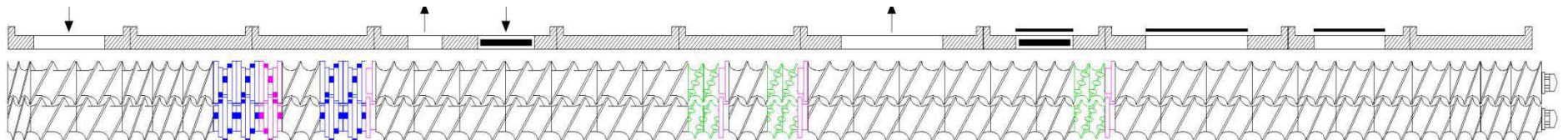


Figura 5 – Configuração da rosca e do barril (descrição no texto).

Tabela 5 – Configuração da rosca.

ID	Nome	Comprimento	Cumulativo	Zona funcional
01	ERZ 22,5/1/2	22,5	22,5	
02	RZ 45/1/2	45,0	67,5	Alimentação principal Transporte de sólidos
03	RZ 45/1/2	45,0	112,5	
04	RZ 30/1/2	30,0	142,5	
05	SERZ 30/1/2	30,0	172,5	
06	ERZ 30/1/2	30,0	202,5	
07	KB 22,5/5/45 L	22,5	225,0	
08	KB 22,5/5/45 L	22,5	247,5	
09	KB 22,5/5/45 R	22,5	270,0	
10	ERZ 37,5/1/2	37,5	307,5	
11	KB 22,5/5/45 L	22,5	330,0	
12	KB 22,5/5/45 L	22,5	352,5	
13	BL 34/10	10,0	362,5	
14	ERZ 37,5/1/2	37,5	400,0	Alimentação secundária
15	RZ 45/1/2	45,0	445,0	
16	RZ 45/1/2	45,0	490,0	
17	RZ 45/1/2	45,0	535,0	
18	RZ 45/1/2	45,0	580,0	
19	RZ 45/1/2	45,0	625,0	
20	RZ 45/1/2	45,0	670,0	
21	MPE 30/0,5/2 L	15,0	685,0	
22	MPE 30/0,5/2 L	15,0	700,0	
23	BL 34/10	10,0	710,0	
24	ERZ 37,5/1/2	37,5	747,5	
25	MPE 30/0,5/2 L	15,0	762,5	
26	MPE 30/0,5/2 L	15,0	777,5	
27	BL 34/10	10,0	787,5	

Tabela 5 (continuação) – Configuração da rosca.

ID	Nome	Comprimento	Cumulativo	Zona funcional
28	ERZ 45/1/2	45,0	832,5	
29	ERZ 45/1/2	45,0	877,5	
30	ERZ 45/1/2	45,0	922,5	Alimentação secundária
31	ERZ 45/1/2	45,0	967,5	
32	ERZ 45/1/2	45,0	1012,5	
33	ERZ 37,5/1/2	37,5	1050,0	
34	MPE 30/0,5/2 L	15,0	1065,0	
35	MPE 30/0,5/2 L	15,0	1080,0	Mistura extensiva
36	BL 34/10	10,0	1090,0	
37	ERZ 45/1/2	45,0	1135,0	
38	ERZ 45/1/2	45,0	1180,0	
39	ERZ 45/1/2	45,0	1225,0	
40	ERZ 45/1/2	45,0	1270,0	
41	ERZ 37,5/1/2	37,5	1307,5	Venteo a vácuo
42	ERZ 37,5/1/2	37,5	1345,0	
43	ERZ 37,5/1/2	37,5	1382,5	Transporte do fundido
44	ERZ 37,5/1/2	37,5	1420,0	Pressurização
45	ERZ 30/1/2	30,0	1450,0	
46	ERZ 30/1/2	30,0	1480,0	
47	ERZ 30/1/2	30,0	1510,0	
48	ZE30R 120GRD	–	–	

A configuração da rosca utilizada é apresentada graficamente na Figura 5 (produzida com o software de simulação WinTXS) e corresponde à recomendação do fabricante para o processamento de compósitos de poliolefinas e fibras vegetais. Está montada com 47 pares de elementos, listados na Tabela 5. A tabela mostra também as zonas funcionais da configuração. O desenho favorece a rápida fusão da matriz e a incorporação da carga alimentada à jusante na matriz fundida e submetida a um processo pouco agressivo de mistura distributiva.

A notação utilizada pelo fabricante para designar os diferentes tipos de elementos de rosca é aclarada na Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclatura dos elementos de rosca das extrusoras Berstorff.

Nome	Descrição
ERZ <i>a/b/c</i>	Elemento de transporte padrão, com perfil autolimpante (perfil de Erdmenger–Booy, de aí o “E”). Preferido para transporte de fundido e pressurização. Código: <i>a</i> = passo da rosca <i>S</i> (mm), <i>b</i> = razão comprimento/ passo da rosca <i>L/S</i> , <i>c</i> = número de filetes <i>n_F</i> .
ERZ <i>a/b/c</i>	Elemento de transporte de filete recortado, com maior volume livre. Preferido para o transporte de sólidos particulados. Mesmo código.
SERZ <i>a/b/c</i>	Elemento de transição RZ → ERZ. Mesmo código.
MPE <i>a/b/c X</i>	Elemento de mistura extensiva ou distributiva. Semelhante a um elemento de ERZ, mas de menor diâmetro (maior espessura do gap) e com filetes ranhurados. Mesmo código; X indica a orientação do “passo” do filete (L = <i>links</i> , passo esquerdo, arraste positivo ou R = <i>rechts</i> , passo direito, arraste negativo).
KB <i>a/b/c X</i>	Bloco de malaxagem (<i>kneading block</i>). Elemento de mistura intensiva ou dispersiva. Preferido na zona de fusão. Código: <i>a</i> = comprimento <i>L</i> (mm), <i>b</i> = número de discos <i>n_K</i> , deslocamento angular entre discos α_K (graus); X indica a orientação do “passo” do filete (L = <i>links</i> , passo esquerdo, arraste positivo ou R = <i>rechts</i> , passo direito, arraste negativo).
BL <i>a/b</i>	Discos de cisalhamento (<i>blister rings</i>). Elemento de restrição. Código: <i>a</i> = diâmetro dos anéis (mm), <i>b</i> = comprimento (mm).

A Figura 6 ilustra típicos elementos de rosca utilizados para o transporte de material (Figura 6a), para a fusão do polímero (Figura 6b) e para a mistura distributiva da carga no polímero fundido (Figura 6c).

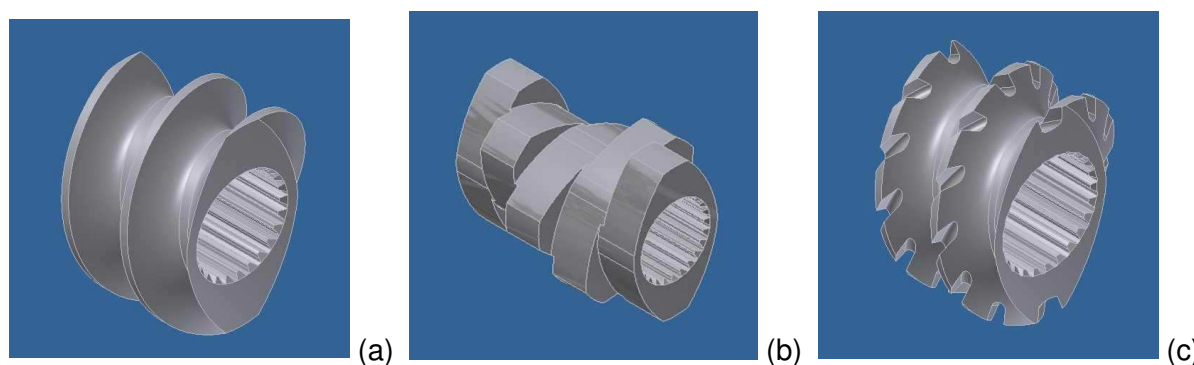


Figura 6 – Elemento de transporte (a), bloco de malaxagem com deslocamento angular 45° (b), elemento de mistura com filetes ranhurados (c).

Uma peculiaridade das extrusoras de dupla rosca da Berstorff é que o sentido da rotação das roscas é oposto ao adotado pela maioria dos outros

provedores desse tipo de equipamento (e.g., Werner & Pfeleiderer, Leistritz, etc.). Na Berstorff, os elementos de transporte convencionalmente conhecidos como “L” ou de “passo esquerdo” (left handed) arrastam o material em direção á saída e os elementos “R” ou de “passo direito” (right handed) arrastam o material na direção da alimentação e são, portanto, restritivos do fluxo global na câmara de processamento (Mack, 1998), como apresentado na Figura 7.

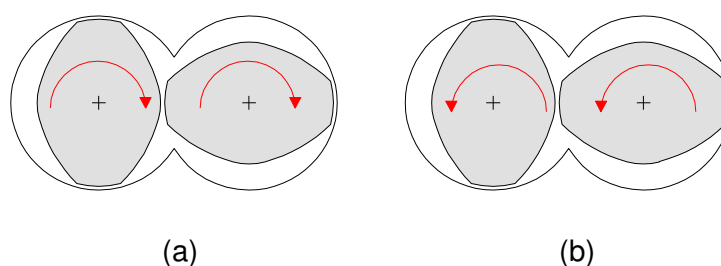


Figura 7 – Sentido de rotação das roscas (elemento de transporte “positivo”), vistas desde o extremo da descarga da extrusora: (a) Werner & Pfeleiderer, (b) Berstorff.

3.2.2 Processamento: condições operacionais

São apresentados os resultados obtidos a partir da extrusão de polipropileno e do compósito polipropileno e pó de madeira na extrusora Berstorff ZE-30. Após o período de estabilização do equipamento os dados extraídos durante um período de 15 minutos foram analisados.

O perfil de temperatura fixado para o barril foi mantido em todos os testes em 190°C nas zonas 2-3 e 11-12, e 170°C nas demais. O polímero foi adicionado através do alimentador principal (alimentador 1, seção 1). Na preparação de compósitos, a carga (pó de madeira) foi incorporada no alimentador secundário (alimentador 2, seção 4).

Em testes com polipropileno puro a extrusão foi feita através de matriz com 6 furos, e posteriormente de 4 furos. Os testes com os compósitos foram realizados unicamente com a matriz de 4 furos.

Nos testes com polímero puro e matriz de 6 furos, a velocidade de rotação das roscas foi variada entre 200 e 400 rpm com uma taxa de alimentação entre 8 e 16 kg/h, de forma a manter uma vazão específica de 0,66 g/volta. Já para os testes com matriz de 4 furos, tanto com polímero puro quanto com os compósitos, a

velocidade de rotação das roscas foi variada entre 100 e 300 rpm com uma taxa de alimentação constante de 10 kg/h.

A Tabela 7 apresenta esquematicamente as condições operacionais utilizadas em todos os testes realizados, junto com a nomenclatura adotada para gráficos e tabelas.

Tabela 7 – Condições operacionais.

#	Teste	Teor de carga (%)	Número de furos	Velocidade das roscas (rpm)	Alimentação (kg/h)
1	PP/200 rpm 6F	0	6	200	8
2	PP/300 rpm 6F	0	6	300	12
3	PP/400 rpm 6F	0	6	400	16
4	PP/100 rpm 4F	0	4	100	10
5	PP/200 rpm 4F	0	4	200	10
6	PP/300 rpm 4F	0	4	300	10
7	PP10/200 rpm 4F	10	4	200	10
8	PP20/200 rpm 4F	20	4	200	10
9	PP30/200 rpm 4F	30	4	200	10
10	PP20/100 rpm 4F	20	4	100	10
11	PP20/300 rpm 4F	20	4	300	10

Além do perfil de temperatura do barril, dentre os parâmetros registrados pelo equipamento foram extraídos alguns outros, considerados os mais significativos para o processamento:

Taxa de alimentação	G (kg/h)
Velocidade de rotação das roscas	N (rpm)
Taxa específica	Gs (g/volta)
Potência	W (kW)
Energia específica	Es (kWh/kg)
Fração do toque máximo	Z (%)
Temperatura da massa fundida	T (°C)
Pressão do cabeçote	P (bar)

3.2.3 Caracterização das amostras processadas

3.2.3.1 Índice de fluidez

Índice de fluidez³ das amostras extrudadas de PP puro e compósitos PP/pó de madeira com teor de carga de 10, 20 e 30% foram medidos nos laboratórios do CIMATEC (Salvador, BA). Os testes foram realizados em plastômetro padronizado, como mostra a Figura 8, de acordo com a norma ASTM D-1238 a 230°C com diferentes pesos entre 1,2 e 5,0 kg.

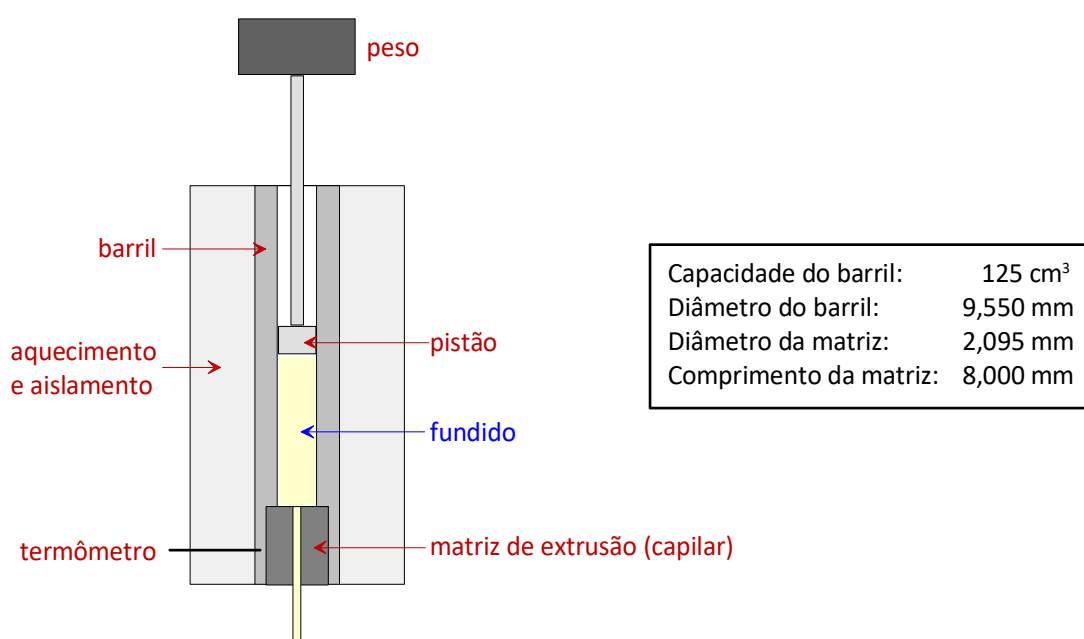


Figura 8 – Esquema do plastômetro padrão (*melt indexer*) ASTM D-1238.

O índice de fluidez (MFR, em g/10 min = dg/min) é a vazão mássica de polímero fundido através do capilar cilíndrico da matriz do plastômetro. A “força motora” desse escoamento é a diferença de pressão ΔP entre a entrada e a saída (à pressão atmosférica) do capilar. Em estado estacionário, desconsiderando o atrito viscoso no barril e os efeitos de entrada no capilar, a pressão na entrada do capilar pode ser estimada pela Equação 1, a partir da massa M do peso carregado no plastômetro e a área transversal do pistão:

³ A norma ASTM D-1238 recomenda utilizar o termo *melt flow rate* – MFR (vazão de fundido) em geral e reservar o termo *melt index* – MI (índice de fluidez) exclusivamente para o polietileno; no Brasil o termo “índice de fluidez” é utilizado para todos os polímeros;

$$\Delta P = \frac{4Mg}{\pi D_b^2} \quad (1)$$

onde D_b é o diâmetro interno do barril = diâmetro do pistão e g é a aceleração da gravidade ($g \approx 9,81 \text{ m/s}^2$).

O balanço de quantidade de movimento no fluido que escoar no capilar, discutido em textos elementares de física (Canedo, 2010), permite estimar a taxa de cisalhamento na parede do capilar (Equação 2) e a viscosidade do fundido à temperatura do teste (Equação 3), a partir do índice de fluidez, a massa do peso e a densidade do polímero fundido (Rauwendaal, 2014):

$$\dot{\gamma}_a = 1,845 \frac{MFR}{\rho} \quad (2)$$

$$\eta_a = 4,860 \frac{M}{MFR} \quad (3)$$

onde M é expressa em kg, MFR em dg/min e ρ em g/cm^3 , para obter a taxa de cisalhamento em s^{-1} e a viscosidade em kPas.

3.2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os testes de DSC foram conduzidos em equipamento TA Instruments DSC Q20. A análise foi realizada com amostras de 5 a 7 mg em cadinhos de alumínio padrão (40 μL) com programa térmico em três estágios: aquecimento de 20°C a 230°C, resfriamento até 20°C e reaquecimento até 230°C. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, com um fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min. Os testes foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG. Os materiais testados incluem:

- PP heteofásico EP 440L virgem (sem processar).
- PP processado na extrusora de dupla rosca Berstorff ZE-30 operada a 100, 200 e 300 rpm.
- Compósitos PP/20% pó de madeira processados na extrusora a 100, 200 e 300 rpm.

- Compósitos PP com 10%, 20% e 30% pó de madeira processados na extrusora a 200 rpm.

A metodologia de análise empregada foi discutida em detalhe em Canedo et al (2016), e amplamente testada nos trabalhos do grupo de pesquisa (Cipriano, 2012, 2016; Wellen et al, 2013, 2015a e b; Ries et al, 2016; Vitorino et al, 2016; Sousa et al, 2016; Lima et al, 2016; Jaques et al, 2017a e b; Silva et al, 2017; Costa et al, 2018). O software do instrumento fornece a temperatura da amostra T (°C) e o fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança J (mW) em função do tempo t (min) à razão de 300 pontos por minuto. Neste trabalho é utilizado o fluxo de calor específico \hat{J} (mW/mg = J/g), obtido dividindo o fluxo de calor J pela massa da amostra m_s :

$$\hat{J} = J/m_s \quad (4)$$

A partir do gráfico de \hat{J} versus t determina-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das linhas de base antes e depois do evento. A conversão x (fração cristalizada ou fundida em relação ao total, segundo o caso) em função do tempo é estimada pela área entre a curva (\hat{J}) e uma linha de base virtual (\hat{J}_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |\hat{J}(t') - \hat{J}_0(t')| dt' \quad (5)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |\hat{J}(t) - \hat{J}_0(t)| dt \quad (6)$$

O parâmetro E_0 – a área entre o pico \hat{J} e a linha de base \hat{J}_0 – é a energia total transferida durante o evento (exotérmico de cristalização ou endotérmico de fusão) por unidade de massa da amostra. A taxa de mudança de fase c é estimada a partir da Eq.(5):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|\hat{J}(t) - \hat{J}_0(t)|}{E_0} \quad (7)$$

Nos estágios não isotérmicos, em taxa de aquecimento $\phi = |dT/dt|$ constante, a temperatura T é uma função linear do tempo t :

$$T = T_1 \pm \phi\tau \quad (8)$$

onde $\tau = t - t_1$, o tempo desde o início do evento e T_1 a temperatura no início do evento. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente por um fator de escala. Assim, por exemplo, o tempo necessário para cristalizar (ou fundir) metade do total de massa da amostra ($\tau_{1/2}$) é estimado como:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,5}{\bar{c}_{50\%}} \quad (9)$$

onde $\tau_{50\%}$ e a taxa de mudança de fase média entre o início de evento ($x = 0$) e a metade do mesmo ($x = 0,5$). Os cálculos foram conduzidos utilizando software customizado (Integral). A partir das variáveis $x(T)$ e $c(T)$, diferentes valores médios e extremos da temperatura e da taxa foram derivados e avaliados. O calor latente de cristalização/fusão por unidade de massa do polímero cristalizável é avaliado como:

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_P} \quad (10)$$

onde w_P é a fração mássica de polímero cristalizável (PP). A mudança de cristalinidade durante o evento é estimada como:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (11)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino.

3.2.3.3 Propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto

Os testes em tração foram realizados em corpos de prova tipo I (ASTM D638, ISO 527) na máquina universal de ensaios mecânicos Emic DL 2000, com velocidade de deslocamento das garras de 50 mm/min. O teste em flexão em 3 pontos, de acordo com as normas ASTM D790 e ISO 178 foi realizado na mesma máquina universal de ensaios mecânicos utilizada no teste em tração (EMIC DL 2000), com velocidade de deslocamento das garras de 5 mm/min e distância entre

os apoios de 64 mm, em corpos de prova similares aos do ensaio de tração. Nos testes de resistência ao impacto IZOD foram utilizados corpos de prova padronizados, moldados por injeção e entalhados de acordo com as normas ASTM D256 e ISO 180. Os corpos de prova foram moldados por injeção em equipamento Battenfeld, modelo HM4, com o material processado na Berstorff ZE-30 e seco em estufa a 60°C por 24 horas. Os testes foram realizados nos laboratório do CIMATEC e da Universidade Federal de Sergipe.

3.2.3.4 Microscopia ótica

Filmes dos compósitos PP/pó de madeira com diferentes teores de carga (10%, 20% e 30%) processados na extrusora de dupla rosca a diferentes velocidades de rosca (100 rpm, 200 rpm, 300 rpm) foram moldados por compressão e observados em microscópio ótico, operando no modo de transmissão, com ampliações de 4× e 10×.

3.2.3.5 Reometria de torque

A degradação incipiente durante o processamento no misturador interno de laboratório foi estimada analisando os resultados obtidos durante a última etapa de processamento do fundido em equipamento Haake Rheomix 3000 operando com rotores tipo “roller”. Os testes foram conduzidos a uma velocidade nominal de rotação dos rotores de 60 rpm, com a parede da câmara de mistura mantida a 190°C. O tempo de processamento foi de 15 min e o fator de preenchimento de aproximadamente 70%. Os testes foram realizados no Laboratório de Processamento de Polímeros da UAEMA/UFCG.

O misturador interno de laboratório utilizado registra a temperatura no interior da câmara de processamento T (°C) e o torque total Z (Nm) como funções do tempo t (min) à razão de 5 pontos por segundo. A análise de $T(t)$ e $Z(t)$ durante o último estágio de processamento – o processamento do fundido – permite estimar as características reológicas (dependência da viscosidade com a temperatura e a taxa de cisalhamento) do material processado e avaliar a taxa de degradação incipiente durante o processamento.

A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque descrita nesta seção está baseada nos modelos desenvolvidos por Canedo (2017) e Alves et al (2016) e aplicados para o estudo de polímeros aditivados, blendas e compósitos de matriz polimérica (Costa et al, 2015; Duarte et al, 2016; Tavares et al, 2016; Almeida et al, 2016; Marinho et al, 2017; Lima et al, 2017; Falcão et al, 2017).

Durante o processamento de sistemas poliméricos (polímeros puros, blendas e compósitos de matriz polimérica) no misturador interno de laboratório, durante o estágio terminal (processamento do polímero fundido), o torque Z é proporcional à viscosidade do fundido:

$$Z = k_1 \eta \quad (12)$$

que depende exponencialmente da temperatura T no interior da câmara de processamento:

$$\eta = k_2 \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (13)$$

onde T^* é uma temperatura de referência (arbitrária) e β é o coeficiente de temperatura da viscosidade (Canedo, 2017). Portanto:

$$Z = k \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (14)$$

O efeito da temperatura pode ser eliminado definindo o torque ajustado Z^* à temperatura de referência T^* :

$$Z^* = Z \exp\{+\beta(T - T^*)\} \quad (15)$$

e levando em consideração a Eq.(14):

$$Z^* = k \quad (16)$$

As expressões anteriores assumem resinas poliméricas estáveis, isto é, cujas massas molares não variam durante o processamento. Porém, a maioria dos polímeros degrada gradualmente durante o processamento em temperaturas moderadamente elevadas, resultando na queda de sua massa molar média.

No presente caso o valor de $n = 0,6$ foi estimado a partir índice de fluidez (MFR), juntamente com o valor de $\beta_0 = 0,02^\circ\text{C}^{-1}$ retirado da literatura (Rauwendaal, 2014).

$$\beta = \beta_0 n \rightarrow \beta = 0,02 \times 0,6 \rightarrow \beta = 0,012 \quad (17)$$

Verifica-se que, para um fluido cujas características reológicas podem ser representadas pela lei da potência, a “constante” k é uma função da massa molar média ponderal M_w (Canedo, 2017):

$$k \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (18)$$

Levando em consideração a definição de torque ajustado, Eq.(15):

$$Z^* \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (19)$$

Conseqüentemente, a taxa de variação relativa do torque ajustado nos estágios finais de processamento:

$$R_Z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (20)$$

é uma medida da taxa de degradação ($R_Z < 0$) ou extensão de cadeia ($R_Z > 0$); $100 R_Z$ é o % de variação de torque ajustado por unidade de tempo nas condições finais de processamento.

O parâmetro R_Z foi avaliado para todos os testes realizados no misturador interno utilizando o parâmetro β já estimado, para avaliar o torque ajustado $Z^*(t)$ em um pequeno intervalo de tempo. Com esses valores avalia-se a média de Z^* e – pela regressão linear de Z^* versus o tempo t – a derivada dZ^*/dt .

Conhecendo o índice de pseudoplasticidade n (estimado em 0,6 a partir dos dados de MFR conforme mencionado anteriormente), é possível estimar a taxa de variação da massa molar média ponderal R_M :

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} \quad (21)$$

Substituindo as Eqs. (17) e (18) na Eq. (21):

$$R_M = \frac{1}{2,5+n} R_Z \quad (22)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos insumos

A viscosidade da matriz, polipropileno heterofásico EP 440L, foi plotada com base em informações retiradas da literatura e medições disponíveis em nosso grupo de pesquisa.

Para a análise e simulação do processamento é necessário conhecer algumas propriedades do PP fundido. Uma delas é a viscosidade do fundido às taxas e temperaturas prevalentes nos canais e gaps da extrusora. Os dados de viscosidade em função da temperatura e da taxa de cisalhamento, obtidos durante o processo de extrusão, foram correlacionados com o modelo de Cross, como apresentado na Equação 23:

$$\eta = \frac{\eta_0 a_T}{1 + (\lambda_0 a_T \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (23)$$

onde $\eta = \eta(\dot{\gamma}, T)$ é a viscosidade à taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ e temperatura T ; η_0 é a viscosidade limite em baixas taxas de cisalhamento (“viscosidade newtoniana”) medida à temperatura de referência T_0 ; λ_0 é o tempo característico (inverso da taxa de cisalhamento na transição entre o comportamento newtoniano e o comportamento de acordo com a “lei da potência”) medido à mesma temperatura de referência; e n é o índice de pseudoplasticidade (ou “índice da lei da potência”) independente da temperatura. O fator de deslocamento térmico a_T é expresso através de uma exponencial simples:

$$a_T = \exp\{-\beta_0(T - T_0)\} \quad (24)$$

onde β_0 é o coeficiente de temperatura da viscosidade newtoniana (e do tempo característico). Se escolhermos a temperatura de referência $T_0 = 230^\circ\text{C}$ (arbitrária), as constantes do modelo de Cross para a “resina modelo” estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de Cross do polipropileno heterofásico.

Parâmetro	Valor	
η_0	2,557	kPas
λ_0	0,012	s
n	0,327	
β_0	0,0154	°C ⁻¹

A Figura 9 apresenta a viscosidade em função da taxa de cisalhamento em três temperaturas. Cabe assinalar que as taxas de cisalhamento prevalentes na extrusora de dupla rosca são da ordem de 100 a 1000 s⁻¹. Assumindo que os valores da resina modelo podem ser utilizados com nosso material, a viscosidade da matriz, as taxas de cisalhamento e temperaturas de interesse no presente trabalho, fica na faixa de 400 a 1700 Pas.

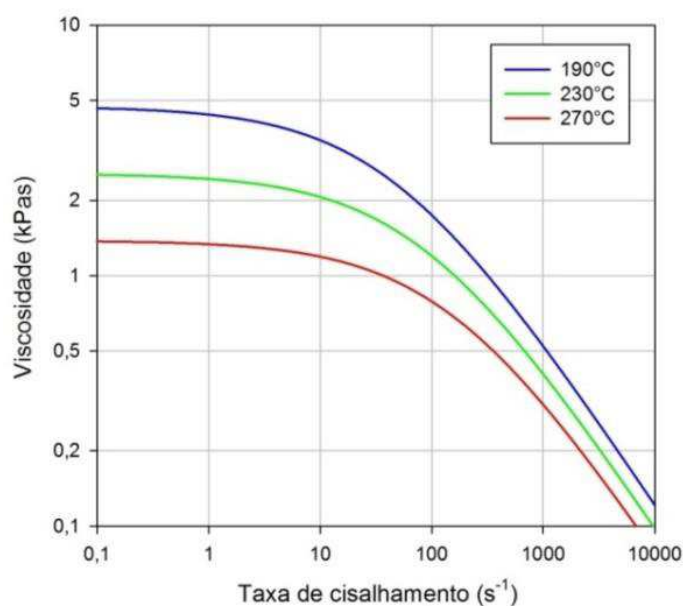


Figura 9 – Viscosidade do polipropileno heterofásico.

Outra característica do polímero, importante para o processamento, está relacionada com o comportamento na fusão: intervalo de temperaturas de fusão, calor latente e cristalinidade. Os resultados de fluxo de calor versus tempo foram analisados com o programa INTEGRAL desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. A Tabela 9 lista alguns parâmetros do processo de fusão durante o aquecimento:

as temperaturas inicial e final $T_{0,1\%}$ e $T_{99,9\%}$; a temperatura do pico T_p ; a taxa máxima de fusão c_{max} ; o calor latente de fusão efetivo ΔH_m e a cristalinidade (mássica) do polímero X_c .

Tabela 9 – Parâmetros de fusão do polipropileno heterofásico EP 440L.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$T_{0,1\%}$	130 °C	c_{max}	0,76 min ⁻¹
T_p	166 °C	ΔH_m	65 kJ/kg
$T_{99,9\%}$	172 °C	X_c	31 %

A Figura 10 ilustra a dependência com a temperatura da fração fundida e da taxa de fusão.

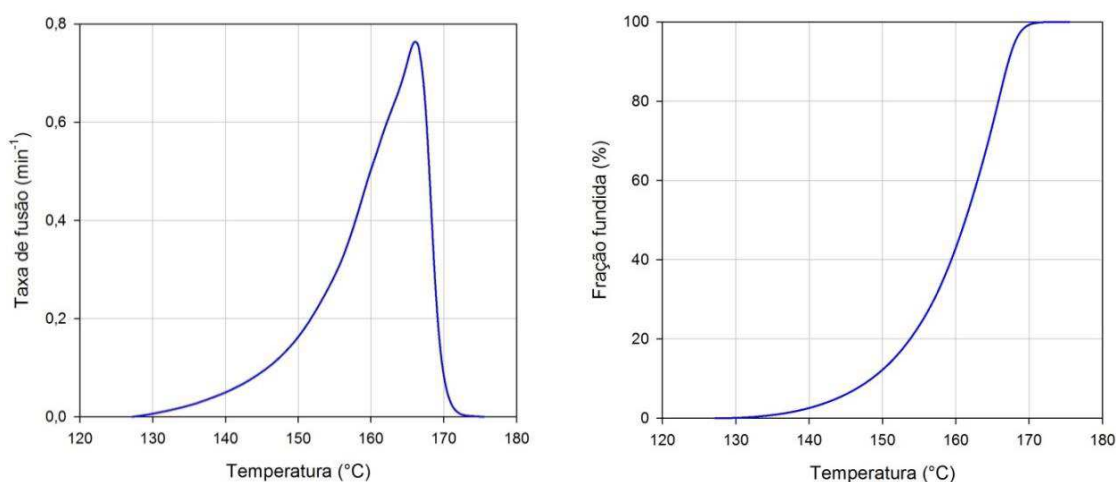


Figura 10 – Fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) do polipropileno heterofásico como função da temperatura, determinadas por DSC a 10°C/min.

Outras propriedades físicas do polímero de interesse, no processamento, estimadas a partir de dados obtidos em handbooks e obras de referência, estão listadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades físicas do polipropileno.

Propriedade	Sólido (25°C)	Fundido (230°C)
Densidade (g/cm ³)	0,895	0,730
Calor específico (J/g°C)	1,90	2,50
Condutividade térmica (W/m°C)	0,21	0,15

A densidade da carga, pó de madeira, neste trabalho foi medida nos laboratórios da UFCG pelo método picnométrico em suspensão de n-hexano, resultando $0,95 \pm 0,02$ g/cm³ à temperatura ambiente. Já a densidade aparente, medida no CIMATEC, foi aproximadamente 0,26 g/cm³.

O pó de madeira foi observado e fotografado nos laboratórios do CIMATEC em microscópio ótico Zeiss AO10 operando em modo de transmissão a uma magnificação de 100× (Figura 11). Observam-se fibras curtas de aproximadamente 28 µm de diâmetro e comprimento variável (típico: 150 a 450 µm) correspondente a uma razão de forma entre 5 e 20, assim como “debris” (resíduos) de partículas isométricas de tamanhos inferiores a 20 µm.

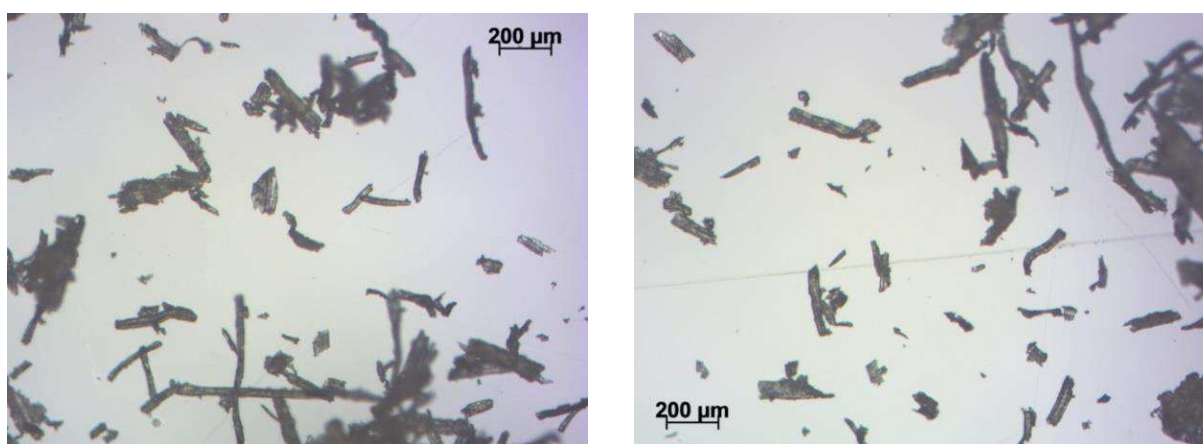


Figura 11 – Pó de madeira utilizado neste trabalho (100×).

4.2 Processamento

4.2.1 Extrusão de polipropileno em matriz com 6 furos

A Tabela 11 e a Figura 12 apresentam o comparativo entre a temperatura fixada no equipamento e a temperatura medida em cada zona de aquecimento na

extrusão de polipropileno com uma matriz de 6 furos a diferentes velocidades de rotação. A variação entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona está representada graficamente na Figura 13.

Tabela 11 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.

Zonas	T ₀ (°C)	PP/200 rpm 6F (°C)	ΔT PP/200 rpm 6F	PP/300 rpm 6F (°C)	ΔT PP/300 rpm 6F	PP/400 rpm 6F (°C)	ΔT PP/400 rpm 6F
2	190	190,0	0,0	190,0	0,0	190,0	0,0
3	190	190,0	0,0	190,1	0,1	190,1	0,1
4	170	170,0	0,0	174,0	4,0	175,8	5,8
5	170	170,3	0,3	174,0	4,0	178,4	8,4
6	170	172,5	2,5	179,3	9,3	188,6	18,6
7	170	173,4	3,4	181,9	11,9	194,7	24,7
8	170	170,3	0,3	176,2	6,2	188,8	18,8
9	170	170,1	0,1	177,3	7,3	190,9	20,9
10	170	170,3	0,3	173,6	3,6	185,2	15,2
11	190	175,8	-14,2	185,2	-4,8	199,5	9,5
12	190	192,7	2,7	190,2	0,2	190,6	0,6

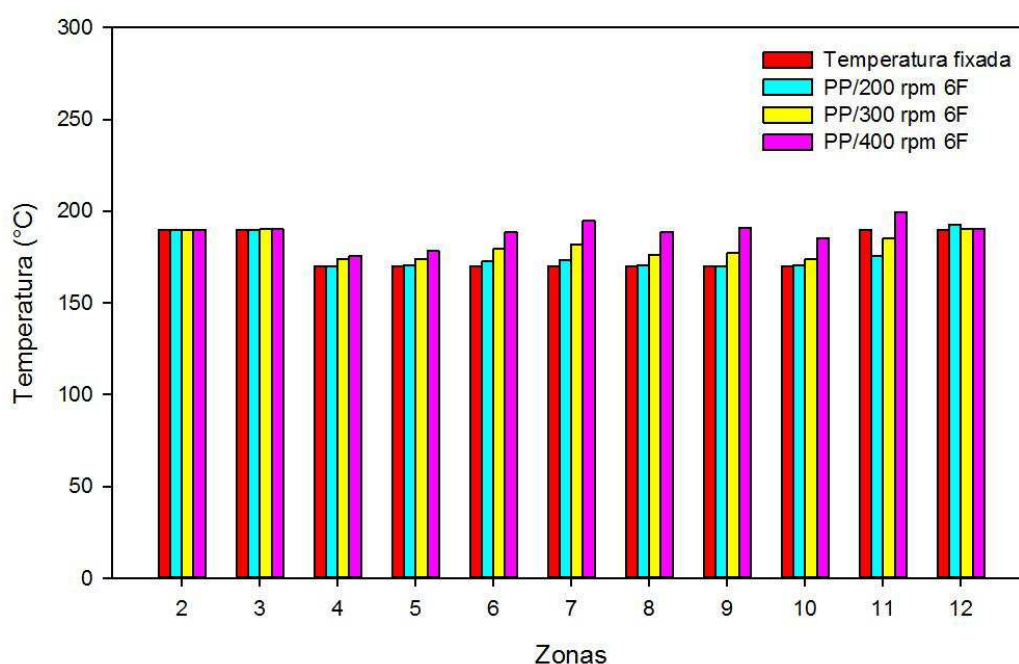


Figura 12 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.

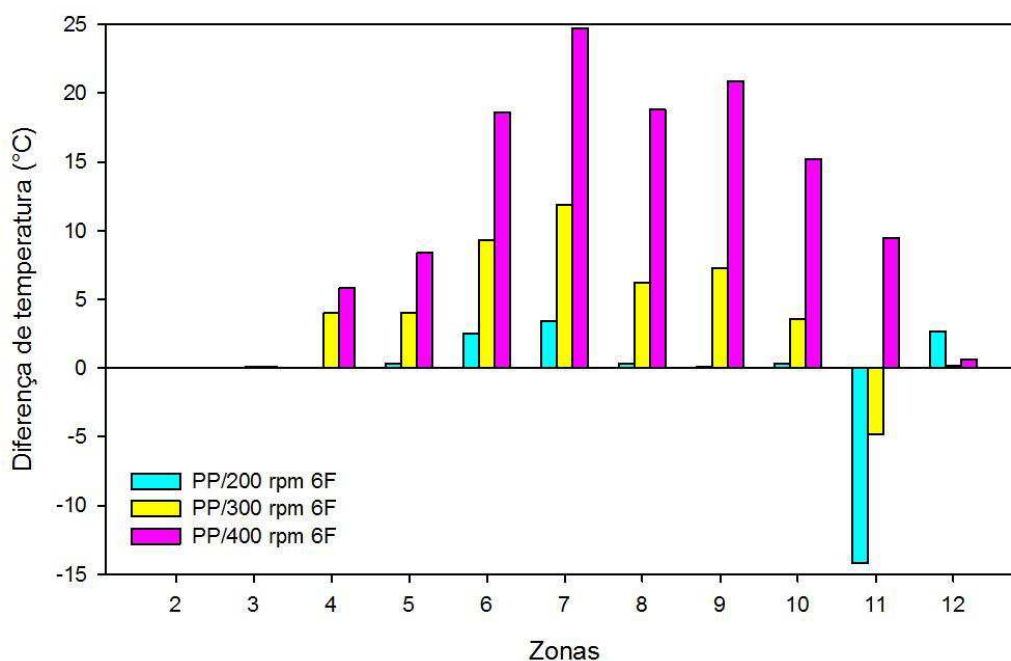


Figura 13 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos a diferentes velocidades de rotação.

Nas zonas 2 a 10 observa-se que a temperatura medida é superior à fixada e que a diferença aumenta com a velocidade de rotação das roscas; porém, nas zonas 11 e 12 esta tendência se inverte, exceto no teste realizado a 400 rpm. Em

particular, a temperatura medida na zona 11 (última seção de barril) é significativamente inferior à temperatura fixada nos testes realizados a 200 e 300 rpm. Valores médios de alguns parâmetros significativos durante 15 min de processamento nas condições indicadas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.

Parâmetros	PP/200 rpm 6F	PP/300 rpm 6F	PP/400 rpm 6F
G (kg/h)	8,0 ± 0,6	11,9 ± 1,2	16,0 ± 0,7
N (rpm)	200,0 ± 0,1	300,1 ± 0,3	400,1 ± 0,1
Gs (g/volta)	0,666	0,660	0,666
W (kW)	2,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,9 ± 0,1
Es (kWh/kg)	0,333 ± 0,029	0,389 ± 0,954	0,368 ± 0,018
Z (%)	30,6 ± 0,8	32,6 ± 1,1	33,9 ± 0,7
T (°C)	195,4 ± 0,4	202,1 ± 1,2	211,7 ± 1,2
P (bar)	27,1 ± 0,9	29,5 ± 1,1	30,3 ± 0,9

O perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação ilustra a tendência de que a maiores rpm a temperatura da massa é mais elevada, como exposto na Figura 14. A 200 rpm a temperatura se manteve aproximadamente estável no tempo, porém a 300 e 400 rpm observa-se um aumento gradual de 5°C durante os 15 minutos de processamento.

A Figura 15 mostra o perfil da pressão do cabeçote da extrusora em função do tempo, ilustrando a tendência de maiores pressões quanto maior for a velocidade de rotação. A 200 rpm observa-se um suave aumento da pressão durante o experimento, e a 300 rpm uma queda ligeiramente mais acentuada, já a 400 rpm a variação é desprezível.

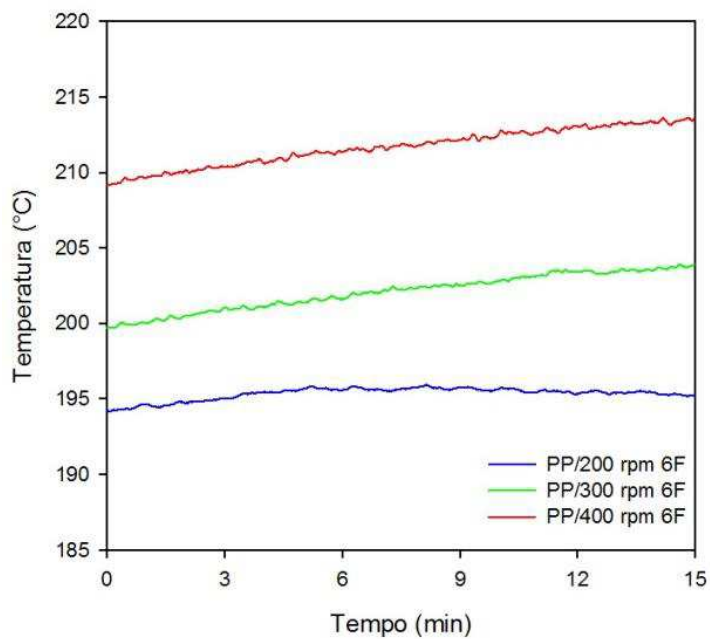


Figura 14 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.

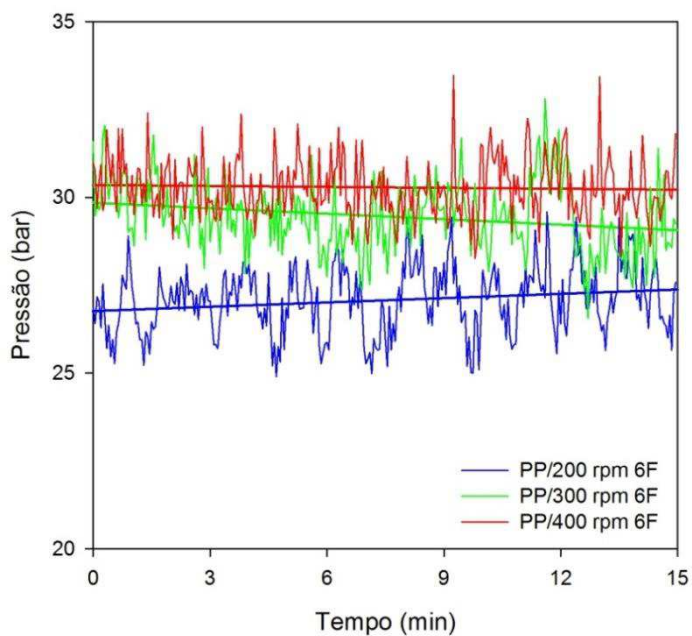


Figura 15 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 furos em diferentes velocidades de rotação.

4.2.2 Extrusão de polipropileno em matriz com 4 furos

A comparação entre a temperatura fixada no equipamento e a temperatura medida em cada zona de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos a diferentes velocidades de rotação está apresentada na Tabela 13 e ilustrada na Figura 16. A variação entre as temperaturas fixada e medida, em cada zona, está mostrada na Figura 17.

Tabela 13 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Zonas	T ₀ (°C)	PP/100 rpm 4F	ΔT PP/100 rpm 4F	PP/200 rpm 4F	ΔT PP/200 rpm 4F	PP/300 rpm 4F	ΔT PP/300 rpm 4F
2	190	190,0	0,0	190,0	0,0	190,1	0,1
3	190	190,1	0,1	190,0	0,0	190,1	0,1
4	170	170,0	0,0	169,8	-0,2	170,0	0,0
5	170	170,6	0,6	170,2	0,2	170,5	0,5
6	170	169,9	-0,1	170,9	0,9	174,5	4,5
7	170	169,8	-0,2	172,1	2,1	176,2	6,2
8	170	170,1	0,1	171,0	1,0	175,2	5,2
9	170	170,1	0,1	169,9	-0,1	176,0	6,0
10	170	170,0	0,0	170,0	0,0	171,3	1,3
11	190	170,2	-19,8	175,4	-14,6	180,3	-9,7
12	190	187,7	-2,3	188,0	-2,0	191,6	1,6

De modo geral, nas zonas 2 a 10 observa-se que a temperatura medida é superior à fixada e que a diferença aumenta com a velocidade de rotação das roscas; porém, nas zonas 11 e 12 se inverte esta tendência, exceto no teste realizado a 400 rpm. Em particular, a temperatura medida na zona 11 (última seção de barril) é significativamente inferior à temperatura fixada nos testes realizados a 200 e 300 rpm. Na Tabela 14 os valores médios de alguns parâmetros significativos durante 15 min de processamento nas condições indicadas são apresentados.

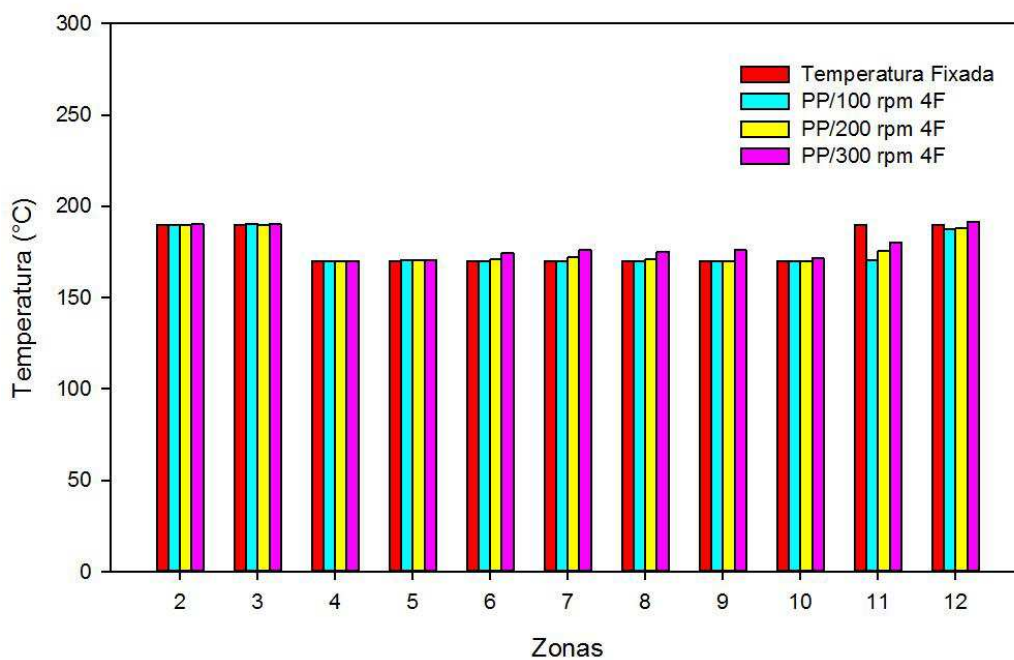


Figura 16 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

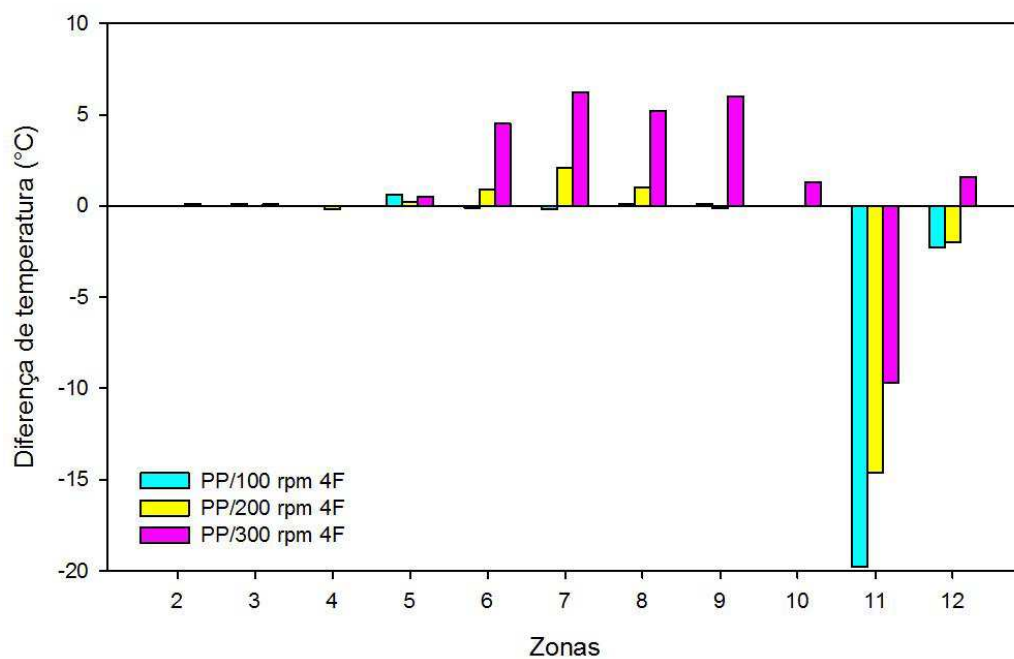


Figura 17 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos a diferentes velocidades de rotação.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Parâmetros	PP/100 rpm 4F	PP/200 rpm 4F	PP/300 rpm 4F
G (kg/h)	10,5 ± 3,2	10,1 ± 1,1	10,1 ± 2,4
N (rpm)	99,8 ± 0,1	199,4 ± 7,0	300,0 ± 0,5
Gs (g/volta)	1,753	0,843	0,560
W (kW)	2,2 ± 0,2	3,2 ± 0,5	4,3 ± 0,3
Es (kWh/kg)	0,208 ± 0,049	0,318 ± 0,080	0,442 ± 0,311
Z (%)	50,2 ± 4,6	36,5 ± 5,7	33,3 ± 2,6
T (°C)	184,9 ± 1,2	193,7 ± 0,9	200,6 ± 0,9
P (bar)	36,3 ± 1,2	30,8 ± 5,0	30,9 ± 2,0

A tendência de que a maiores rpm a temperatura da massa seja mais elevada no perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos, em diferentes velocidades de rotação, é exposta na Figura 18.

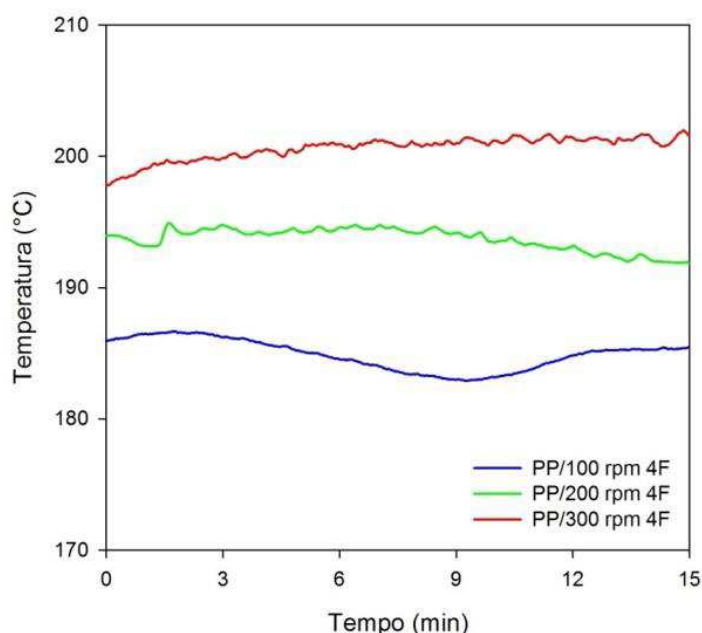


Figura 18 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

A 100 rpm a temperatura do fundido sofreu um pequeno decréscimo durante a primeira metade do experimento e aumentou suavemente na outra

metade; a 200 rpm o inverso acontece, na primeira metade a temperatura eleva discretamente e na segunda tem uma queda mais acentuada, já a 300 rpm se nota apenas um aumento na temperatura do fundido durante o processamento.

O perfil da pressão do cabeçote, Figura 19, mostra maiores pressões para menores velocidades de rotação. Percebe-se a relativa constância da pressão no tempo para todas as velocidades, sugerindo que um estado quase estacionário foi atingido.

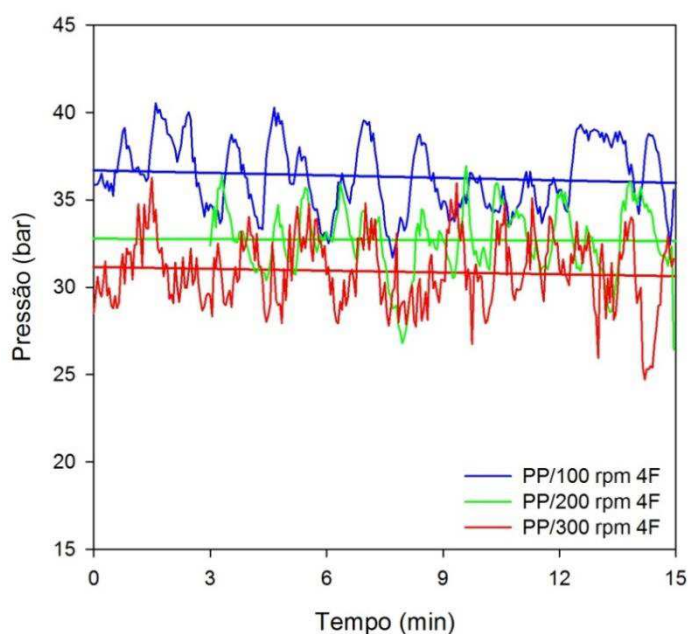


Figura 19 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

4.2.3 Comparação entre extrusão de polipropileno em matriz com 6 e 4 furos

A Tabela 15 mostra a comparação entre a temperatura fixada no equipamento e a medida em cada zona de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos a diferentes velocidades de rotação. Os resultados numéricos são apresentados na Tabela 15 e plotados na Figura 20. Já a Figura 21 mostra a diferença entre a temperatura fixada e a medida em cada zona do barril.

Nas zonas 2 a 10 observa-se que a temperatura medida é preponderantemente superior à fixada, tendo uma leve queda apenas em PP/200 rpm 4F na zona 4, e que a diferença aumenta com a velocidade de rotação das

roscas, para ambas as aberturas de matrizes. Porém, na zona 11 em todas as amostras ocorre uma inversão desse padrão, e a temperatura medida é inferior à temperatura fixada, já na zona 12 se inverte esta tendência novamente, exceto no teste realizado a PP/200 rpm 4F, onde a temperatura ainda se mantém inferior. Em particular, a temperatura medida na zona 11 (última seção de barril) é significativamente inferior à temperatura fixada para todos os testes realizados.

Tabela 15 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Zonas	T ₀ (°C)	PP/200 rpm 6F (°C)	ΔT PP/200 rpm 6F	PP/300 rpm 6F (°C)	ΔT PP/300 rpm 6F	PP/200 rpm 4F (°C)	ΔT PP/200 rpm 4F	PP/300 rpm 4F (°C)	ΔT PP/300 rpm 4F
2	190	190,0	0,0	190,0	0,0	190,0	0,0	190,1	0,1
3	190	190,0	0,0	190,1	0,1	190,0	0,0	190,1	0,1
4	170	170,0	0,0	174,0	4,0	169,8	-0,2	170,0	0,0
5	170	170,3	0,3	174,0	4,0	170,2	0,2	170,5	0,5
6	170	172,5	2,5	179,3	9,3	170,9	0,9	174,5	4,5
7	170	173,4	3,4	181,9	11,9	172,1	2,1	176,2	6,2
8	170	170,3	0,3	176,2	6,2	171,0	1,0	175,2	5,2
9	170	170,1	0,1	177,3	7,3	169,9	-0,1	176,0	6,0
10	170	170,3	0,3	173,6	3,6	170,0	0,0	171,3	1,3
11	190	175,8	-14,2	185,2	-4,8	175,4	-14,6	180,3	-9,7
12	190	192,7	2,7	190,2	0,2	188,0	-2,0	191,6	1,6

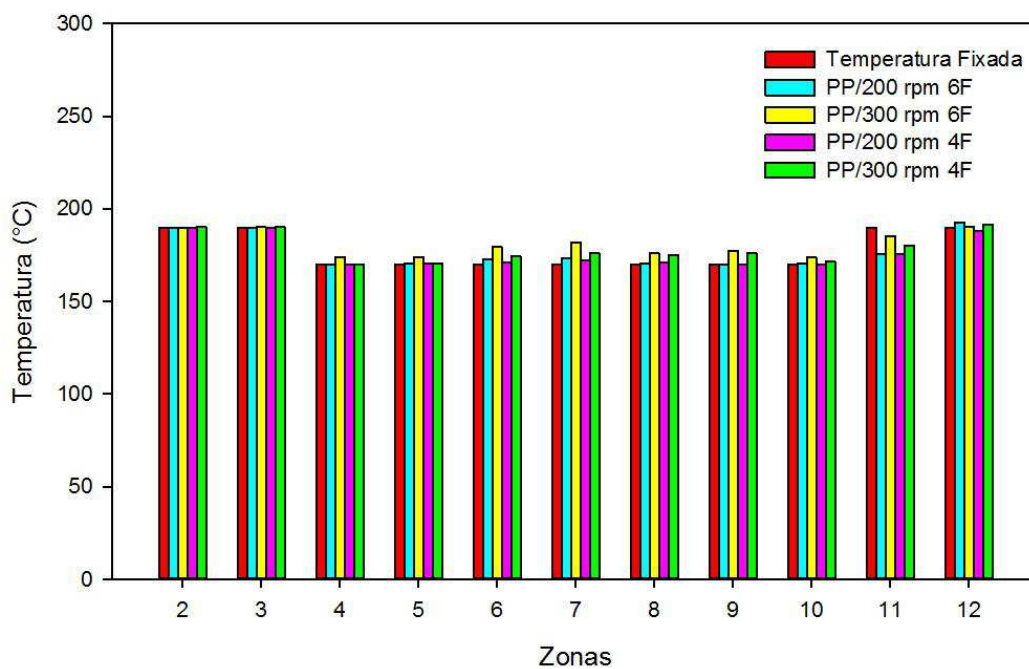


Figura 20 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

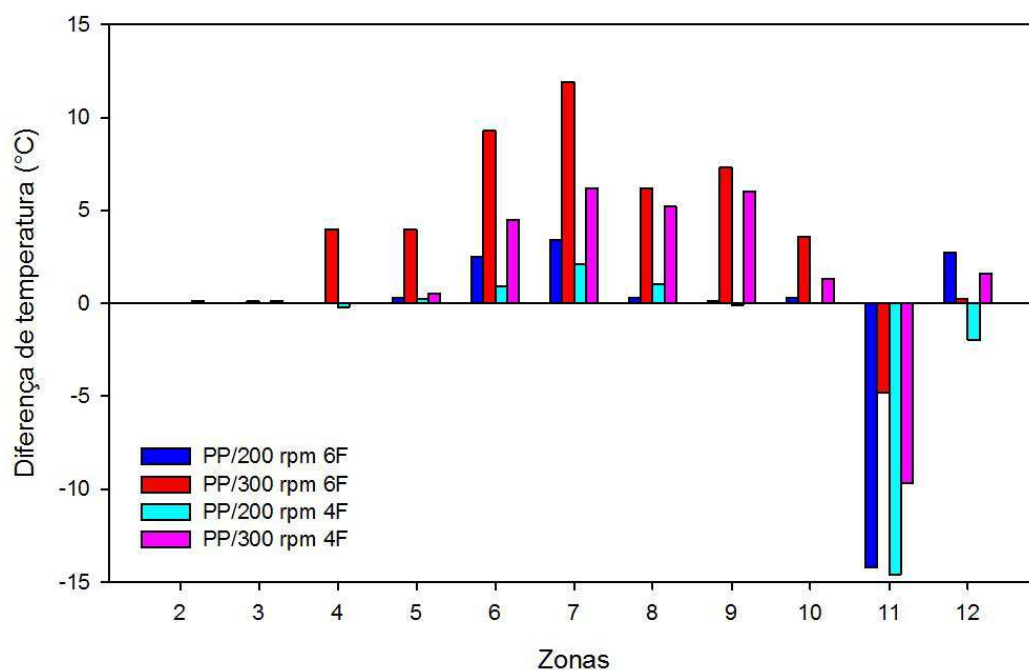


Figura 21 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos a diferentes velocidades de rotação.

Alguns valores médios de parâmetros significativos durante 15 min de processamento nas condições indicadas são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Parâmetros	PP/200 rpm 6F	PP/300 rpm 6F	PP/200 rpm 4F	PP/300 rpm 4F
G (kg/h)	8,0 ± 0,6	11,9 ± 1,2	10,1 ± 1,1	10,1 ± 2,4
N (rpm)	200,0 ± 0,1	300,1 ± 0,3	199,4 ± 7,0	300,0 ± 0,5
Gs (g/volta)	0,666	0,660	0,843	0,560
W (kW)	2,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,2 ± 0,5	4,3 ± 0,3
Es (kWh/kg)	0,333 ± 0,029	0,389 ± 0,954	0,318 ± 0,080	0,442 ± 0,311
Z (%)	30,6 ± 0,8	32,6 ± 1,1	36,5 ± 5,7	33,3 ± 2,6
T (°C)	195,4 ± 0,4	202,1 ± 1,2	193,7 ± 0,9	200,6 ± 0,9
P (bar)	27,1 ± 0,9	29,5 ± 1,1	30,8 ± 5,0	30,9 ± 2,0

O perfil comparativo da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação ilustra a tendência de que, a maiores rpm, a temperatura da massa é mais elevada, como exposto na Figura 22.

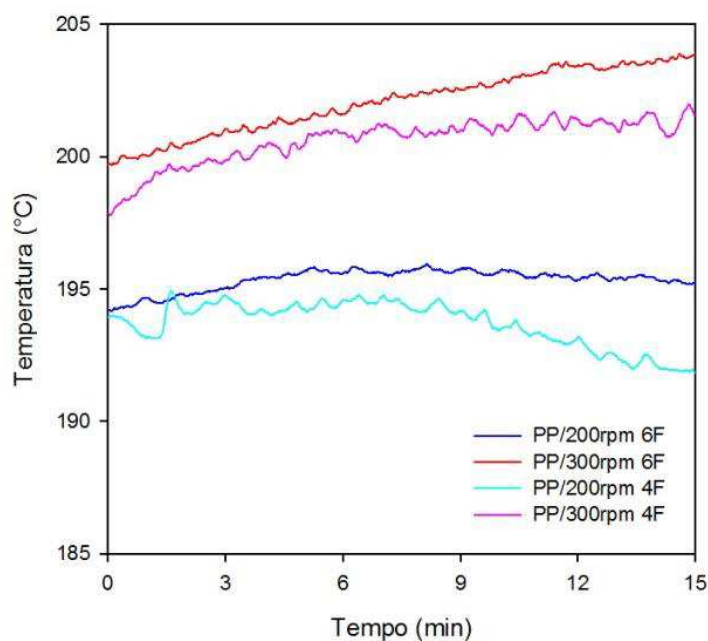


Figura 22 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

A temperatura do fundido nos experimentos realizados com matriz de 6 furos fora maiores do que os obtidos quando o material foi extrusado através de uma matriz de 4 furos, nas mesmas velocidades de rotação. A 300 rpm a temperatura tem a tendência de continuar subindo conforme a extrusão é realizada em ambas as aberturas de matriz; já a 200 rpm a temperatura teve um aclave suave durante a primeira metade do experimento, e na segunda metade teve um declive para a amostra processada em matriz de 4 furos e uma certa estabilização na temperatura com 6 furos.

Na Figura 23 é possível ver o perfil da pressão do cabeçote da extrusora em função do tempo, e a Figura 24 tem a mesma função, porém de forma amenizada para uma melhor visualização, ilustrando a tendência de que a menores números de aberturas se registrem as maiores pressões.

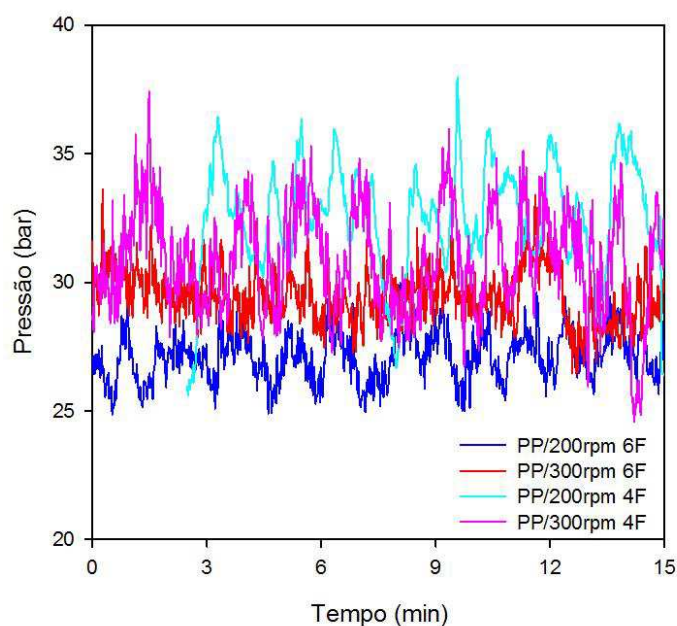


Figura 23 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

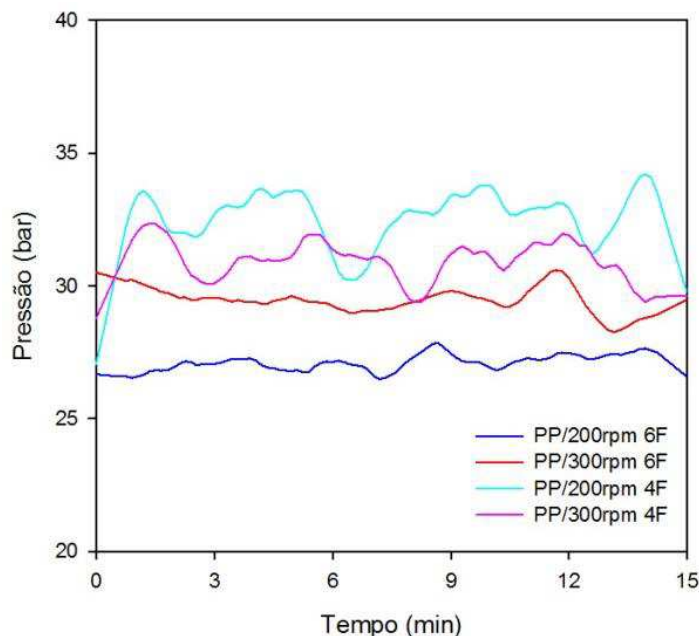


Figura 24 – Perfil suavizado da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno por uma matriz de 6 e 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

4.2.4 Extrusão de polipropileno e 20 % pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação

A Tabela 17 apresenta o comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação (100, 200 e 300 rpm). Os resultados numéricos da Tabela 17 estão ilustrados na Figura 25, a variação entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona está representada graficamente na Figura 26.

Nas zonas 2 a 10 observam-se que a temperatura medida apresenta variações inferiores a 5°C e superiores a 0,5°C inferiores às fixadas; porém, na zona 11 ocorre uma inversão desse padrão, já na zona 12 se inverte esta tendência novamente e as temperaturas voltam a ser levemente superiores. Em particular, a temperatura medida na zona 11 (última seção de barril) é significativamente inferior à temperatura fixada para todos os testes realizados, posteriormente se detectou, com auxílio de equipe técnica, um problema que já foi solucionado.

Os valores médios e alguns parâmetros significativos durante os 15 minutos de processamento nas condições indicadas são mostrados na Tabela 18.

Tabela 17 – Comparativo entre temperatura fixada e a temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno e 20 % de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Zonas	T ₀ (°C)	PP20/100 rpm 4F (°C)	ΔT PP10/200 rpm 4F	PP20/200 rpm 4F (°C)	ΔT PP20/200 rpm 4F	PP20/300 rpm 4F (°C)	ΔT PP30/200 rpm 4F
2	190	190,1	0,1	190,1	0,1	190,1	0,1
3	190	190,1	0,1	190,0	0,0	190,1	0,1
4	170	169,9	-0,1	170,0	0,0	170,1	0,1
5	170	170,4	0,4	170,5	0,5	170,1	0,1
6	170	169,6	-0,4	173,5	3,5	170,0	0,0
7	170	169,4	-0,6	173,2	3,2	170,6	0,6
8	170	170,3	0,3	170,5	0,5	170,3	0,3
9	170	170,0	0,0	170,6	0,6	170,5	0,5
10	170	170,0	0,0	170,1	0,1	170,2	0,2
11	190	175,5	-14,5	178,8	-11,2	179,6	-10,4
12	190	190,0	0,0	190,5	0,5	190,9	0,9

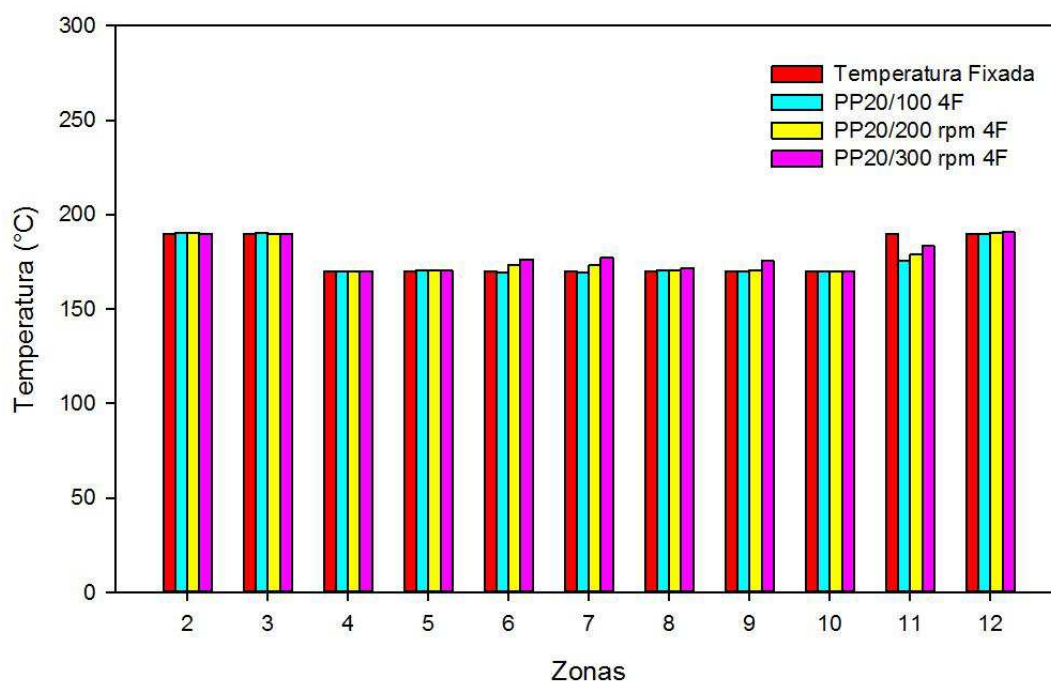


Figura 25 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

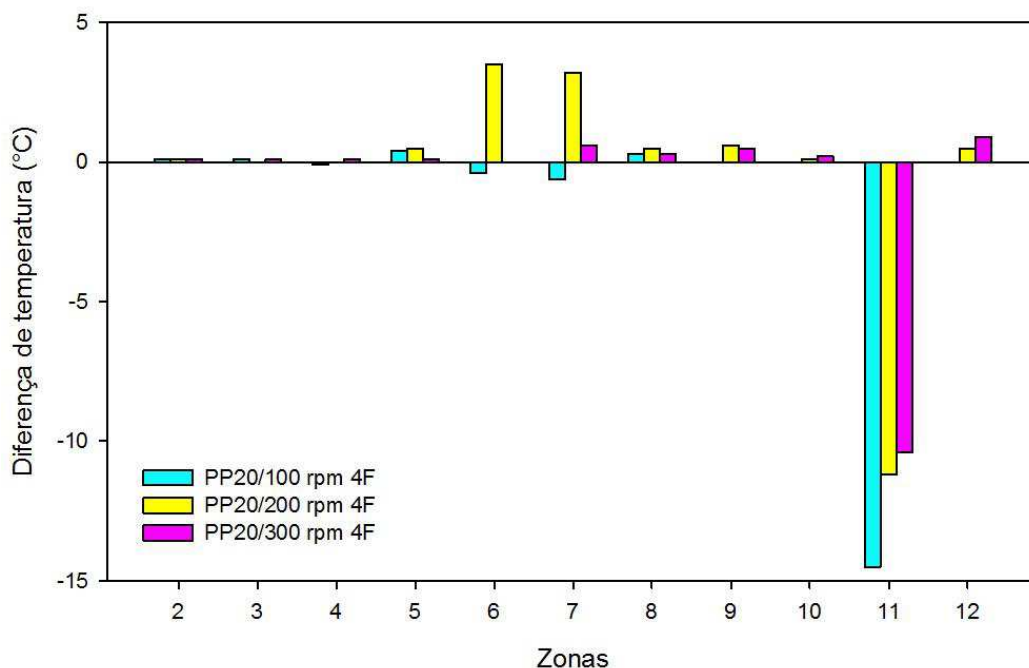


Figura 26 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Tabela 18 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno e 20 % pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

Parâmetros	PP20/100 rpm 4F	PP20/200 rpm 4F	PP20/300 rpm 4F
G (kg/h)	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1
N (rpm)	100,0 ± 0,1	200,0 ± 0,1	300,1 ± 0,2
Gs (g/volta)	1,667	0,833	0,550
W (kW)	1,8 ± 0,0	2,9 ± 0,0	3,8 ± 0,1
Es (kWh/kg)	0,179 ± 0,003	0,293 ± 0,005	0,383 ± 0,006
Z (%)	41,2 ± 0,5	33,7 ± 0,3	29,3 ± 0,4
T (°C)	190,5 ± 0,7	197,6 ± 0,7	204,4 ± 1,5
P (bar)	40,8 ± 2,4	36,1 ± 2,1	32,8 ± 1,5

O perfil da temperatura da massa fundida de compostos polipropileno/20% de pó de madeira extrusados através de matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação, (100, 200 e 300 rpm), evidencia a tendência de que temperatura da massa aumente com a velocidade de rotação, como exposto na Figura 27. A temperatura na velocidade de rotação 100 rpm teve um declive durante

o processo; a temperatura do fundido nas diferentes zonas da extrusora durante o processamento a uma velocidade de 200 rpm apresentou uma pequena elevação durante o processamento e, quando o sistema foi processado a uma velocidade de rotação de 300 rpm, uma acentuada elevação da temperatura durante o processamento foi observada.

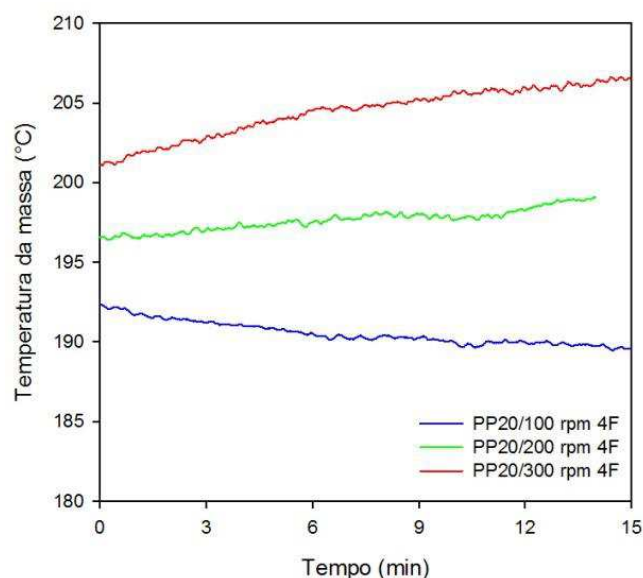


Figura 27 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

A Figura 28 mostra o perfil da pressão no cabeçote do compósito polipropileno/20% de pó de madeira extrusado através de matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação (100, 200 e 300 rpm). De modo geral, os dados indicam que quanto menor a velocidade de rotação da rosca, maior a pressão no cabeçote. À velocidade de rotação de 100 rpm ocorreu uma elevação significativa na pressão durante o processamento; a uma velocidade de rotação de 200 rpm um sutil declive na pressão durante o processamento foi observado e, à 300 rpm, a pressão aumentou durante o processamento.

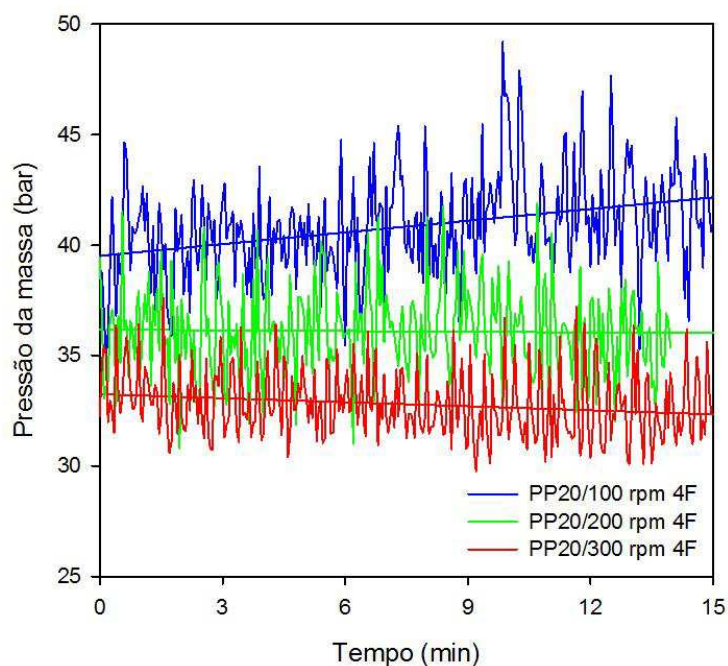


Figura 28 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno e 20% de pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes velocidades de rotação.

4.2.5 Extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

A Tabela 19 apresenta o comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de compósitos polipropileno/pó de madeira nas concentrações estudadas através de matriz com 4 furos. Os resultados numéricos da Tabela 19 estão ilustrados na Figura 29; a variação entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona está representada graficamente na Figura 30.

Nas zonas 2 a 10 observa-se que a temperatura medida é levemente superior à fixada, e tem apenas variações inferiores insignificantes. Na composição com 10% de carga; porém, na zona 11 ocorre essa temperatura diminui e na zona 12 novamente aumenta sutilmente. Em particular, a temperatura medida na zona 11 (última seção de barril) é significativamente inferior à temperatura fixada para todos os testes realizados. (Tal como ocorreu com o PP puro)

Tabela 19 – Comparativo da temperatura fixada e da temperatura medida nas zonas de aquecimento na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

Zonas	T_0	PP10/200	ΔT	PP20/200	ΔT	PP30/200	ΔT
-------	-------	----------	------------	----------	------------	----------	------------

	(°C)	rpm 4F (°C)	PP10/200 rpm 4F	rpm 4F (°C)	PP20/200 rpm 4F	rpm 4F (°C)	PP30/200 rpm 4F
2	190	190,0	0,0	190,1	0,1	190,1	0,1
3	190	190,0	0,0	190,0	0,0	190,1	0,1
4	170	169,9	-0,1	170,0	0,0	170,1	0,1
5	170	170,1	0,1	170,5	0,5	170,1	0,1
6	170	173,4	3,4	173,5	3,5	170,0	0,0
7	170	175,0	5,0	173,2	3,2	170,6	0,6
8	170	170,0	0,0	170,5	0,5	170,3	0,3
9	170	171,3	1,3	170,6	0,6	170,5	0,5
10	170	169,9	-0,1	170,1	0,1	170,2	0,2
11	190	180,9	-9,1	178,8	-11,2	179,6	-10,4
12	190	190,2	0,2	190,5	0,5	190,9	0,9

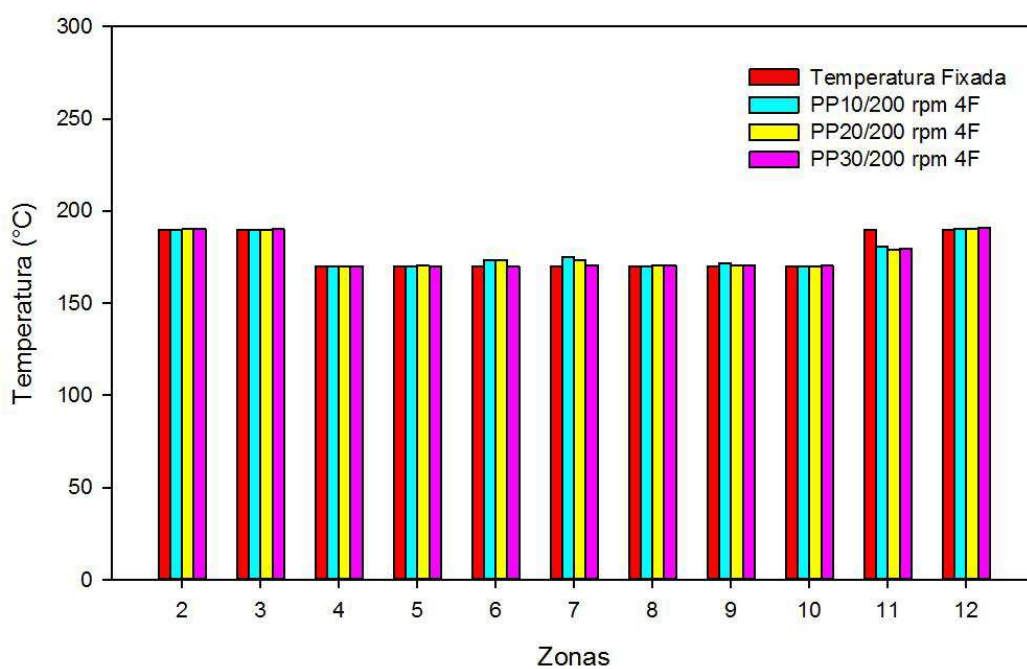


Figura 29 – Comparativo entre a temperatura fixada e a temperatura medida em cada zona na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

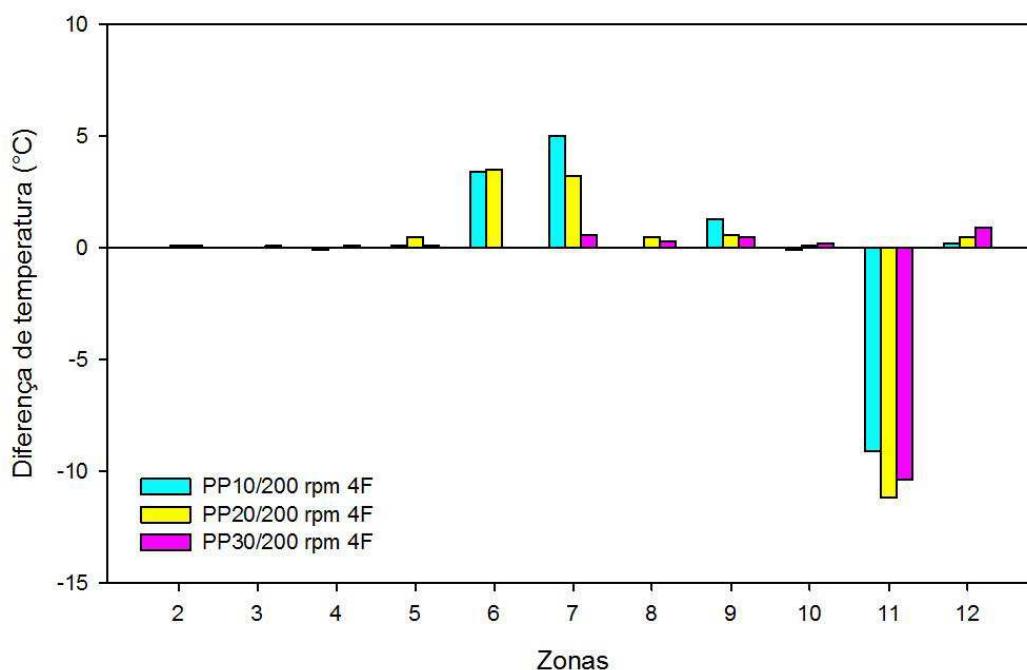


Figura 30 – Diferença entre a temperatura medida e a temperatura fixada em cada zona na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

Alguns parâmetros significativos durante 15 minutos de processamento nas condições indicadas são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros obtidos na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

Parâmetros	PP10/200 rpm 4F	PP20/200 rpm 4F	PP30/200 rpm 4F
G (kg/h)	10,0 ± 0,2	10,0 ± 0,1	9,7 ± 2,5
N (rpm)	200,0 ± 0,1	200,0 ± 0,1	200,0 ± 0,1
Gs (g/volta)	0,833	0,833	0,800
W (kW)	3,1 ± 0,3	2,9 ± 0,0	3,2 ± 0,2
Es (kWh/kg)	0,314 ± 0,030	0,293 ± 0,005	0,366 ± 0,170
Z (%)	36,2 ± 3,3	33,7 ± 0,3	36,9 ± 2,7
T (°C)	198,7 ± 1,1	197,6 ± 0,7	199,4 ± 0,3
P (bar)	34,2 ± 2,5	36,1 ± 2,1	41,1 ± 2,5

O perfil da temperatura da massa fundida na extrusão dos compósitos polipropileno/pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações

ilustra a tendência de que, maiores concentrações de carga elevam a temperatura da massa, como ilustrado na Figura 31.

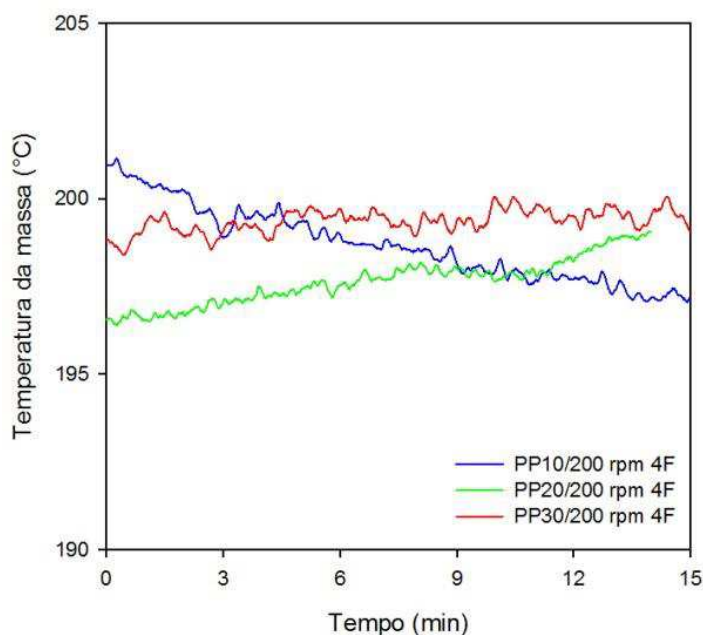


Figura 31 – Perfil da temperatura da massa fundida na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

A temperatura em uma compósitos contendo 10% da massa de pó de madeira teve uma redução acentuada durante o processo, finalizando em temperatura menor do que a alcançada nas demais concentrações. A temperatura de compósitos contendo 20% da massa de pó de madeira aumentou durante o processamento enquanto a temperatura do sistema contendo 30% da massa de pó de madeira se manteve mais constante durante o processamento, apenas com um pequeno aumento, e obtendo preponderantemente, as maiores temperaturas durante o processamento, quando comparado às outras concentrações.

O comportamento aparentemente anômalo da temperatura no teste com 10% de pó de madeira observado na Figura 31 talvez possa ser atribuído à falta de estabilização da temperatura entre testes sucessivos. Esse teste foi realizado, imediatamente após o teste com 20% pó de madeira a 300 rpm, com um intervalo de “estabilização” de 15 min entre um e outro teste. A temperatura final do primeiro teste (PP20/300 rpm 4F) foi aproximadamente 206°C (Figura 27, linha vermelha), sendo a temperatura inicial do segundo teste (PP10/200 rpm 4F) aproximadamente 201°C (Figura 31, linha azul). O breve período de “estabilização” foi apenas

suficiente para uma queda de temperatura da massa de 5°C. A temperatura estável para esse segundo teste é provavelmente menor que a temperatura final de 197°C. Esta observação sugere que o tempo de estabilização entre testes deve ser bastante superior aos 15 min utilizados neste trabalho.

A Figura 32 mostra o perfil da pressão no cabeçote na extrusão de compósitos polipropileno/pó de madeira, em matriz com 4 furos, em diferentes concentrações. Ilustra a tendência de que a maiores concentrações de carga, a pressão no cabeçote também seja mais elevada. A concentração de 10% da massa de pó de madeira apresentou uma elevação na sua pressão durante o processamento, porém sempre se mantendo com pressões mais baixas do a das demais, a concentração de 20% da massa de pó de madeira apresentou uma constância na sua pressão durante o processamento, sempre se mantendo com pressão intermediária e a concentração de 30% da massa de pó de madeira apresentou um suave aumento na sua pressão durante o processamento, sempre se mantendo com pressões mais elevadas do que as composições anteriores.

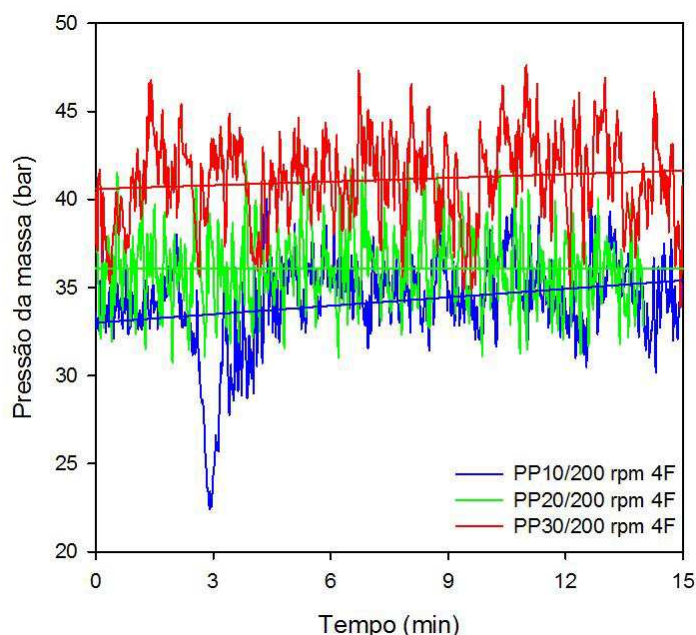


Figura 32 – Perfil da pressão no cabeçote na extrusão de polipropileno e pó de madeira em matriz com 4 furos em diferentes concentrações.

4.2.6 Vazão e energia específicas

Duas combinações de parâmetros são geralmente utilizadas para caracterizar o processamento em extrusoras e misturadores contínuos. A vazão e a energia específicas.

A vazão específica G_s , que corresponde à massa de material arrastada pelos filetes da rosca em cada giro na câmara de processamento cheia, é mostrada na Equação 25:

$$G_s = \frac{G}{N} \quad (25)$$

onde G é a vazão mássica (taxa de alimentação = taxa de produção em estado estacionário) e N é a velocidade de rotação das roscas.

A energia específica E_s , que corresponde à energia mecânica dissipada por unidade de massa de material processado, é apresentadaa na Equação 26:

$$E_s = \frac{W}{G} \quad (26)$$

onde W é a potência mecânica dissipada na câmara de processamento.

A vazão específica é uma medida da capacidade de arraste da rosca, isto é, a capacidade de superar os gradientes de pressão negativos gerados pelos elementos de rosca restritivos e matriz de extrusão. A energia específica é uma medida da intensidade do processo de mistura no interior da câmara de processamento.

A Figura 33 compara a vazão e a energia específica médias avaliadas nos testes com PP puro extrudados através de matrizes de 6 e 4 furos a diferentes velocidades de rotação da rosca. Cabe assinalar que os testes com matriz de 6 furos foram conduzidos a uma vazão específica constante (variando a taxa de alimentação de acordo com a velocidade das roscas), e os testes com matriz de 4 furos foram conduzidos a taxa de alimentação constante (resultando na variação da vazão específica de acordo com os diferentes valores da velocidade).

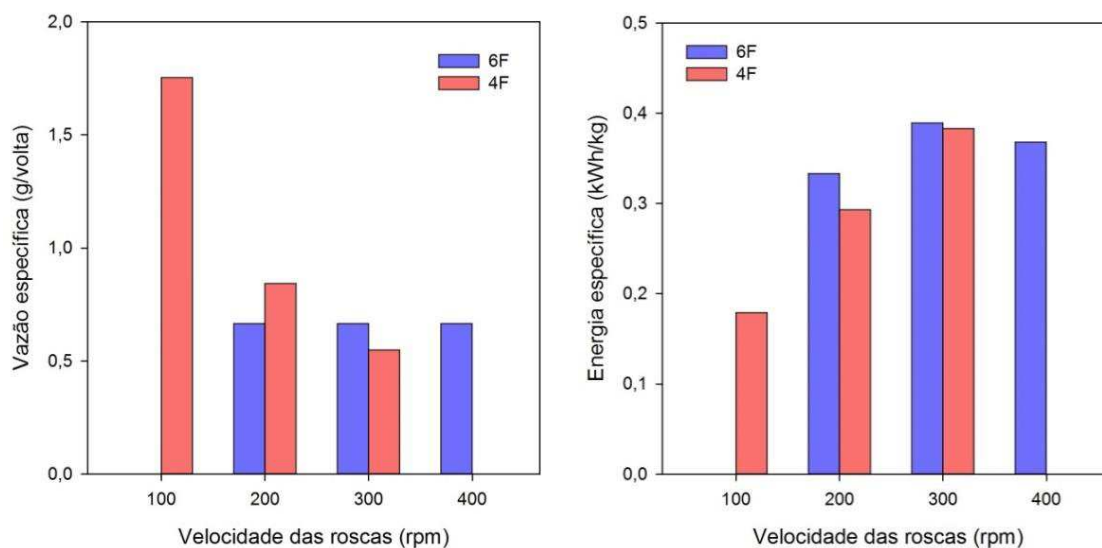


Figura 33 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes realizados com PP puro extrudado através de matrizes com 6 e 4 furos (indicadas), a diferentes velocidades de rotação das roscas.

O decréscimo da vazão específica com a velocidade das roscas em testes conduzidos à taxa de alimentação constante com o produto extrudado através de uma matriz de 4 furos observados na Figura 33 (esquerda) correspondem ao que é esperado. O aumento da velocidade das roscas resulta no aumento das tensões de deformação no polímero fundido, com o consequente aumento na taxa de dissipação de energia mecânica (potência) e da energia específica verificado na Figura 33 (direita).

As Figuras 34 e 35 comparam a vazão e a energia específica médias avaliadas nos testes com compósitos PP/pó de madeira extrudados através de matriz de 4 furos a diferentes teores de carga e velocidades de rotação da rosca. Todos os testes foram conduzidos à taxa de alimentação constante.

A Figura 34 mostra que o teor de carga não afetou significativamente a vazão específica nem a energia específica em testes realizados à taxa de alimentação e velocidade das roscas constantes. Porém, a Figura 35 indica que a velocidade das roscas tem um efeito significativo no processamento tanto dos compósitos quanto do polímero puro, como visto na Figura 33.

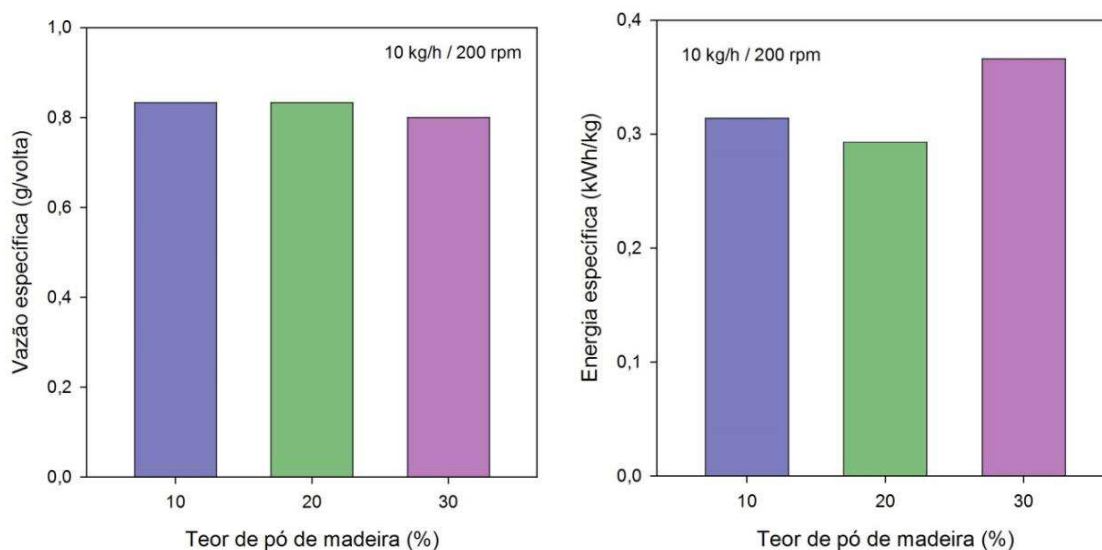


Figura 34 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes de compósitos PP/pó de madeira com diferentes teores de carga, extrudados a 200 rpm e 10 kg/h de vazão mássica total, extrudados através de matrizes com 4 furos.

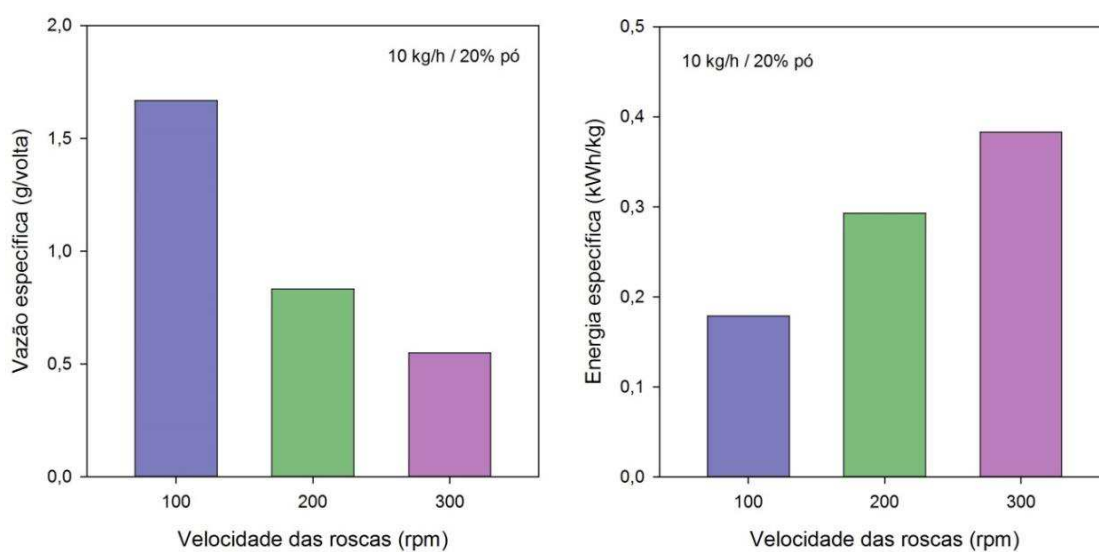


Figura 35 – Vazão específica (esquerda) e energia específica (direita) médias avaliadas nos testes de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga, realizados a diferentes velocidades de rotação das roscas e 10 kg/h de vazão mássica total, extrudados através de matrizes com 4 furos.

4.2.7 Aspecto visual do extrudado

As Figuras 36 a 39 comparam a coloração do extrudado granulado obtido nos diferentes testes realizados com PP puro e compósitos PP/pó de madeira. A Figura 36 revela que o processamento não afetou a cor do polímero puro. Já a Figura 37 mostra o efeito da adição do pó de madeira ao PP na cor do extrudado,

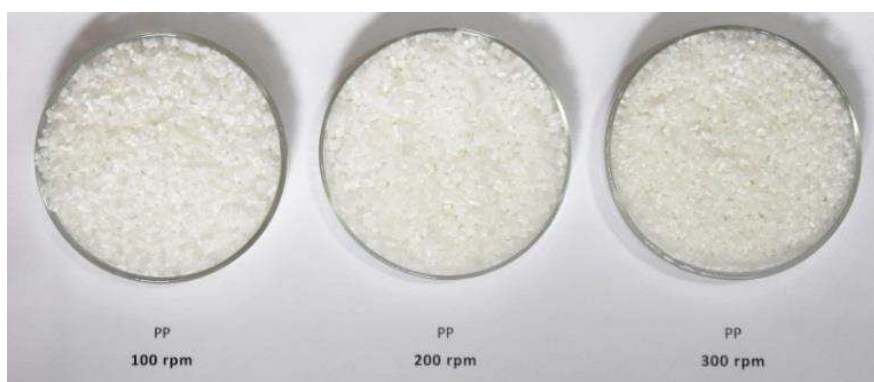


Figura 36 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na cor dos pellets de PP extrudados.



Figura 37 – Pellets de PP puro e do compósito PP/20% pó de madeira extrudados a 200 rpm.

A Figura 38 ilustra a variação na intensidade da cor com o aumento do teor de carga e a Figura 39 o efeito da velocidade de rotação das roscas. Em particular, observa-se significativo escurecimento nos pellets processados a 300 rpm, que sugere o início da degradação térmica da carga.



Figura 38 – Efeito do teor de carga na cor dos pellets do compósito PP/pó de madeira extrudados a 200 rpm.



Figura 39 – Efeito da velocidade de rotação da rosca na cor dos pellets extrudados do compósito PP/pó de madeira com 20% de carga.

A extrusora, imediatamente depois de um teste, possui um mecanismo que permite “puxar” as roscas pelo extremo da alimentação e fim do processo de fusão. Dessa forma, é possível visualizar a distribuição de material na rosca (zonas cheias e vazias) e determinar a posição do início utilizada neste trabalho.

A Figura 40 mostra a carcaça recuperada do primeiro bloco de malaxagem (no final do segundo barril, veja Figura 3).

As Figuras 41 e 42 mostram as roscas imediatamente após o processamento a 200 rpm do compósito com 30% de pó de madeira. A Figura 42 mostra a carcaça recuperada do primeiro bloco de malaxagem (no final do segundo barril, veja Figura 4).

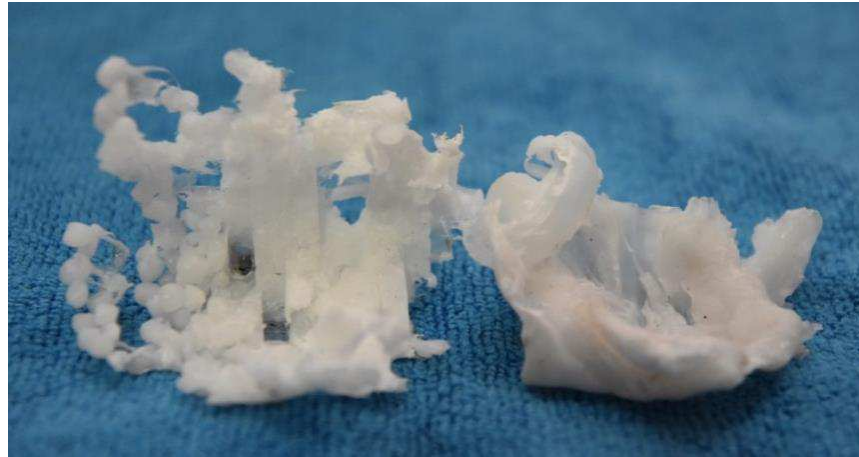


Figura 40 – Carcaça extraída da rosca no primeiro bloco de malaxagem configurado, ilustrando a fusão do polipropileno. Na extrema esquerda observam-se pellets soltos no início do processo de fusão, seguidos da massa de polímero parcialmente fundido, com as marcas dos discos de malaxagem. Na extrema direita o polipropileno totalmente fundido preenche parcialmente a câmara de processamento.

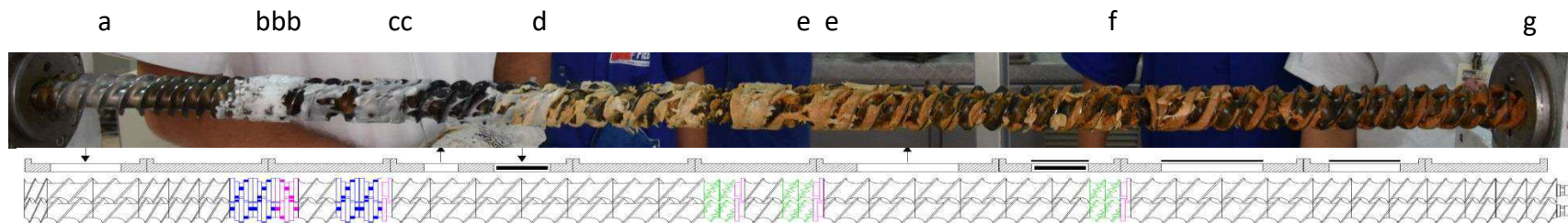


Figura 41– Fotografia das roscas extraídas imediatamente depois do teste com PP/30% pó de madeira a 200 rpm (acima) e configuração da rosca (abaixo), mostrando as diferentes zonas estruturais e sua função: **a**: alimentação principal (polímero); **bbb**: primeira seção de blocos de malaxagem (fusão do polímero); **cc**: segunda seção de blocos de malaxagem (polímero fundido, cheios); **d**: alimentação secundária (pó de madeira); **e e**: seções de mistura, cheias; **f** seção de mistura, cheia; **g**: pressurização final, cheia. Observa-se a câmara vazia **a** → **b** (polímero granulado sólido durante o processamento) e parcialmente cheia **c** → **d**, **d** → **e**, **e** → **f** e **f** → **g** (transporte por arraste do material fundido).

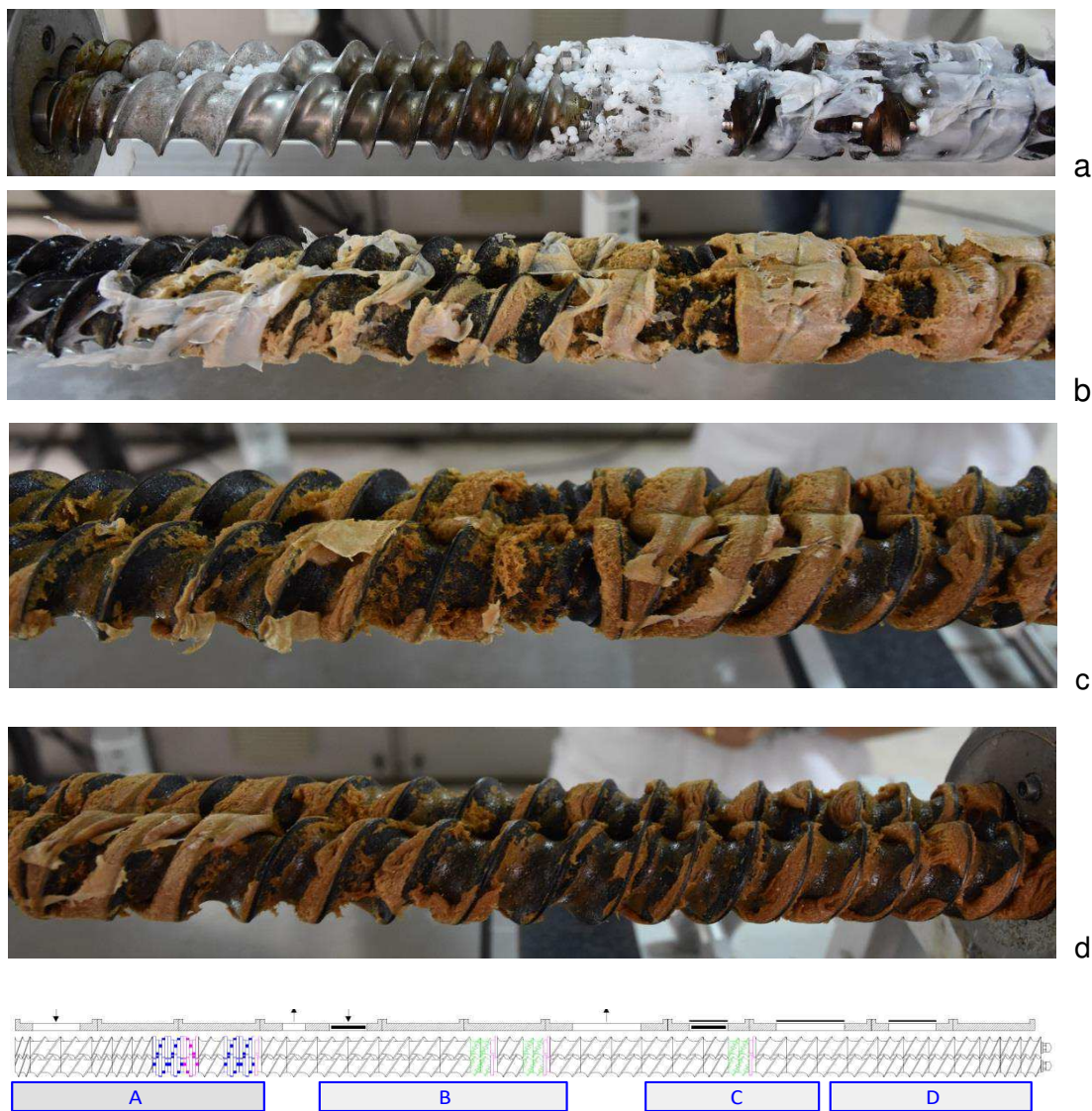


Figura 42 – Detalhe da Figura 38, nas zonas indicadas no diagrama.

4.3 Caracterização das amostras processadas

4.3.1 Índice de fluidez

A densidade dos compósitos foi estimada pela regra das misturas para o volume específico (inversa da densidade):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1-w}{\rho_P} + \frac{w}{\rho_M} \quad (27)$$

onde w é o teor de carga (fração mássica de pó de madeira), $\rho_M = 0,95 \text{ g/cm}^3$ é a densidade do pó de madeira e $\rho_P = 0,73 \text{ g/cm}^3$ é a densidade do polipropileno fundido a 230°C .

As equações foram obtidas levando em consideração as dimensões do plastômetro padronizado e assumindo que o fundido se comporta como um fluido newtoniano. Por esse motivo são chamadas taxa de cisalhamento e viscosidade aparentes.

A Tabela 21 apresenta a média e incerteza do índice de fluidez medido em cinco “cortes” de 60 s, assim como a taxa de cisalhamento e viscosidade aparentes calculadas para todas as amostras e condições testadas. O uso de diferentes pesos com a mesma amostra permitiu uma varredura da taxa de cisalhamento entre 5 e 100 s^{-1} revelando o comportamento pseudoplástico do fundido. Alguns resultados são apresentados graficamente na forma de plots duplo–logarítmicos de η versus $\dot{\gamma}$ (“reogramas”) nas Figuras 43 a 45.

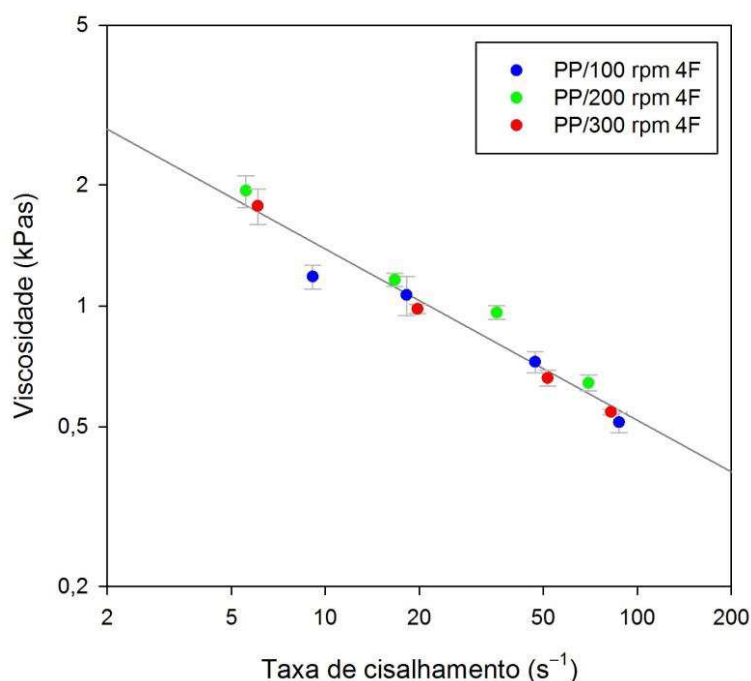


Figura 43 – Reograma: PP processado a diferentes velocidades de rotação das roscas.

Tabela 21 – Índice de fluidez (MFR) medido, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ e viscosidade η aparentes calculadas para todas as amostras e condições testadas para o PP.

Amostra	M (kg)	MFR (dg/min)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	η (kPas)
PP/100 rpm 4F	1,20	3,60 ± 0,24	9,10 ± 0,62	1,183 ± 0,080
	2,16	7,20 ± 0,80	18,20 ± 2,02	1,064 ± 0,118
	3,80	18,60 ± 1,12	47,01 ± 2,84	0,725 ± 0,044
	5,00	34,60 ± 2,01	87,45 ± 5,09	0,513 ± 0,030
PP/200 rpm 4F	1,20	2,20 ± 0,20	5,56 ± 0,51	1,935 ± 0,176
	2,16	6,60 ± 0,24	16,68 ± 0,62	1,161 ± 0,043
	3,80	14,00 ± 0,55	35,38 ± 1,38	0,963 ± 0,038
	5,00	27,60 ± 1,25	69,76 ± 3,16	0,643 ± 0,029
PP/300 rpm 4F	1,20	2,40 ± 0,24	6,07 ± 0,62	1,774 ± 0,181
	2,16	7,80 ± 0,20	19,71 ± 0,51	0,982 ± 0,025
	3,80	20,40 ± 0,93	51,56 ± 2,34	0,661 ± 0,030
	5,00	32,60 ± 0,51	82,39 ± 1,29	0,544 ± 0,009
PP10/200 rpm 4F	1,20	2,00 ± 0,32	4,94 ± 0,78	2,179 ± 0,345
	2,16	5,80 ± 0,37	14,32 ± 0,92	1,353 ± 0,087
	3,80	14,00 ± 0,55	34,56 ± 1,35	0,986 ± 0,039
	5,00	25,20 ± 1,16	62,22 ± 2,86	0,721 ± 0,033
PP20/100 rpm 4F	1,20	2,40 ± 0,24	5,78 ± 0,59	1,860 ± 0,190
	2,16	4,00 ± 0,32	9,64 ± 0,76	2,009 ± 0,159
	3,80	12,40 ± 0,51	29,89 ± 1,23	1,140 ± 0,047
	5,00	19,60 ± 0,75	47,24 ± 1,80	0,949 ± 0,036
PP20/200 rpm 4F	1,20	1,80 ± 0,20	4,34 ± 0,48	2,480 ± 0,276
	2,16	3,60 ± 0,24	8,68 ± 0,59	2,232 ± 0,152
	3,80	12,00 ± 0,55	28,92 ± 1,32	1,178 ± 0,054
	5,00	18,40 ± 1,17	44,35 ± 2,81	1,011 ± 0,064
PP20/300 rpm 4F	1,20	1,80 ± 0,37	4,34 ± 0,90	2,480 ± 0,516
	2,16	3,40 ± 0,51	8,20 ± 1,23	2,363 ± 0,354
	3,80	10,80 ± 0,66	26,03 ± 1,60	1,309 ± 0,080
	5,00	16,60 ± 1,08	40,01 ± 2,60	1,121 ± 0,073
PP30/200 rpm 4F	1,20	2,00 ± 0,32	4,70 ± 0,74	2,288 ± 0,362
	2,16	3,80 ± 0,37	8,94 ± 0,88	2,167 ± 0,213
	3,80	11,60 ± 0,24	27,28 ± 0,58	1,249 ± 0,026
	5,00	17,60 ± 1,50	41,39 ± 3,54	1,083 ± 0,093

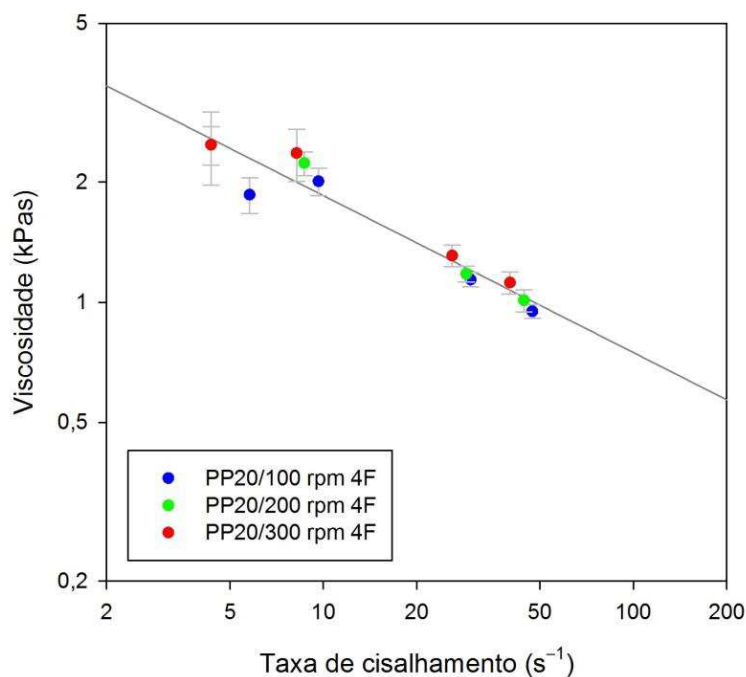


Figura 44 – Reograma: compósitos de PP com 20% de pó de madeira processados a diferentes velocidades de rotação das roscas.

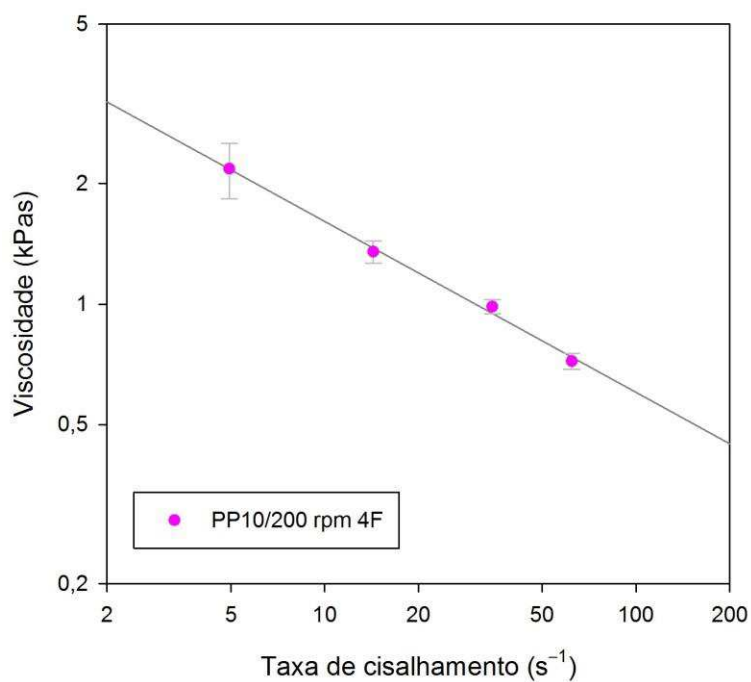


Figura 45 – Reograma: compósitos de PP com 10% de pó de madeira processados a 200 rpm.

Observa-se nas figuras que a velocidade de rotação das roscas não afetou significativamente a viscosidade do material processado, mas o teor de carga sim.

Além disso, verificou-se que o comportamento reológico tanto no polímero puro quanto nos compósitos pode ser representado pela lei da potência, Equação 28:

$$\eta_a = m\dot{\gamma}_a^{n-1} \quad (28)$$

onde n é o chamado índice de pseudoplasticidade (ou “índice da lei da potência”), $0 < n < 1$, e m é a consistência do fundido (unidades: kPasn). A Tabela 22 lista os parâmetros da lei da potência para as composições estudadas, obtidos pela regressão dos dados da Tabela 21 com uma expressão linearizada. As incertezas são bastante elevadas (8% na consistência, 5% no índice), mas os valores são utilizáveis na prática. O plastômetro de extrusão pode ser de utilidade para caracterização reológica preliminar da matriz e dos compósitos na ausência de instrumental mais apropriado (reômetro).

Tabela 22 – Parâmetros da lei da potência para as composições estudadas (viscosidade aparente).

Composição	m	n
PP	$3,7 \pm 0,5$	$0,55 \pm 0,03$
PP10	$4,3 \pm 0,3$	$0,57 \pm 0,02$
PP20	$4,6 \pm 0,4$	$0,61 \pm 0,03$

O tratamento de dados desenvolvido sofre de uma contradição: a taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente foram estimadas assumindo comportamento newtoniano do fundido. Mas foram utilizadas para revelar o comportamento não newtoniano (pseudoplástico) do fundido.

Em muitos casos é possível corrigir os valores “aparentes” levando em consideração a pseudoplasticidade do fundido. O método mais comum, de validade geral, é conhecido como “Correção de Rabinowitch” (Dealy e Wissbrun, 1990; Carreau et al, 1997). Um procedimento mais simples é aplicável para fluidos cujo comportamento reológico é regido pela lei da potência (como é o presente caso). Pode-se provar que a “verdadeira” taxa de cisalhamento e viscosidade (não newtoniana) no escoamento no capilar está relacionada com os valores “aparentes” de acordo com as Equações 29 e 30 (Canedo, 2010):

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_a \quad (29)$$

$$\eta = \frac{4n}{3n+1} \eta_a \quad (30)$$

A Tabela 23 mostra os valores corrigidos. Observa-se que o índice de pseudoplasticidade não precisa ser ajustado: na lei da potência n é o mesmo avaliado com viscosidades/taxas de cisalhamento aparentes ou corrigidas.

Tabela 23 – Parâmetros da lei da potência para as composições estudadas (viscosidade corrigida).

Composição	m	n
PP	$3,1 \pm 0,4$	$0,55 \pm 0,03$
PP10	$3,6 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,02$
PP20	$3,9 \pm 0,4$	$0,61 \pm 0,03$

Estes valores serão de utilidade para ajustar o programa de simulação

4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

4.3.2.1 PP virgem

A Figura 46 mostra o output do DSC: Três eventos principais de mudança de fase são identificados: fusão durante o primeiro aquecimento (evento F1), cristalização a partir do fundido durante o resfriamento (evento C1), e fusão durante o reaquecimento (evento F2). Além disso, picos menores, correspondentes à cristalização (C1a) e fusão (F2b) são observados. O pico menor corresponde a uma impureza ou componente menor cristalizável da amostra. Neste trabalho assumimos que seja um resíduo de HDPE já que o PP utilizado é heterofásico. Para o pico maior (PP) foi utilizado o valor $\Delta H_m^\circ = 207$ J/g e, para o pico menor (PE), $\Delta H_m^\circ = 293$ J/g (Ehrenstein et al, 2004; van Krevelen, 2009).

A Figura 47 ilustra o detalhe do evento de cristalização a partir do fundido (C1) e a Figura 48 a conversão (fração cristalizada ou cristalinidade relativa) x e sua

taxa de variação c como funções da temperatura, obtidas integrando o pico do evento.

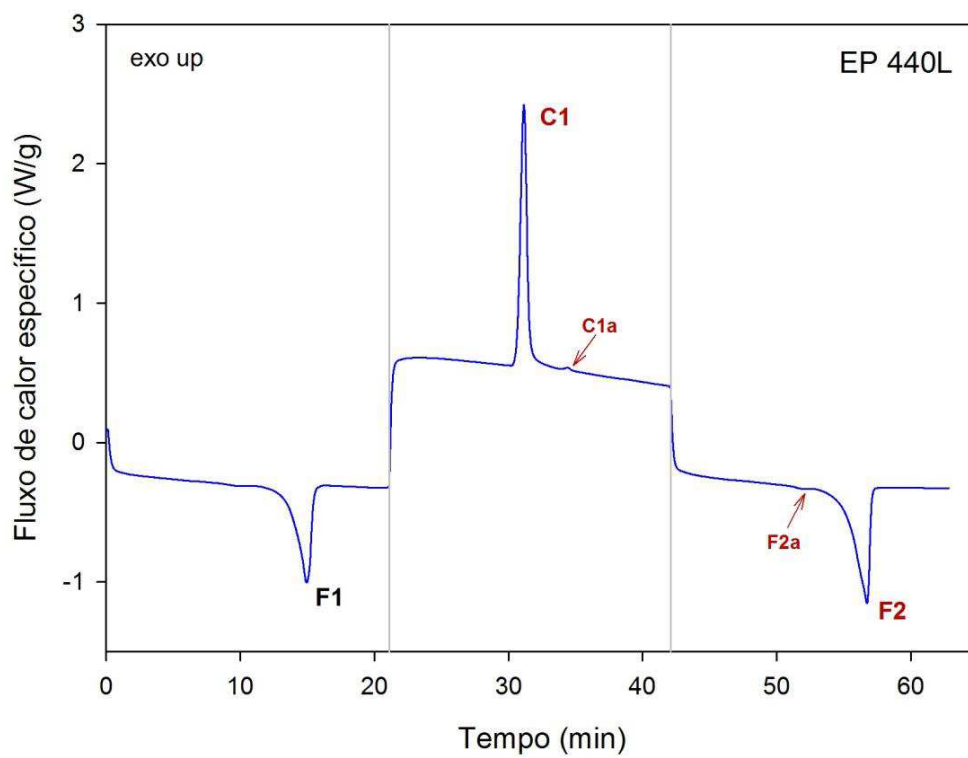


Figura 46 – Fluxo de calor específico como função do tempo para o PP heterofásico.

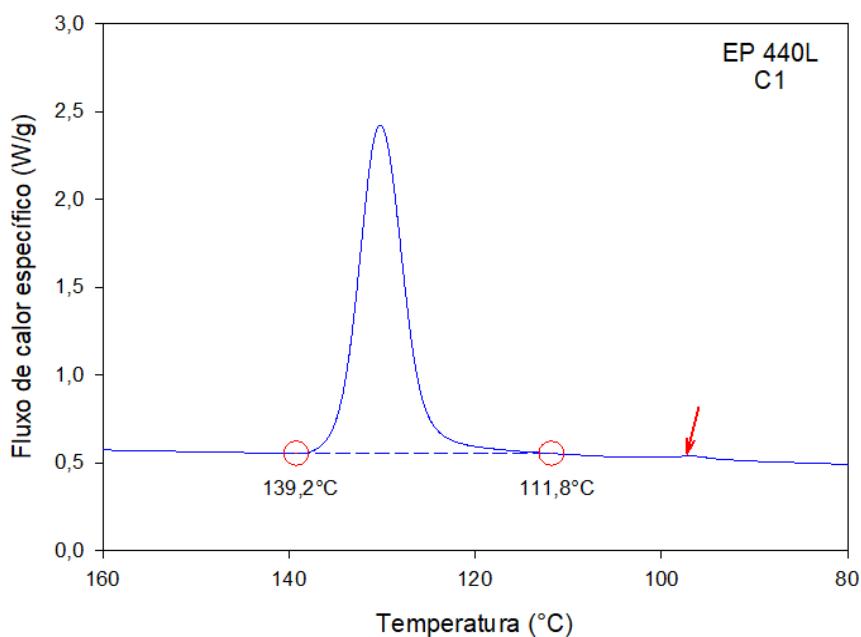


Figura 47 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o PP heterofásico. A seta vermelha indica o pico menor.

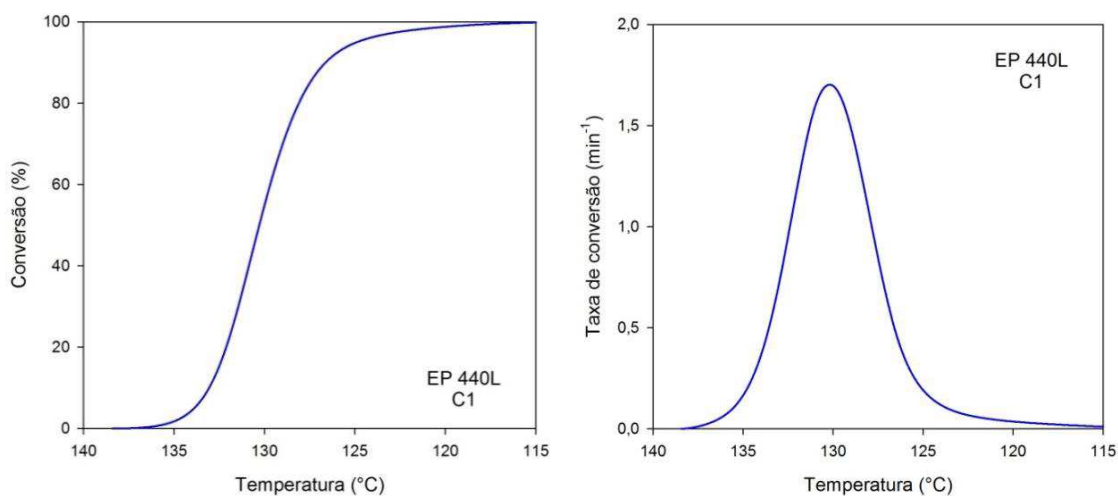


Figura 48 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) como funções da temperatura para o PP heterofásico.

Observa-se um pico simples bastante simétrico. A Figura 49 mostra um gráfico ampliado do pico menor de cristalização.

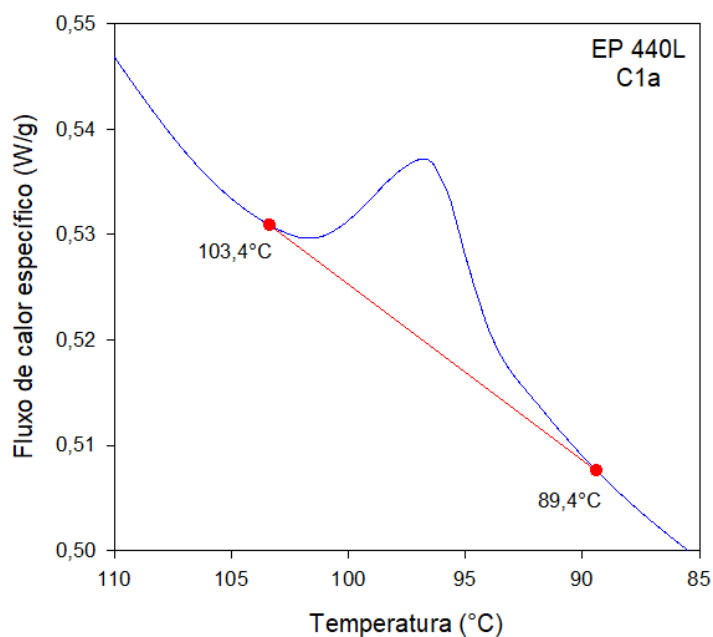


Figura 49 – Fluxo de calor específico como função da temperatura para o pico menor de cristalização (evento C1a) – gráfico ampliado.

A Figura 50 ilustra o detalhe do evento de fusão durante o reaquecimento (F2) e a Figura 51 a conversão (fração fundida) x e sua taxa de variação c como funções da temperatura, obtidas integrando o pico do evento.

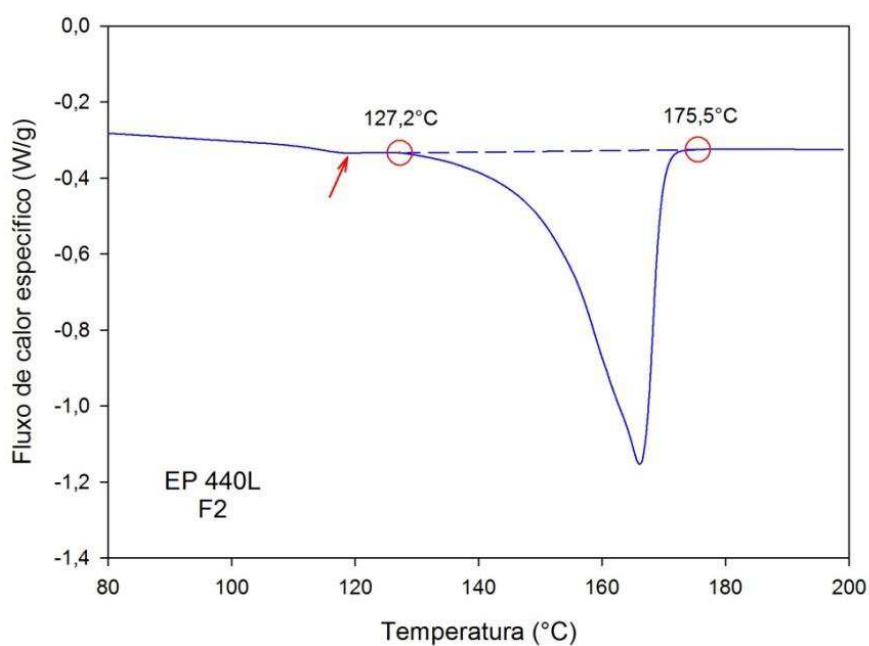


Figura 50 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de fusão durante o reaquecimento para o PP heterofásico. A seta vermelha indica o pico menor.

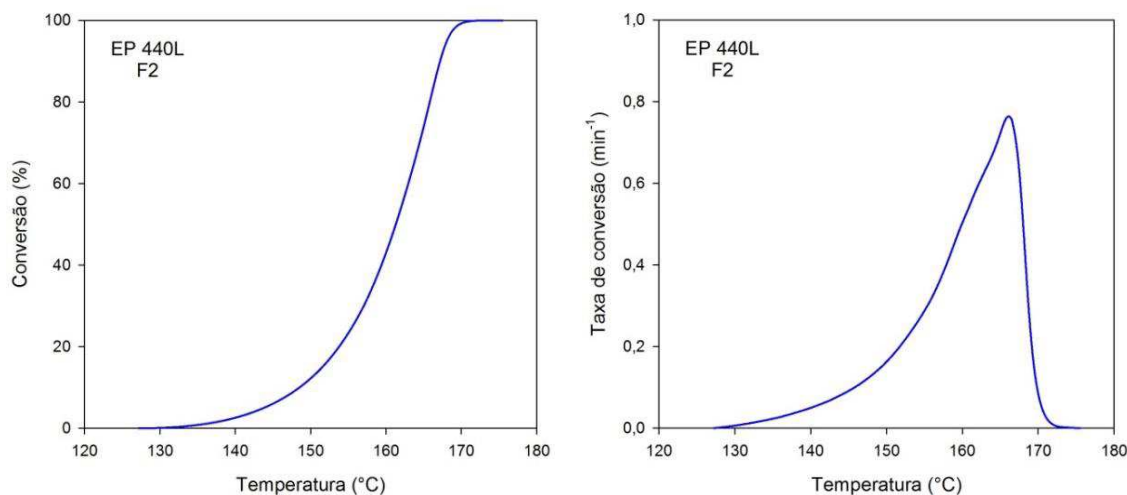


Figura 51 – Fração fundida (esquerda) e taxa de fusão (direita) como funções da temperatura para o PP heterofásico.

Observa-se um pico complexo e assimétrico. A Figura 52 mostra um gráfico ampliado do pico menor de fusão.

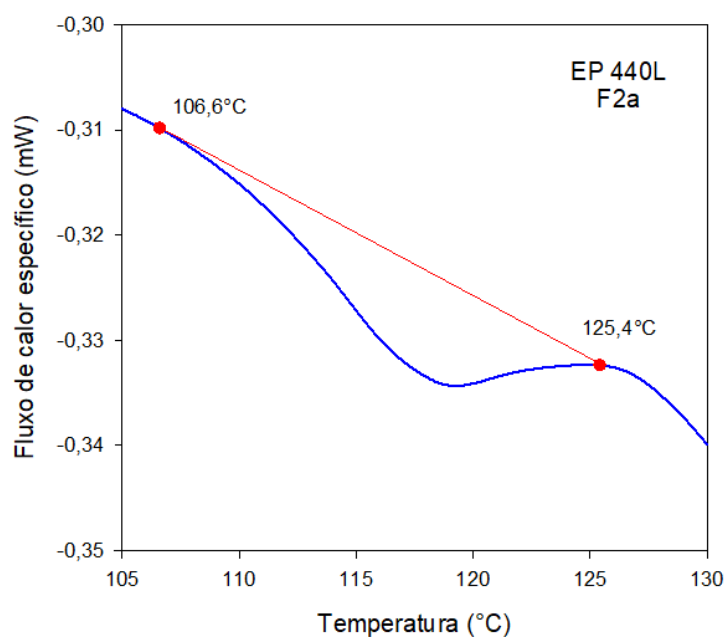


Figura 52 – Fluxo de calor específico como função da temperatura para o pico menor de fusão (evento F2a) – gráfico ampliado.

A Tabela 24 coleta alguns parâmetros de cristalização de fusão para o PP virgem.

Tabela 24 – Parâmetros de cristalização de fusão PP virgem.

Evento	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_p	C_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔH	ΔX_c
		(°C)			(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
C1	137,1	130,2	114,4	130,2	1,703	0,74	65,9	31,8
C1a	102,9	96,8	90,0	96,5	1,916	0,61	0,55	0,19
F2	130,3	161,3	171,7	166,1	0,763	3,11	64,9	31,3
F2a	110,1	117,8	125,0	118,3	1,226	0,77	0,47	0,16

4.3.2.2 PP e compósitos PP/pó de madeira processados

A Figura 53 mostra o output do DSC. Em cada caso, três eventos de mudança de fase são identificados: fusão durante o aquecimento (F1), cristalização a partir do fundido durante o resfriamento (C1), e fusão durante o reaquecimento (F2). Os mesmos picos menores que foram identificados nos termogramas de PP virgem foram observados no DSC do material processado.

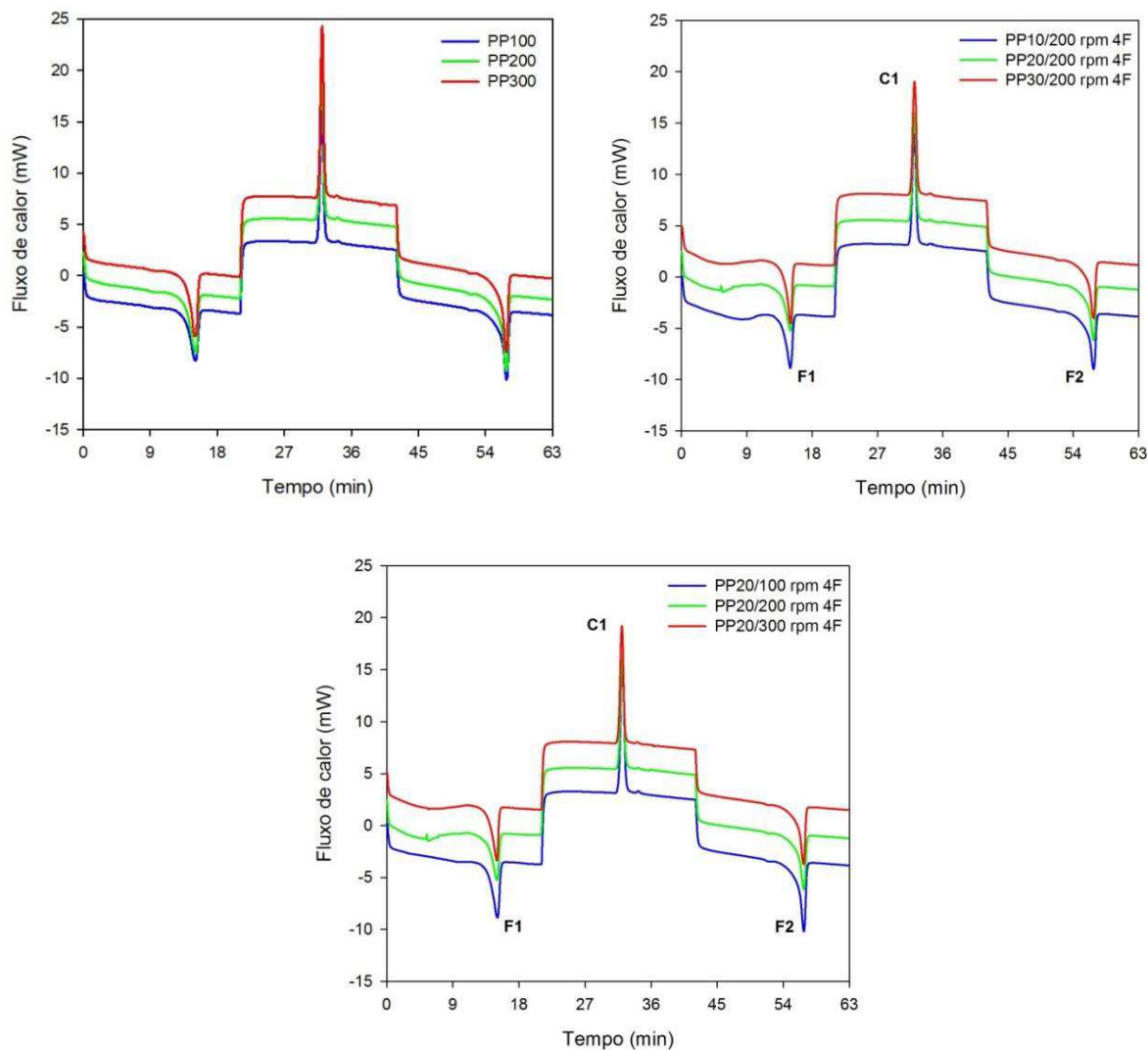


Figura 53 – Fluxo de calor como função do tempo para o material processado.

A Figura 54 mostra o detalhe do evento de cristalização a partir do fundido (C1). O pico de cristalização foi integrado e os resultados analisados de acordo com o procedimento descrito na metodologia. A conversão ou cristalinidade relativa durante o evento, $x = x(T)$, é representada na Figura 55 e a taxa de cristalização, $c = c(T)$, na Figura 56. Parâmetros de cristalização na Tabela 25.

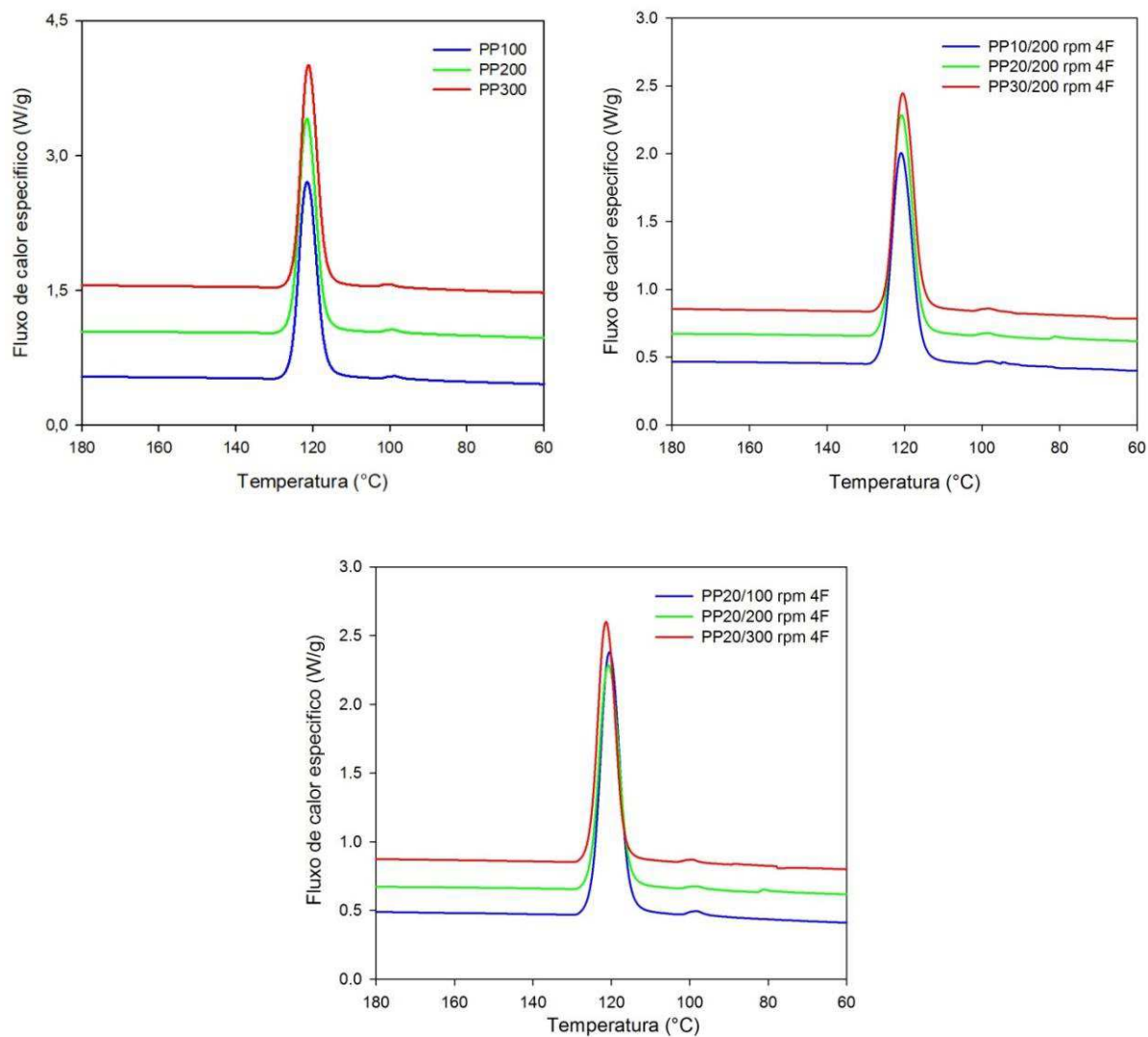


Figura 54 – Fluxo de calor específico como função da temperatura no evento de cristalização a partir do fundido (C1) para os três grupos de testes.

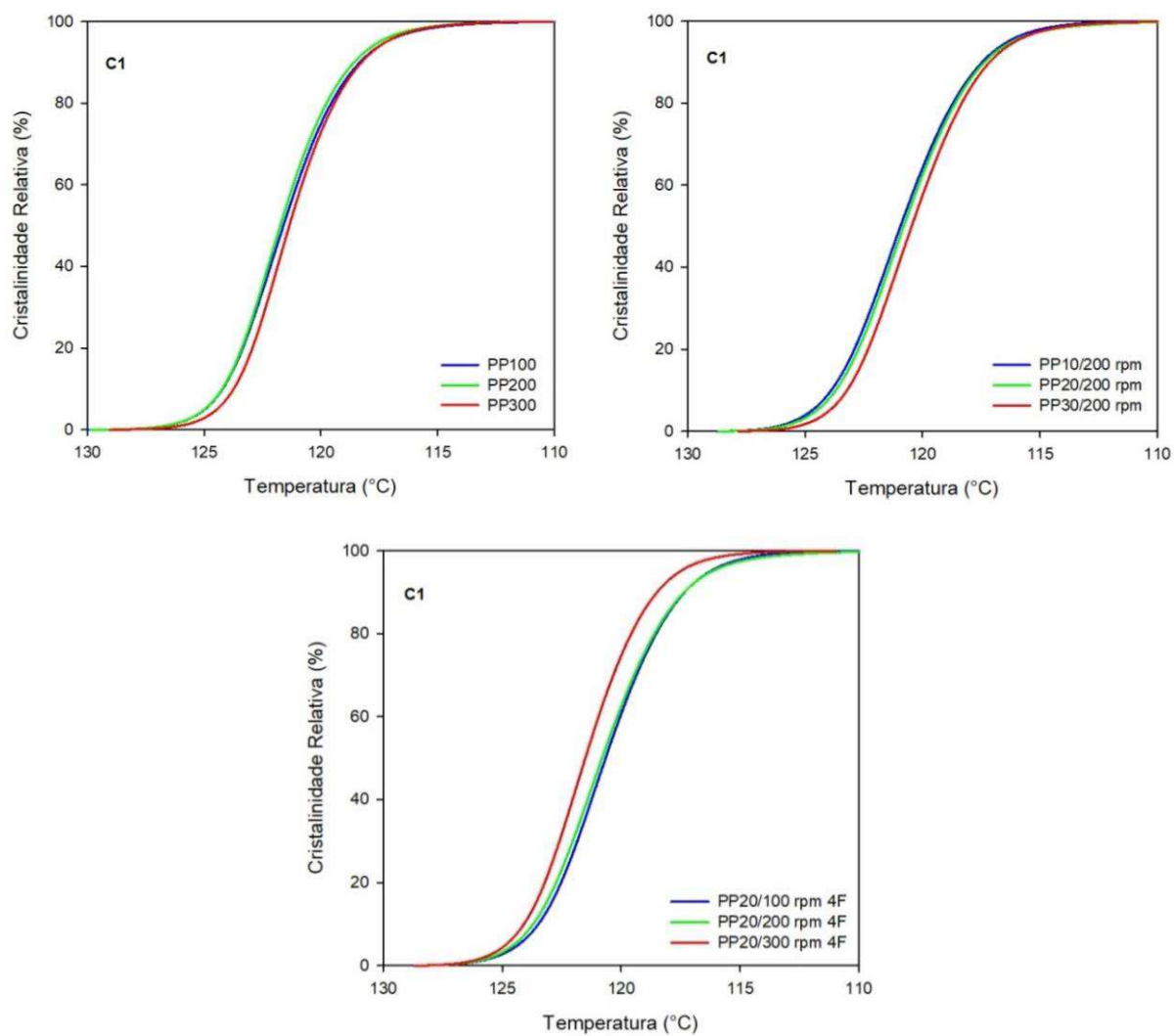


Figura 55 – Cristalinidade relativa como função da temperatura para os três grupos de testes.

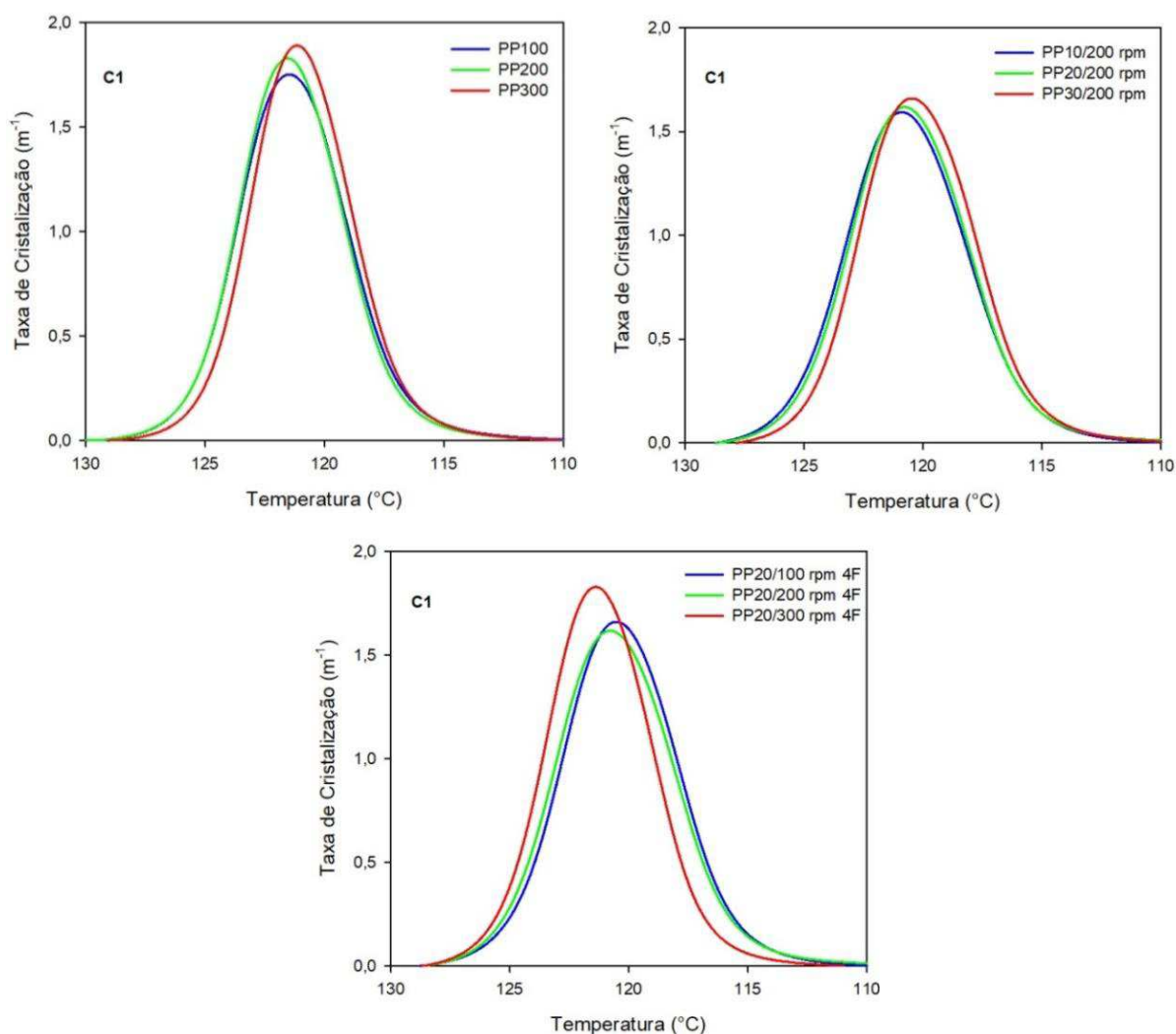


Figura 56 – Taxa de cristalização como função da temperatura para os três grupos.

O pico de cristalização se apresenta perfeitamente simétrico. A principal característica dos resultados obtidos é a independência da temperatura e taxa de cristalização da presença e teor de carga, assim como das condições de processamento – representadas pela velocidade de rotação das roscas. A temperatura pico de cristalização é de $T_p = 121,0 \pm 0,4$ °C e a taxa máxima é $1,7 \pm 0,1$ min⁻¹. Já a cristalinidade apresenta moderada variação com o teor de carga e processamento, observando-se valores entre 31,2% e 41,4% (média: 37%).

Tabela 25 – Parâmetros de cristalização.

Amostra	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_p (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH (J/g)	ΔX_c (%)
PP (virgem)	C1	137,1	130,2	114,4	130,2	1,703	0,74	65,9	31,8
PP100	C1	128,3	121,6	111,2	121,5	1,752	0,73	74,7	36,1
PP200	C1	128,3	121,7	111,9	121,6	1,830	0,73	77,7	37,6
PP300	C1	127,6	121,4	111,9	121,2	1,891	0,70	78,1	37,7
PP10/200	C1	127,8	120,9	111,5	120,9	1,594	0,73	64,5	31,2
PP20/200	C1	127,6	120,8	108,7	120,8	1,618	0,73	75,2	36,3
PP30/200	C1	126,9	120,5	110,5	120,5	1,660	0,69	82,4	39,8
PP20/100	C1	127,6	120,6	111,5	120,5	1,662	0,76	85,6	41,4
PP20/200	C1	127,6	120,8	108,7	120,8	1,618	0,73	75,2	36,3
PP20/300	C1	127,8	121,5	112,7	121,4	1,830	0,67	71,2	34,4

Verifica-se na Tabela 25 a independência da temperatura pico de cristalização – e em menor grau, da taxa – de cristalização com o teor de carga e as condições de processamento. A Figura 57 mostra graficamente as dependências da temperatura pico de cristalização e da cristalinidade desenvolvida durante o resfriamento.

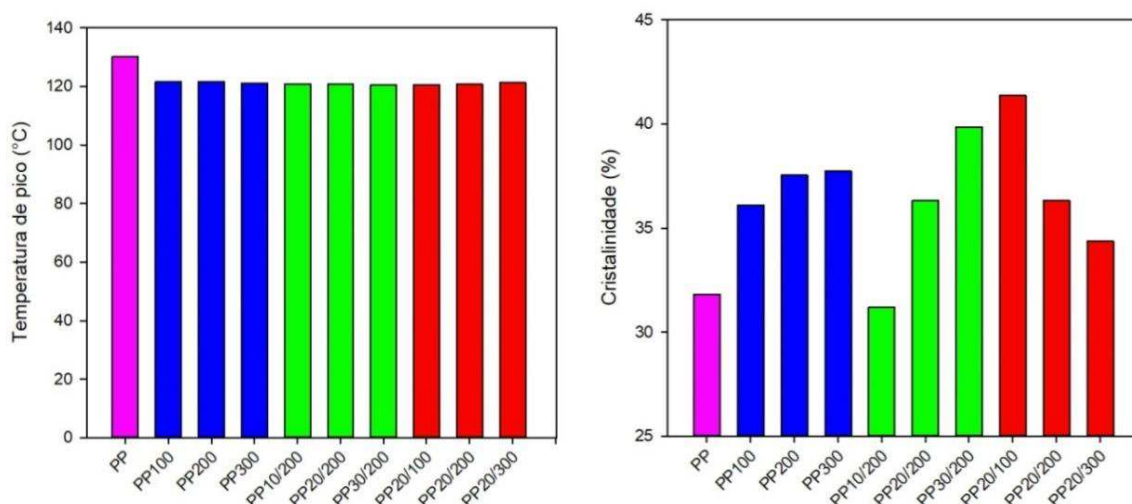


Figura 57 – Temperatura pico de cristalização e cristalinidade em função das condições de processamento e composição para os sistemas investigados.

Em relação à cristalinidade, observa-se um discreto acréscimo (2%) com a velocidade de rotação das roscas para o caso da matriz pura processada e um moderado decréscimo (7%) para o caso do compósito com 20% de pó de madeira. No entanto, o aumento do teor de carga afeta significativamente a cristalinidade, que varia de 64% para 82% (18%) com o aumento do conteúdo de pó de madeira de 10% para 20%, quando o compósito é processado a 200 rpm.

Durante o processamento do PP, o aumento do RPM causa um aumento do atrito viscoso, da energia mecânica dissipada e da temperatura, o que pode degradar parcialmente a resina, diminuindo a massa molar média e encurtando as cadeias, o que pode favorecer a cristalização. Porém, na extrusora de dupla rosca, o aumento do RPM resulta na diminuição do volume preenchido e do tempo de residência na câmara de processamento. Como o processo de degradação incipiente (uma reação química) depende tanto da temperatura quanto do tempo de exposição, o aumento do RPM pode conduzir tanto ao aumento quanto à diminuição da cristalinidade. Que o comportamento macroscópico observável seja aumento ou diminuição, depende do balanço entre os dois efeitos opostos.

Os mesmos fatores (temperatura versus tempo) afetam o comportamento do compósito fundido. A presença de carga aumenta a viscosidade do fundido e, portanto, aumenta a temperatura e diminui o tempo de exposição em comparação com a matriz pura, afetando o balanço entre os dois fatores. Além disso, o aumento de RPM pode incrementar a fragmentação das partículas do enchimento (dispersão) com o conseqüente aumento do número de partículas e da área superficial da carga. Isto pode afetar diretamente a cristalização, seja aumentando a mesma (maior efeito nucleante, que promove a cristalização) ou diminuindo a cristalinidade (maior interferência no crescimento dos cristais, que dificulta a cristalização). Novamente, qual efeito predomina depende do balanço entre os mesmos.

Estes processos microscópicos (e possivelmente muitos outros) ocorrem simultaneamente, o efeito macroscópico dependente da interação entre os mesmos. As considerações expostas ilustram possibilidades, não explicam o que acontece, nem resolvem o paradoxo. Apenas o estudo detalhado – experimental e/ou teórico – dos processos microscópicos, com as ferramentas adequadas, poderia explicar cientificamente os resultados obtidos.

4.3.3 Propriedades mecânicas

Três grupos de amostras, provenientes de diferentes testes foram confeccionados:

- PP puro processado a 200 rpm.
- Compósitos PP com 20% pó de madeira processado a 100, 200 e 300 rpm.
- Compósitos PP com 10, 20 e 30% pó de madeira processados a 200 rpm.

4.3.3.1 Ensaio de tração

O instrumento mede a força F necessária para alongar o corpo de prova em função do tempo t , em taxa de deslocamento dL/dt constante. A tensão τ e a deformação ε são avaliadas com base nas dimensões iniciais da zona estreita do corpo de prova: comprimento L_0 , largura W_0 e espessura H_0 :

$$\tau = \frac{F}{W_0 H_0}$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$
(31)

onde L é o comprimento da zona estreita a tempo t . Análise das curvas de tensão versus deformação permite extrair alguns parâmetros característicos, como o módulo elástico em tração (ou módulo de Young) E (a inclinação inicial da curva τ vs ε), a tensão máxima (ou resistência a tração) τ_{max} e a deformação máxima (ou alongamento na ruptura) ε_{max} , geralmente avaliados pelo software do instrumento seguindo procedimentos padronizados que dependem – em certa medida – da classe do material testado. A Equação (31) revela o caráter convencional dos parâmetros característicos: τ não corresponde à tensão extensional imposta no material num tempo t e ε não corresponde à deformação extensional sofrida em consequência. Por esse motivo, os parâmetros característicos (E , τ_{max} , ε_{max} , etc.) deveriam ser utilizados apenas na especificação e controle de qualidade dos materiais testados (Chastain, 1975; Progelhof e Throne, 1993).

Isto não impede que o teste de tração seja amplamente utilizado em engenharia de polímeros para estimar o desempenho mecânico de plásticos, elastômeros e compósitos de matriz polimérica em condições “estáticas”. O módulo elástico é associado à rigidez do material, e a combinação de tensão e deformação máximas à ductilidade do material em questão.

A Figura 58 apresenta o módulo em tração nos dois grupos de testes. Pode-se notar que a composição influencia de forma crescente e sutil os resultados. Já a velocidade de rotação das roscas não afetou significativamente os resultados.

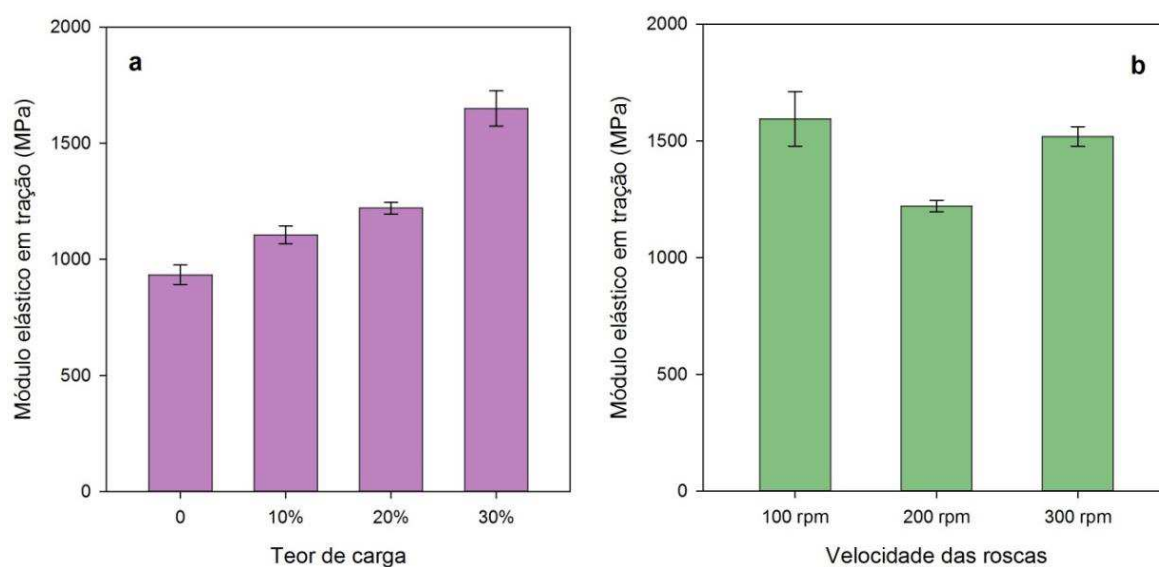


Figura 58 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no módulo elástico em tração.

A Figura 59 ilustra a resistência à tração nos dois grupos. Considerando as margens de erro, nem a composição nem a velocidade de rotação influenciaram significativamente a resistência dos compósitos.

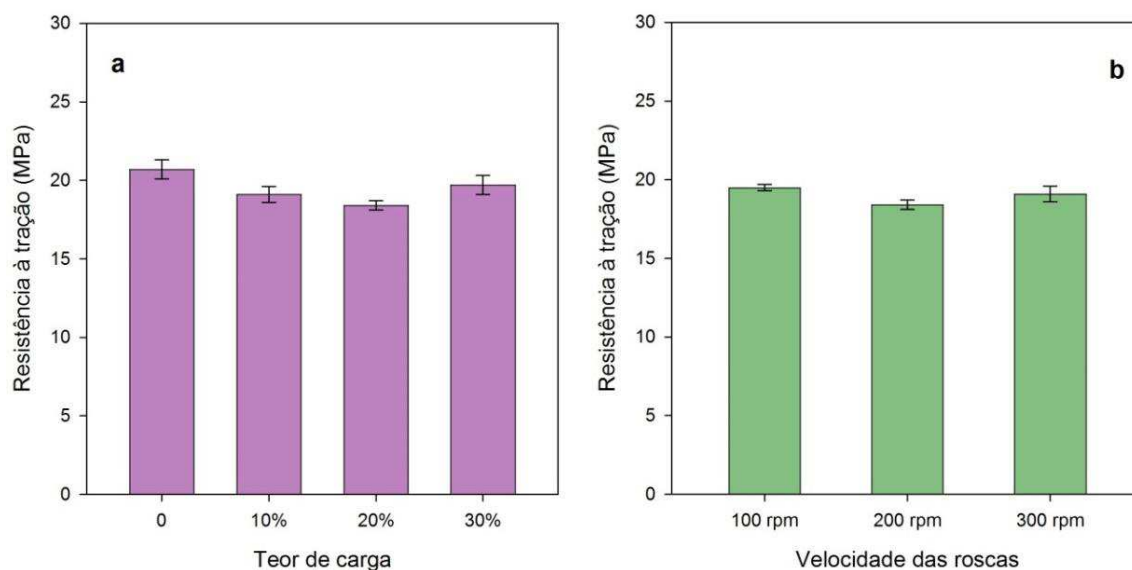


Figura 59 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência à tração.

A Figura 60 mostra a alongação na ruptura das amostras testadas. Pode-se ver que a velocidade de rotação não interferiu significativamente nos resultados obtidos. Já no efeito da composição sobre a máxima deformação observa-se um resultado interessante: na composição com 10% de carga houve um aumento significativo no alongamento. Os resultados numéricos estão expostos na Tabela 26.

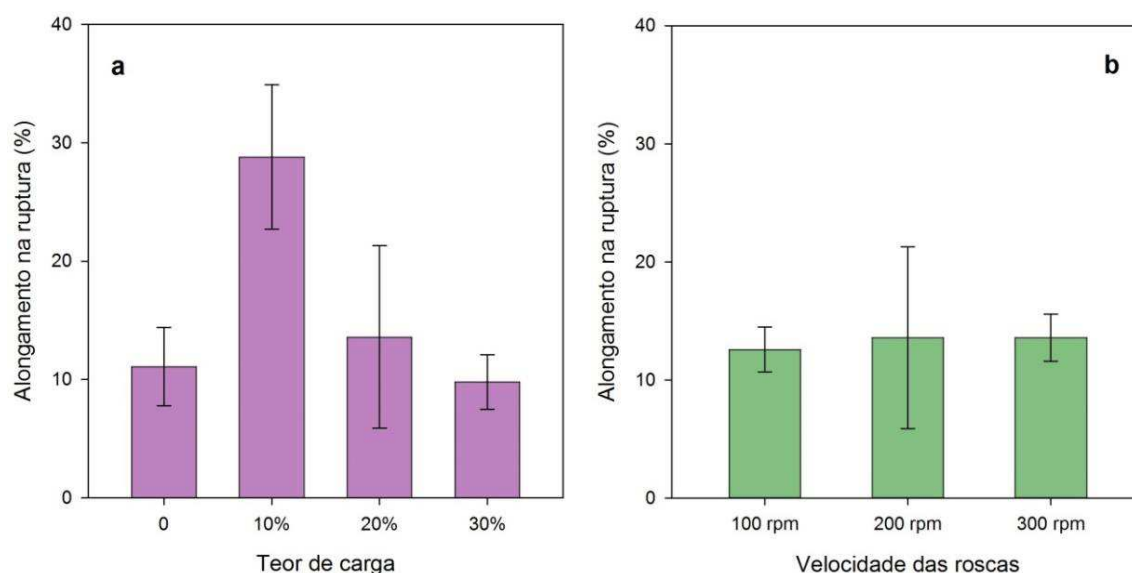


Figura 60 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no alongamento na ruptura.

Tabela 26 – Resultados do ensaio de tração.

Amostra		Módulo elástico (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP	200 rpm	934 ± 42	20.7 ± 0.6	10.5 ± 3.5	1.9 ± 1.1	20.4 ± 0.8	11.1 ± 3.3
PP/10%M	200 rpm	1106 ± 38	19.1 ± 0.5	11.1 ± 0.5	1.7 ± 0.0	13.1 ± 1.5	28.8 ± 6.1
PP/20%M	100 rpm	1595 ± 117	19.5 ± 0.2	13.6 ± 0.4	1.5 ± 0.1	15.6 ± 0.9	12.6 ± 1.9
PP/20%M	200 rpm	1221 ± 25	18.4 ± 0.3	13.3 ± 0.3	1.6 ± 0.1	11.6 ± 6.2	13.6 ± 7.7
PP/20%M	300 rpm	1519 ± 42	19.1 ± 0.5	13.6 ± 0.5	1.5 ± 0.0	14.8 ± 1.0	13.6 ± 2.0
PP/30%M	200 rpm	1650 ± 76	19.7 ± 0.6	13.6 ± 0.5	1.4 ± 0.0	14.5 ± 1.0	9.8 ± 2.3

4.3.3.2 Ensaio em flexão

A interpretação dos resultados (e suas limitações) no teste em flexão é a mesma que para o teste em tração, sem que existam razões técnicas para preferir um ou outro. Porém, o ensaio de flexão é universalmente utilizado na especificação de polipropileno e seus compósitos (Tripathi, 2002; Karian, 2003; Pasquini, 2005), devido a sua maior reprodutibilidade, particularmente no caso do módulo elástico.

A Figura 61 mostra o módulo de flexão para os dois grupos de amostras testadas. Tal como observado no teste em tração, a concentração de carga incrementa de forma progressiva o módulo do material, mas a velocidade de rotação das roscas praticamente não influenciou o módulo dos compósitos.

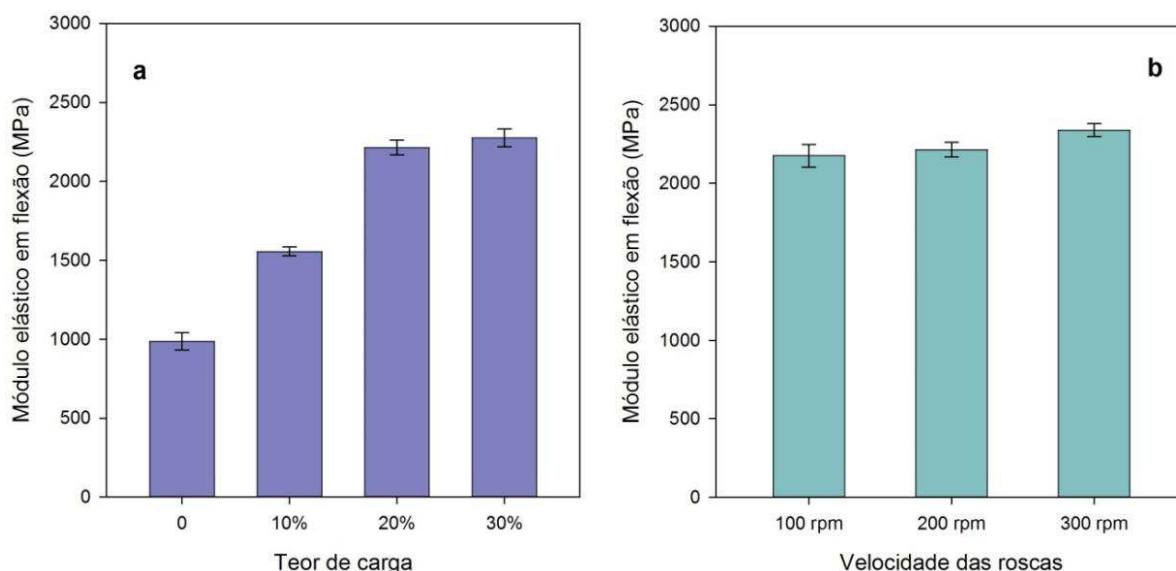


Figura 61 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento no módulo elástico em flexão.

A resistência à flexão, apresentada na Figura 62, teve um comportamento semelhante ao do módulo, com uma crescente influência do teor de carga, porém de forma mais sutil. Este efeito não foi percebido claramente no teste em tração. Novamente, a velocidade de processamento não alterou perceptivelmente a resistência mecânica dos compósitos. Os resultados numéricos são apresentados na Tabela 27.

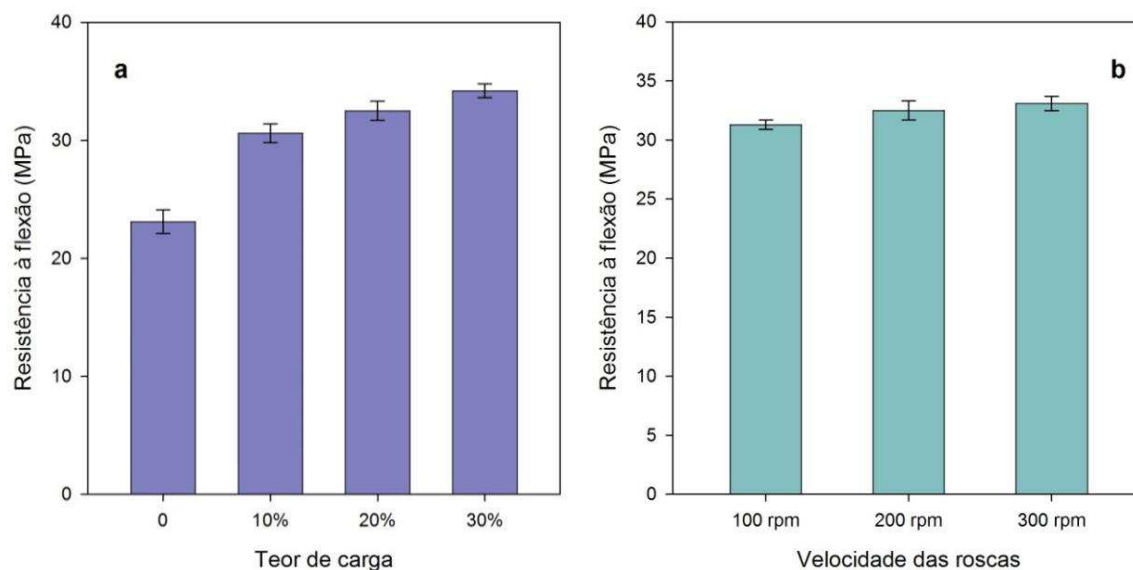


Figura 62 – Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência à flexão.

Tabela 27 – Resultados do ensaio de flexão.

Amostra		Módulo (MPa)	Resistência (MPa)
PP	200 rpm	988 ± 55	23.1 ± 1.0
PP/10%M	200 rpm	1556 ± 29	30.6 ± 0.8
PP/20%M	100 rpm	2176 ± 72	31.3 ± 0.4
PP/20%M	200 rpm	2214 ± 46	32.5 ± 0.8
PP/20%M	300 rpm	2338 ± 41	33.1 ± 0.6
PP/30%M	200 rpm	2276 ± 56	34.2 ± 0.6

4.3.3.3 Ensaio de impacto

O comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de grande importância, haja vista o grande número de aplicações práticas sujeitas à solicitações desta ordem (Progelhof e Throne, 1993; Nielsen e Landel, 1994).

A Figura 63 ilustra a resistência ao impacto nos corpos de prova. Observa-se a discreta tendência decrescente dessa propriedade com o aumento da velocidade de rotação das roscas. O efeito da composição é muito significativo, com o aumento de mais de 300% na resistência ao impacto dos compósitos com 20 e 30% de carga em relação à matriz. A composição com 10% de fibra mostra

resultados bem mais dramáticos, observando-se um aumento de 6,3 vezes em comparação com o PP puro. Possíveis explicações do comportamento peculiar dos compósitos com 10% de pó de madeira (também verificados em outros testes) serão discutidas nas Conclusões deste trabalho. A Tabela 28 coleta os resultados numéricos.

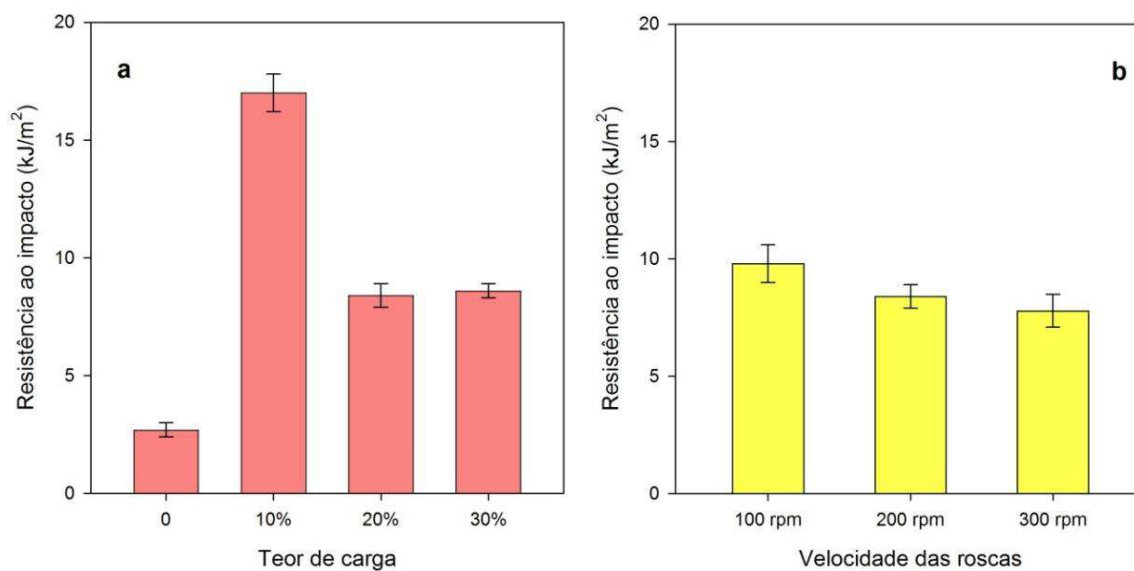


Figura 63 –Efeito do teor de carga e das condições de processamento na resistência ao impacto.

Tabela 28 – Resultados do ensaio de impacto.

Amostra		Resistência (kJ/m²)
PP	200 rpm	2.7 ± 0.3
PP/10%M	200 rpm	17.0 ± 0.8
PP/20%M	100 rpm	9.8 ± 0.8
PP/20%M	200 rpm	8.4 ± 0.5
PP/20%M	300 rpm	7.8 ± 0.7
PP/30%M	200 rpm	8.6 ± 0.3

4.3.4 Microscopia ótica

Filmes dos compósitos PP/pó de madeira com diferentes teores de carga (10%, 20% e 30%) processados na extrusora de dupla rosca a diferentes velocidades de rosca (100 rpm, 200 rpm, 300 rpm) foram observados em microscópio ótico, operando no modo de transmissão, com ampliações de 4× e 10×. Microfotografias foram obtidas; uma seleção de imagens típicas são apresentadas nas Figuras 64 a 67.

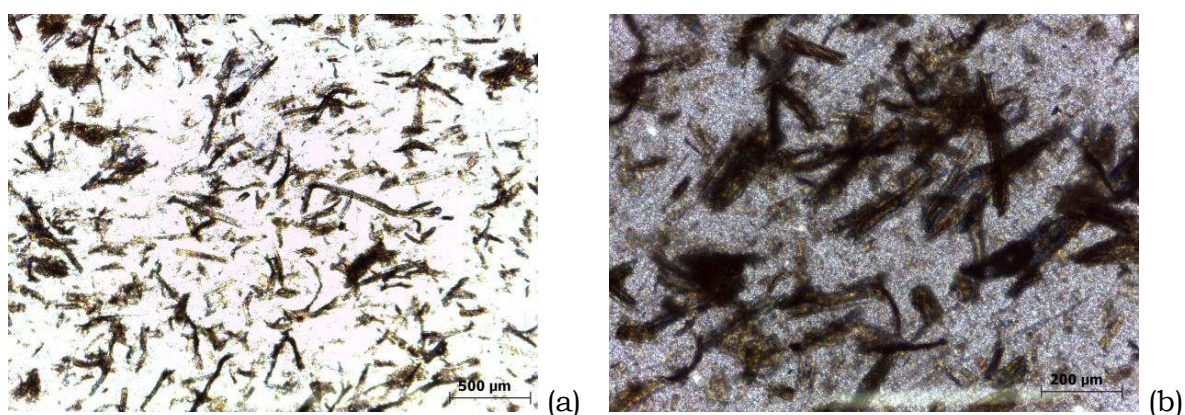


Figura 64 – Micrografias do compósito PP/10% pó de madeira processado a 200 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).

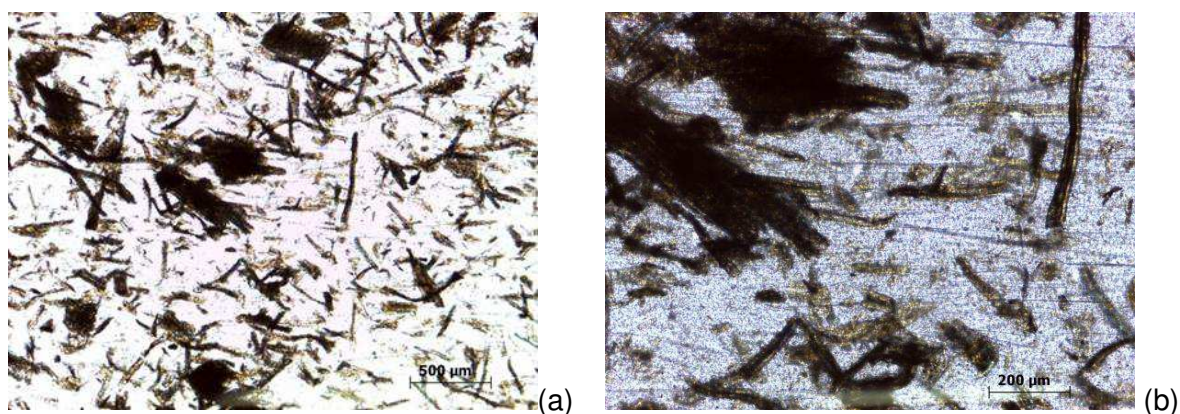


Figura 65 – Micrografias do compósito PP/20% pó de madeira processado a 100 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).

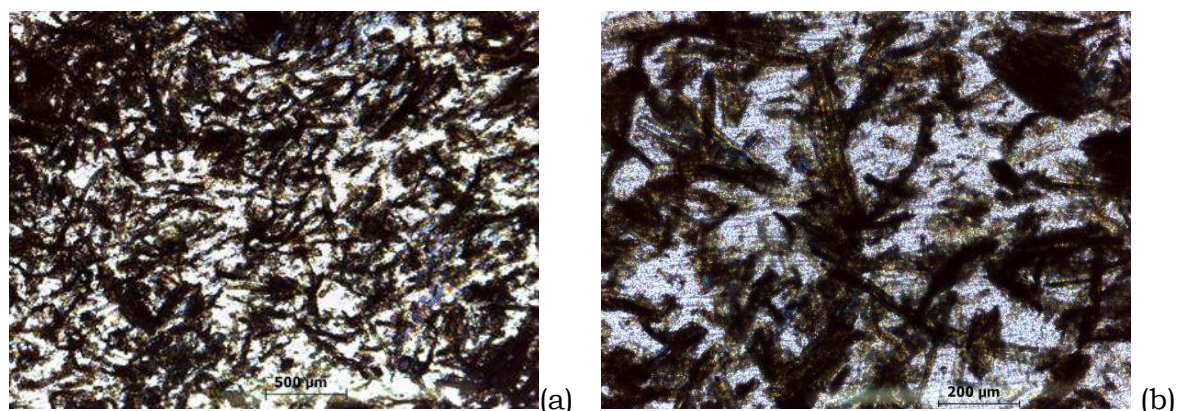


Figura 66– Micrografias do compósito PP/20% pó de madeira processado a 200 rpm; magnificação 4× (a) e 10× (b).

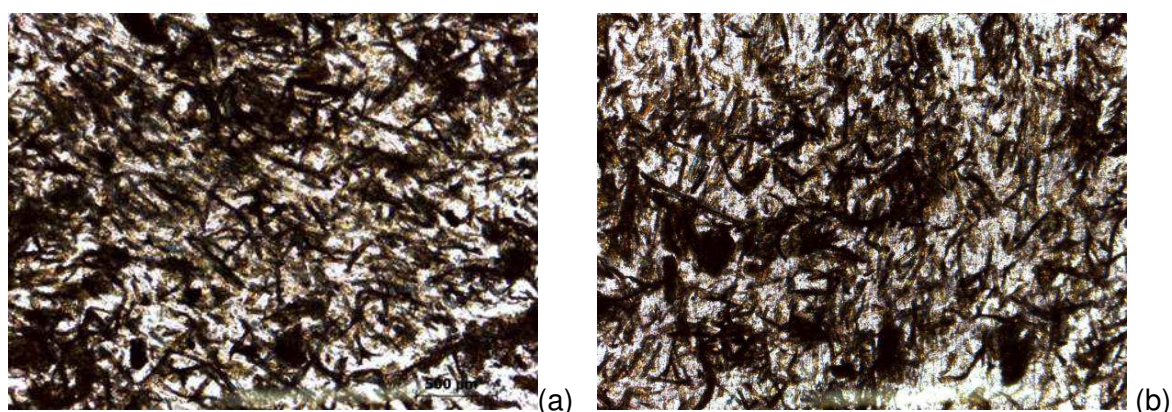


Figura 67 – Micrografias dos compósitos PP/30% pó de madeira processado a 200 rpm (a) e PP/20% pó de madeira processado a 300 rpm (b); magnificação 4×.

Em todos os casos foi possível observar a distribuição relativamente uniforme da fibra na matriz polimérica, a orientação aleatória da fibra, a redução do comprimento médio das partículas e a formação de aglomerados.

Cabe assinalar que, em todos os casos (mesmo para os compósitos com 10% de carga), trata-se de suspensões concentradas com significativa interferência partícula-partícula na livre mobilidade de carga (Clift et al, 1978). Porém, nos compósitos com 10% de carga (Figura 64) observa-se um espaçamento que sugere uma maior mobilidade da matriz polimérica. Nos compósitos com maior teor de carga (Figuras 65-67), observa-se a formação de uma trama que deve dificultar muito significativamente a mobilidade, tanto das cadeias poliméricas da matriz quanto das fibras.

Verifica-se a formação de aglomerados em todas as concentrações e condições de processamento, maiores e mais numerosos nos compósitos mais

concentrados ou processados em condições mais severas (maiores velocidades de rotação das roscas). Porém, significativa aglomeração é observável ainda no compósito com 10% de carga (Figura 64b) e no compósito com 20% de carga processado a 100 rpm (Figura 65b).

A Figura 68 ilustra claramente as tendências descritas.

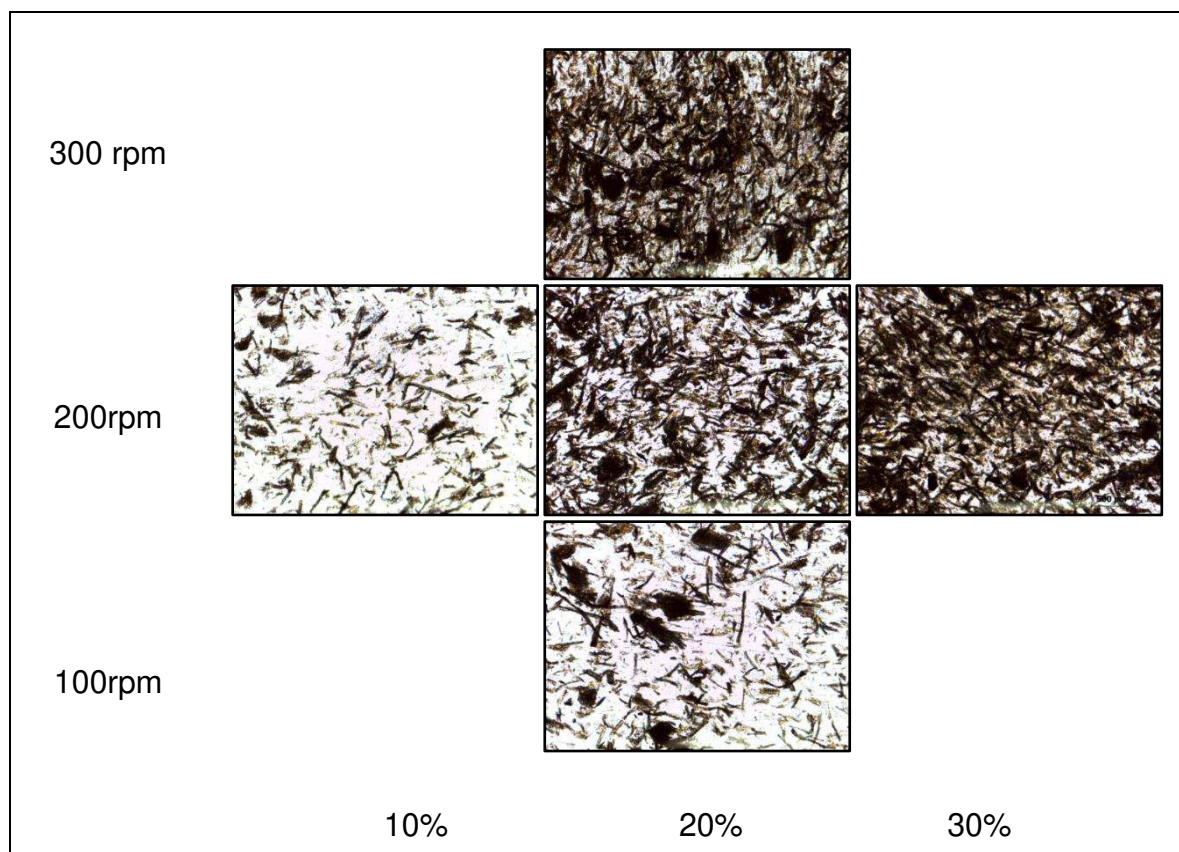


Figura 68 – Micrografias (4x) dos cinco compósitos estudados.

4.4 Reometria de torque

Amostras de PP e dos compósitos PP/pó de madeira (10%, 20% e 30%) foram processadas no misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller operado à velocidade nominal de 60 rpm por 15 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante de 190°C. O fator de preenchimento, avaliado à temperatura ambiente foi de 70%. A densidade estimada de acordo com a Eq.(27); a massa utilizada nos testes é apresentada na Tabela 29, junto com as condições operacionais dos testes. A Figura 69 mostra o torque e a temperatura em função do tempo para todos os testes realizados.

Tabela 29 – Identificação das amostras.

ID	Código	N (rpm)	T_0 (°C)	m (g)	ρ (g/cm ³)
001	PP	60	190	194,0	0,895
002	PP10	60	190	189,5	0,870
003	PP20	60	190	185,3	0,854
004	PP30	60	190	181,0	0,834

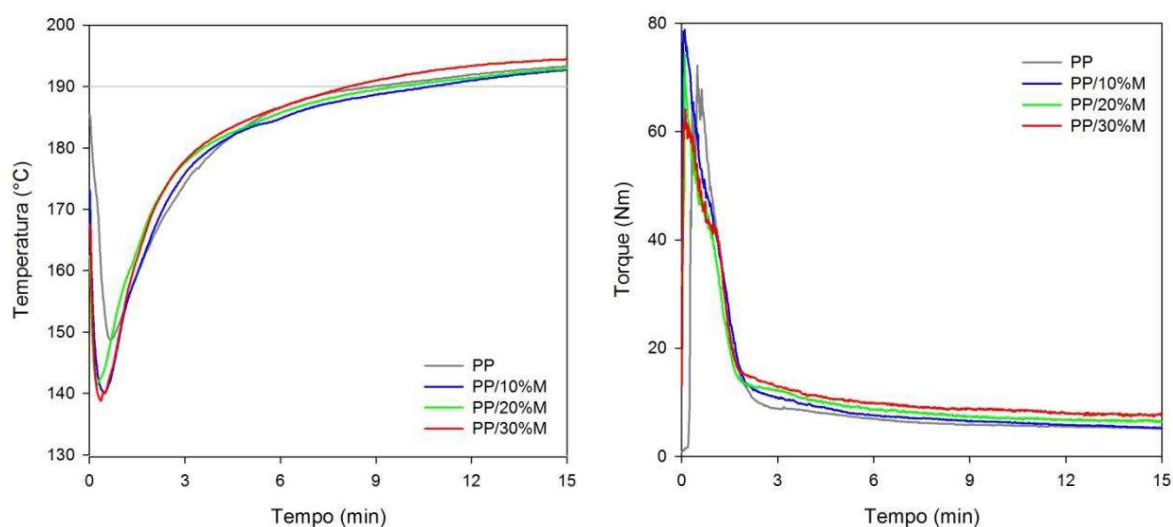


Figura 69 – Gráficos globais da temperatura e do torque de todas as composições analisadas.

O torque ajustado Z^* à temperatura de referência $T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$ foi avaliado nos últimos 5 minutos de processamento (10 a 15 min) de acordo com a Eq.(15), utilizando o coeficiente de temperatura da viscosidade $\beta = n\beta_0 = 0,012^\circ\text{C}^{-1}$ (Rauwendaal, 2014). A Figura 70 apresenta a evolução do torque ajustado (diretamente proporcional à viscosidade do fundido).

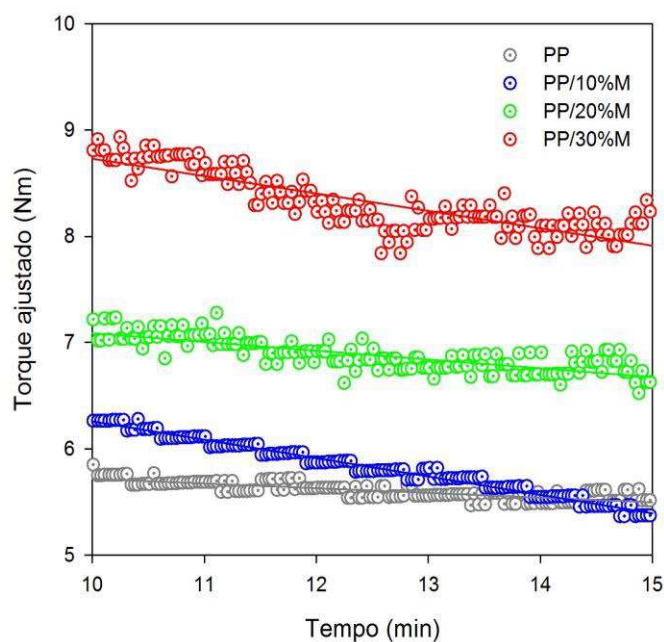


Figura 70 – Torque ajustado nos minutos finais do processamento.

A Figura 70 mostra claramente o aumento do torque ajustado ao final do processamento com o teor de carga e a diminuição no tempo, praticamente linear. A taxa de variação aumenta com o conteúdo de pó de madeira, para teores de carga de 0, 20 e 30%. Porém, a amostra com 10% de carga teve uma queda mais acentuada, chegando no final do processamento ($t > 14$ min) inclusive a apresentar menores valores do que a resina pura.

Com o intuito de quantificar esses efeitos definem-se a taxa de variação relativa do torque ajustado (isto é, da viscosidade) R_Z , equação (20), e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal R_M , equação (24). Esta última estimada utilizando o índice de pseudoplasticidade $n = 0,6$ determinado na seção 4.3.1. Tanto R_Z quanto R_M são medidas da taxa de degradação incipiente durante o processamento do fundido.

A Tabela 30 apresenta os valores estimados de alguns parâmetros no estágio final de processamento que podem ser obtidos por reometria de torque, incluindo a temperatura e torque ajustado médios, e as taxas de degradação durante o processamento. A Figura 71 apresenta graficamente dois desses parâmetros.

Tabela 30 – Parâmetros do processamento terminal no misturador interno.

Código	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	dZ^*/dt (Nm/min)	$-R_z$ (% por minuto de processamento)	$-R_M$
PP	192,1 ± 0,8	5,61 ± 0,08	-0,046 ± 0,002	0,82 ± 0,05	0,26 ± 0,02
PP10	191,2 ± 0,9	5,83 ± 0,25	-0,174 ± 0,002	2,98 ± 0,16	0,96 ± 0,05
PP20	191,7 ± 0,8	6,87 ± 0,15	-0,080 ± 0,004	1,16 ± 0,08	0,38 ± 0,03
PP30	193,5 ± 0,7	8,32 ± 0,28	-0,166 ± 0,006	2,00 ± 0,14	0,64 ± 0,04

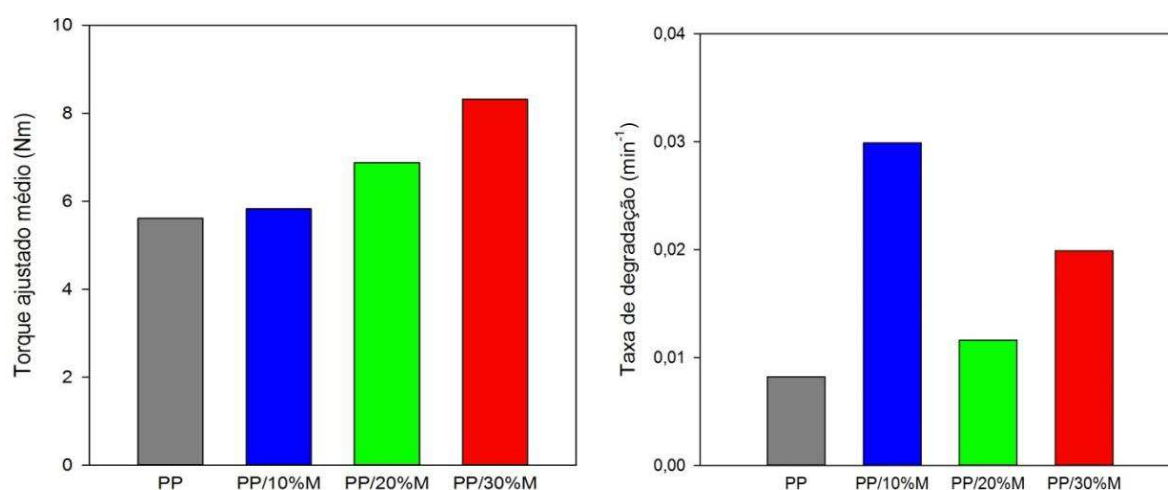


Figura 71 – Torque ajustado e taxa de degradação de todas as composições analisadas.

O caráter excepcional da composição com 10% de carga fica exposto na Figura 71b, consistente com os resultados das propriedades mecânicas apresentados na Figura 60a (alongamento na ruptura) e 63a (resistência ao impacto). Cabe assinalar que as amostras utilizadas em reometria de torque são totalmente independentes das composições processadas na extrusora e moldadas por injeção, utilizadas no estudo das propriedades mecânicas.

4.5 Simulação do processamento

As simulações do processamento de PP e compósitos PP/pó de madeira na extrusora de dupla rosca foram realizadas com o pacote de software Twin-Screw Extruder Simulator (WinTXS™) versão 3 fornecido pela PolyTech (Portland, USA). O programa, instalado em um notebook operando sob Windows 10, foi disponibilizado

pré-carregado com a especificação da Berstorff ZE-30 na sua base de dados de extrusoras e as especificações do PP heterofásico EP-440L e uma variante genérica do pó de madeira (*wood flour*) na sua base de dados de materiais.

O primeiro passo na simulação consiste em selecionar a extrusora e configurar o barril e a rosca graficamente a partir dos módulos (seções de barril e elementos de rosca) disponíveis, como ilustra a Figura 72.



Figura 72 – Configuração do barril e da rosca da extrusora Berstorff ZE-30 na janela *Configuration* de WinTXS.

No segundo passo, os materiais a serem processados são escolhidos, bem como as condições operacionais: pressão do cabeçote, perfil de temperatura do barril, velocidade de rotação das roscas, vazão e protocolo de alimentação. A Figura 73 apresenta o caso para o processamento de uma resina pura (PP), e a Figura 74 para o processamento de um compósito (PP com pó de madeira).

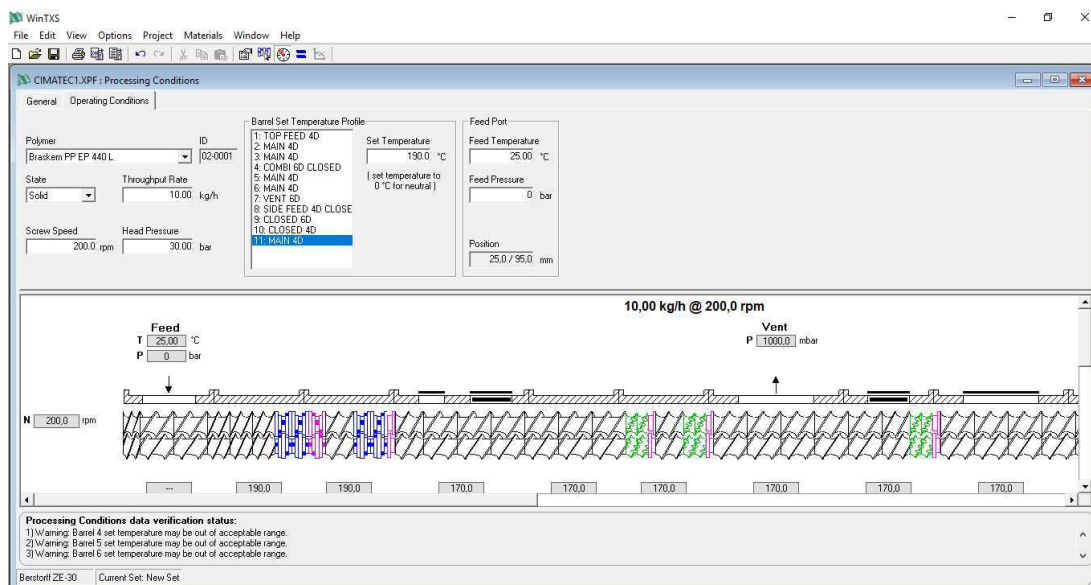
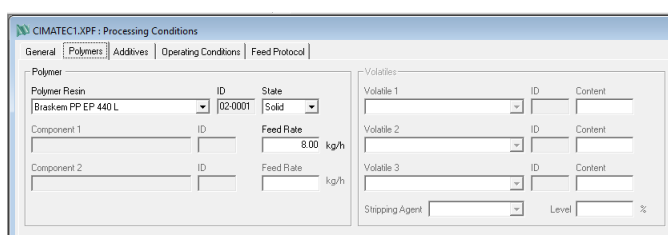
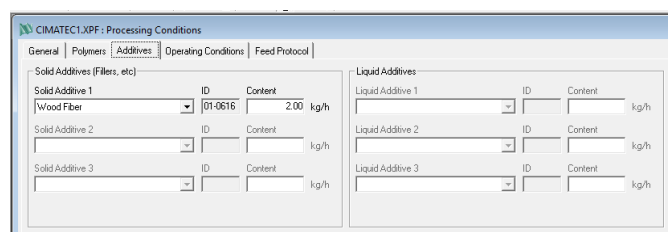


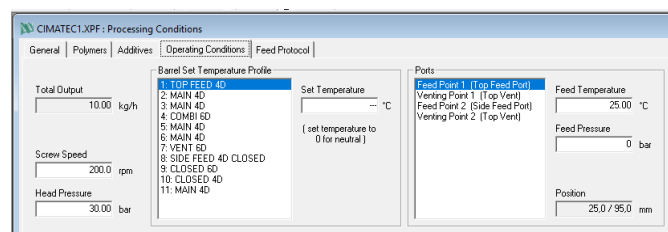
Figura 73 – Seleção do material e das condições operacionais para o processamento de 10 kg/h de PP a 200 rpm na janela *ProCon* de WinTXS.



(a)



(b)



(c)

Figura 74 – Seleção do polímero (a), do enchimento (b) e das condições operacionais (c) para o processamento de 10 kg/h de PP com 20% pó de madeira a 200 rpm em diferentes abas da janela *ProCon* de WinTXS.

Depois de definir as condições de processamento, um “projeto” é definido e salvo (arquivo XPJ) para ser então simulado. O detalhe dos procedimentos e

modelos utilizados pode ser consultada no manual do software (PolyTech, 2010) e na literatura (Canedo, 1999). WinTXS apresenta os resultados de uma simulação de processo de várias formas:

- Um resumo (*Summary*) dos resultados que inclui os parâmetros globais previstos do processo: temperatura de saída, fator de preenchimento, tempo de residência, energia específica, etc.
- Uma série de gráficos axiais (*Axial Plots*) que mostram em forma gráfica a variação de variáveis de processamento mais importantes ao longo da extrusora: pressão, temperatura, etc.
- Uma série de análise de mistura (*Mixing Analysis*) que inclui parâmetros de processamento relacionados à mistura extensiva e intensiva (taxa e tensão de cisalhamento, número de passagens de material sobre as pontas dos filetes ou através da região de entrelaçamento entre as roscas, etc.) em cada uma das zonas cheias da extrusora, após a fusão da matriz polimérica.
- A distribuição do tempo de residência (*RTD*) na câmara de processamento.

Uma seleção de resultados obtidos (gráficos e tabelas) para a simulação do processamento de PP puro e compósitos PP/pó de madeira é apresentada nas seções seguintes. Os gráficos foram exportados diretamente do software.

4.5.1 Processamento de polipropileno puro

Nesta seção são apresentados os resultados da simulação do processamento de PP puro em condições semelhantes às que foram processados nos testes “reais”, como descrito na seção 4.2. O perfil de temperatura do barril foi o mesmo utilizado na prática e a pressão do cabeçote foi mantida em 30 bar. Não foi configurada a matriz de extrusão, limitando-se a simulação à câmara de processamento entre as roscas e a parede do barril.

Foram realizados testes “virtuais” à taxa de alimentação (vazão) constante (20 kg/h) e três velocidades de rotação das roscas (100, 200 e 300 rpm), e em velocidades de rotação das roscas constante (200 rpm) e três taxas de alimentação (10, 20 e 40 kg/h). Além da lista de parâmetros globais (*Summary*) para cada simulação, são apresentados os perfis axiais de pressão, temperatura, potência, viscosidade e fração de sólidos remanescentes (polímero não fundido).

4.5.1.1 Vazão constante e diferentes velocidades de rotação

Pode-se observar na Figura 75 o perfil da pressão durante o processamento de PP a uma vazão de 20 kg/h e diferentes velocidades de rotação, 100, 200 e 300 rpm. Na figura observam-se maiores pressões para menores velocidades de rotação. A pressão (trata-se sempre de pressão *gage*, acima da pressão atmosférica) é positiva apenas nas zonas em que o material preenche completamente a câmara de processamento. A Figura 75 permite, então, identificar as zonas cheias (geradas por elementos de rosca restritivos – ou a matriz de extrusão) das semi-vazias.

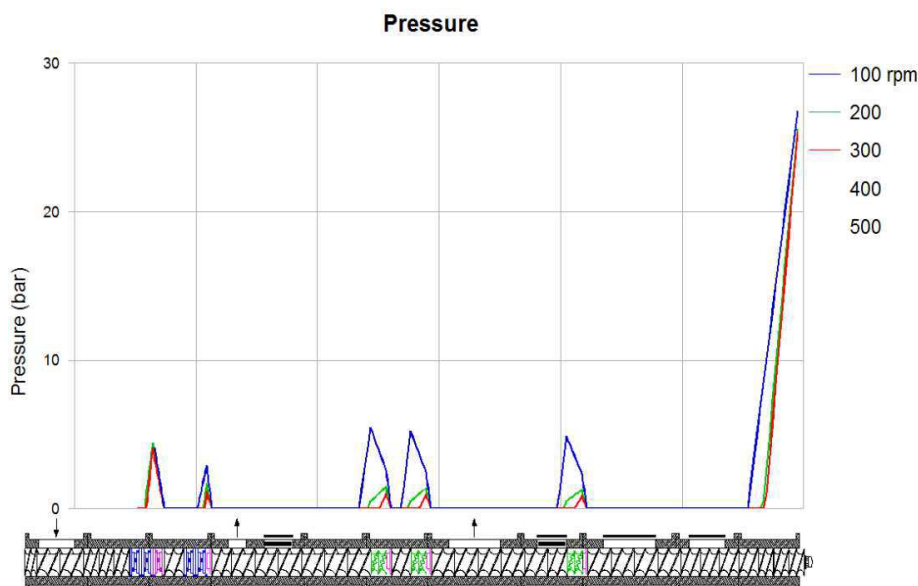


Figura 75 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.

O perfil da temperatura e potência para o processamento de PP nas mesmas condições é ilustrado nas Figuras 76 e 77. Maiores velocidades de rotação resultam em maiores temperaturas e maiores potências, como observado nos resultados experimentais.

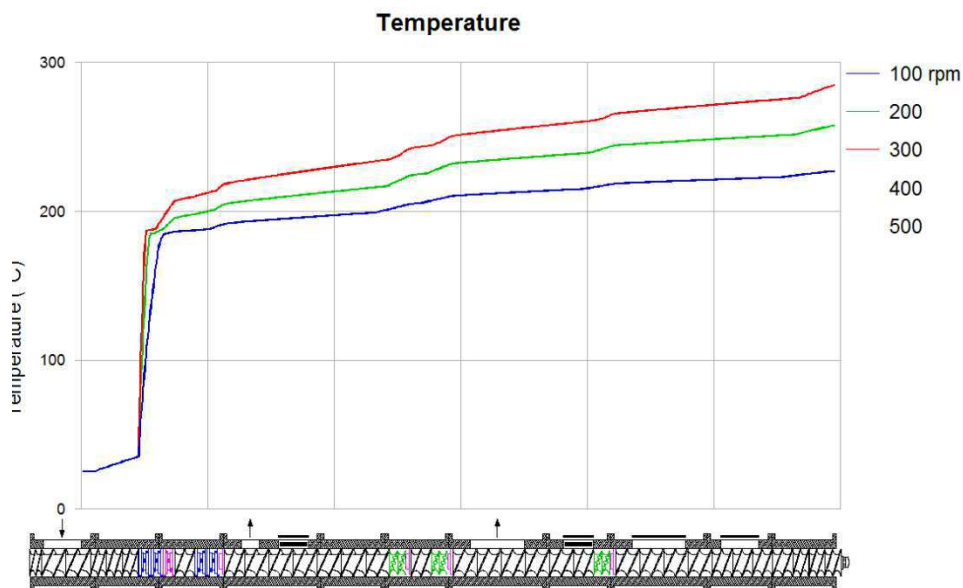


Figura 76 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.

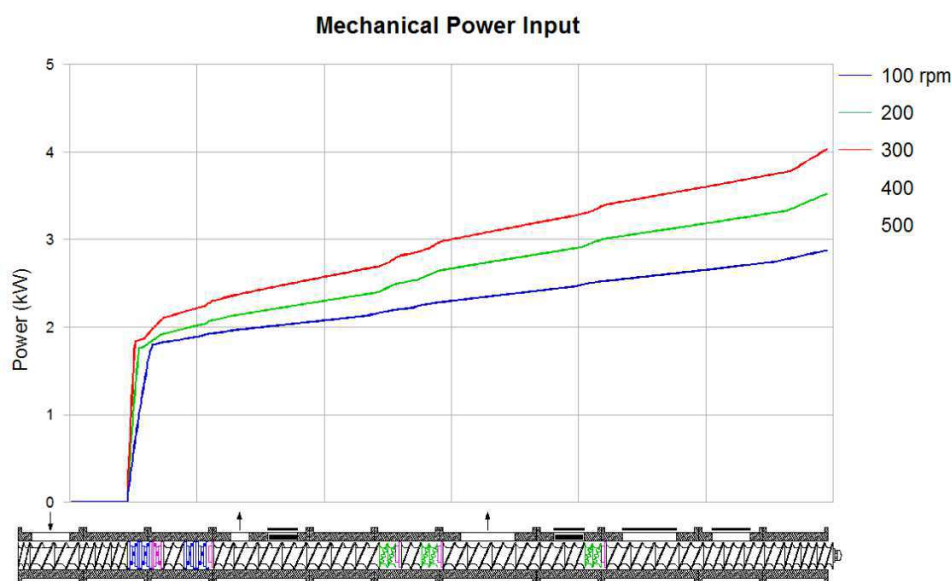


Figura 77 – Simulação do perfil da potência para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.

A diferente sensibilidade à velocidade das roscas da pressão em comparação com a temperatura e com a potência pode ser atribuída ao fato do gradiente de pressão depender do balanço entre o arraste das roscas e a resistência ao escoamento. A temperatura e a potência, por sua vez, dependem quase exclusivamente da dissipação de energia mecânica, que aumenta com a velocidade de rotação.

A Figura 78 mostra o perfil da viscosidade para o processamento do fundido. Nota-se que menores velocidades de rotação resultam em maiores viscosidades. A viscosidade depende da temperatura e da taxa de deformação, que é proporcional à velocidade e depende fortemente da geometria do elemento de rosca e do volume livre. Observa-se como pequenas variações da geometria local afetam o perfil de viscosidade.

O perfil axial da fração de sólidos para o processamento de PP em diferentes velocidades de rotação é apresentado na Figura 79. O polímero funde completamente na primeira zona de mistura intensiva. Às velocidades de 200 e 300 rpm, a fusão ocorre na primeira subzona; já para 100 rpm a fusão se completa no fim da segunda subzona; a fusão a 100 rpm demora consideravelmente mais tempo que a 200 e 300 rpm. O gráfico indica que, com a configuração utilizada, 100 rpm é provavelmente a velocidade de rotação mínima para processar 20 kg/h de PP.

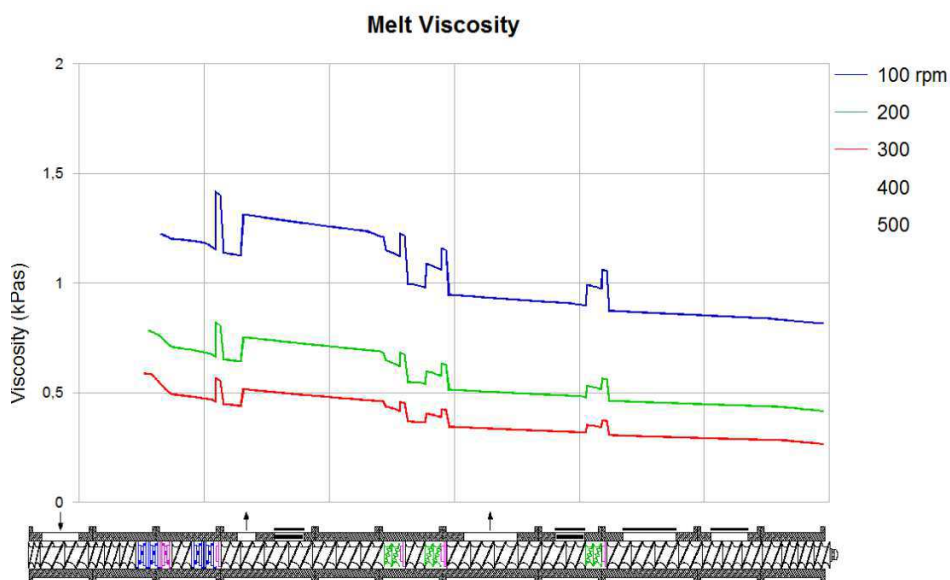


Figura 78 – Simulação do perfil da viscosidade para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.

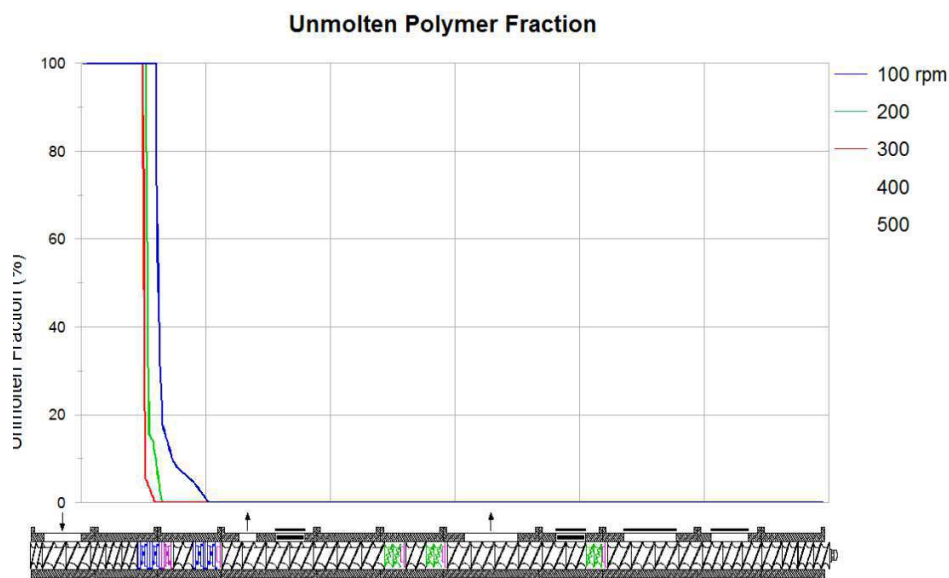


Figura 79 – Simulação do teor de sólidos para o processamento de 20 kg/h de PP a diferentes velocidades de rotação das roscas.

Parâmetros de processamento simulados para 20 kg/h de PP processados a 100, 200 e 300 rpm, são apresentados nas Tabelas 31 a 33, transcritas dos *Summary* fornecidos por WinTXS. Dentre os muitos parâmetros globais avaliados e exibidos pelo software de simulação destacam-se: a temperatura de saída do barril (identificada como a temperatura da massa no cabeçote); o tempo médio de residência na câmara de processamento e seu preenchimento; o torque e a potência mecânica fornecida pelo motor através das roscas, expressas como fração da capacidade máxima do equipamento; energia específica (*specific energy input*) – a energia mecânica dissipada por unidade de massa de material processado – considerada na prática industrial como uma medida (indireta e nem sempre confiável) do grau de mistura.

Tabela 31 – Sumário para velocidade de 100 rpm e vazão de 20 kg/h.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		227,9 °C	
Tempo médio de residência		79,5 s	
Fator de enchimento		50,2 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		2,91 D	
Torque por eixo	138,2 Nm	Torque máximo	79,0 %
Potência mecânica	2,89 kW	Potência máxima	79,0 %
Dissipação Viscosa	0,89 kW	— no gap	22,2 %
Transferência de calor	0,00 kW	energia específica	0,145 kWh/kg

Tabela 32 – Sumário para velocidade de 200 rpm e vazão de 20 kg/h.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		259,7 °C	
Tempo médio de residência		55,2 s	
Fator de enchimento		34,9 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,91 D	
Torque por eixo	84,9 Nm	Torque máximo	48,5 %
Potência mecânica	3,56 kW	Potência máxima	48,5 %
Dissipação viscosa	1,49 kW	— no gap	29,2 %
Transferência de calor	0,11 kW	Energia específica	0,178 kWh/kg

Tabela 33 – Sumário para velocidade de 300 rpm e vazão de 20 kg/h.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		287,5 °C	
Tempo médio de residência		43,3 s	
Fator de enchimento		27,5 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,72 D	
Torque por eixo	64,9 Nm	Torque máximo	37,1 %
Potência mecânica	4,08 kW	Potência máxima	37,1 %
Dissipação Viscosa	1,90 kW	— no gap	34,9 %
Transferência de calor para barril	0,17 kW	Energia específica	0,204 kWh/kg

4.5.1.2 Velocidade de rotação constante e diferentes vazões de alimentação

Vazão e velocidade de rotação das roscas são os dois principais parâmetros operacionais na extrusora de dupla rosca corrotacional na condição usual de “alimentação faminta” (*starve feeding*). Os dois parâmetros afetam as variáveis de processo, muitas vezes em sentidos opostos, às vezes no mesmo sentido.

A Figura 80 mostra o perfil da pressão para o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação, 10, 20 e 40 kg/h. Observa-se, neste caso, um comportamento semelhante ao da Figura 75. Já o efeito da variação da vazão à velocidade constante nos perfis de temperatura e potência, Figuras 81 e 82, é oposto ao efeito da variação de velocidade à vazão constante, apresentado nas Figuras 76 e 77. Maiores vazões resultam em menores temperaturas e menores potências; muito significativamente no caso da potência.

Tanto no caso presente quanto no analisado anteriormente, verifica-se o aumento constante da temperatura ao longo da extrusora, independente da câmara de processamento estar cheia ou semi-vazia, sempre acima da temperatura do barril, o que revela que a dissipação de energia mecânica por atrito viscoso supera a capacidade de transferência de calor através das paredes do barril. Esta característica, típica do processamento de polímeros fundidos de elevada viscosidade, é de grande importância na qualidade do material extrudado. A simulação do processo permite identificar como e onde a configuração da rosca afeta o desempenho do processo.

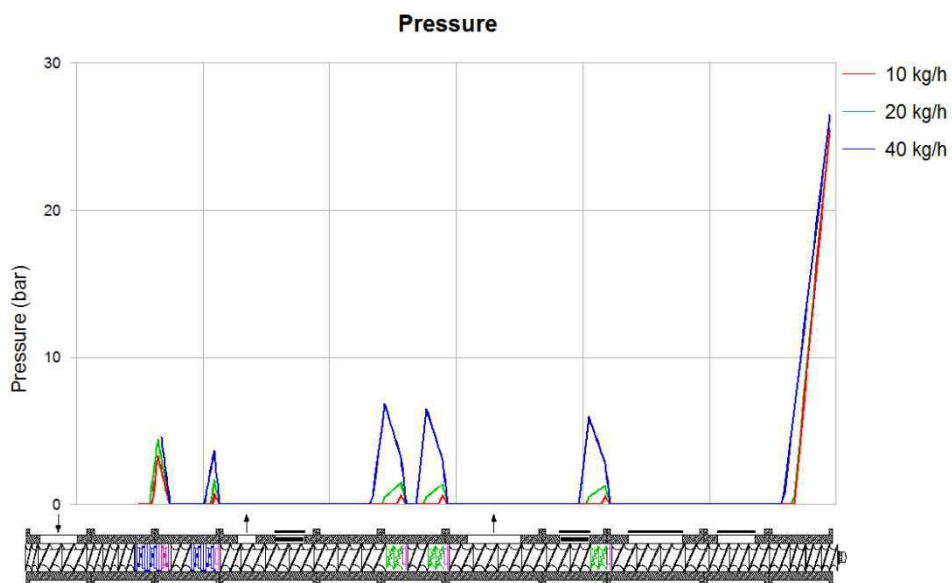


Figura 80 – Simulação do perfil de pressão durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.

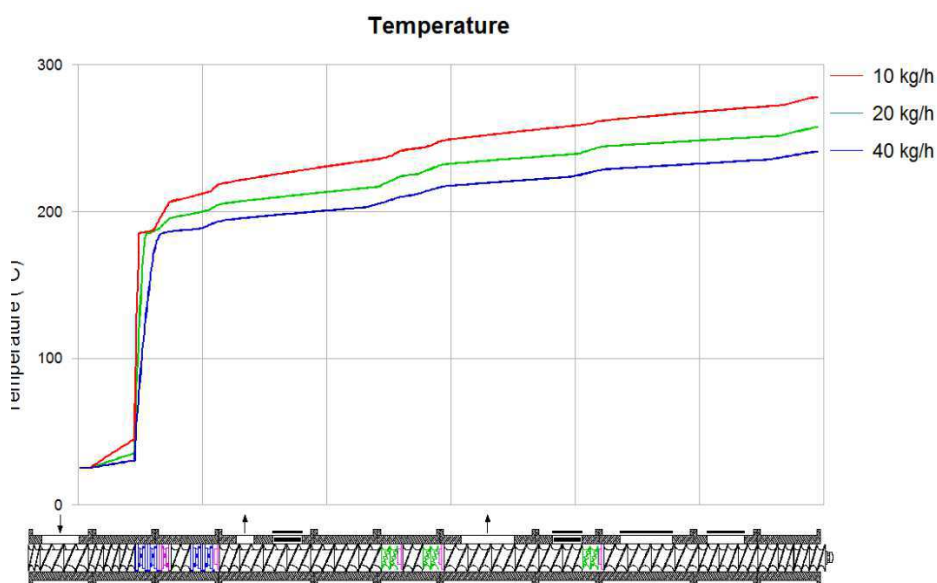


Figura 81 – Simulação do perfil de temperatura durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.

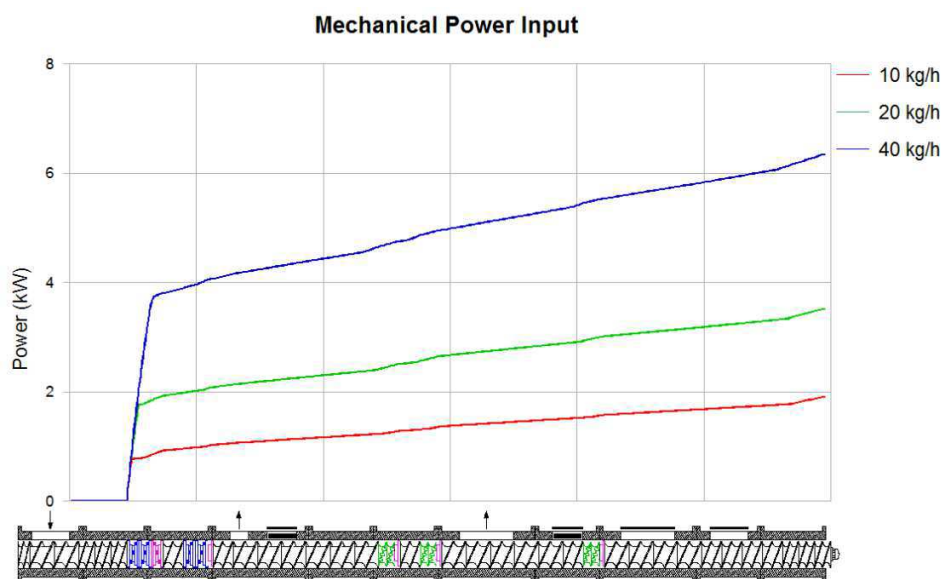


Figura 82 – Simulação do perfil da potência durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.

A Figura 83 mostra o perfil da viscosidade para o processamento do fundido. Menores vazões resultam em maiores viscosidades; maiores vazões resultam em maior preenchimento, que leva à uma temperatura mais elevada e uma diminuição da viscosidade. A dependência com pequenas variações da geometria local é semelhante à verificada na Figura 78.

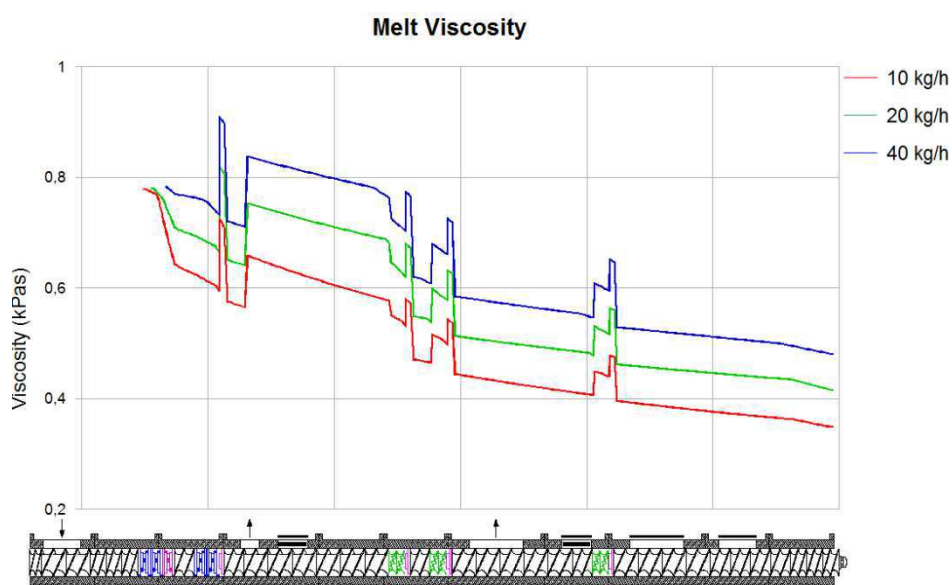


Figura 83 – Simulação do perfil da viscosidade durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.

O perfil axial do teor de sólidos (polímero não fundido) durante o processamento de PP a diferentes vazões é apresentado na Figura 84. O comportamento é oposto ao observado nos testes a diferentes velocidades das roscas. O polímero funde completamente na primeira zona de mistura intensiva. Com vazões inferiores a 40 kg/h a fusão tem lugar na primeira subzona; para 40 kg/h a fusão se estende à segunda subzona. Os resultados da simulação sugerem que 40 kg/h seja a máxima taxa de produção de PP a 200 rpm.

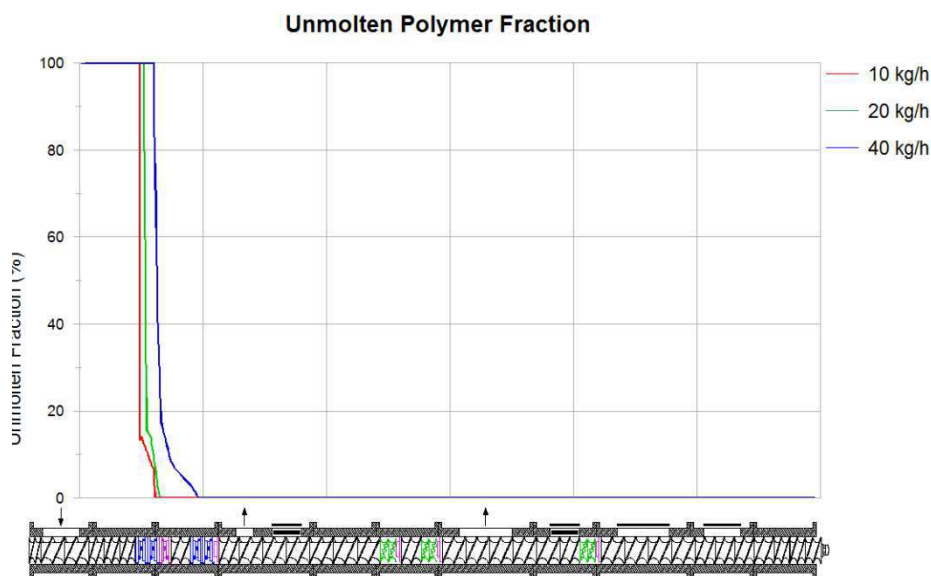


Figura 84 – Simulação do perfil do teor de sólidos durante o processamento de PP a uma velocidade de rotação de 200 rpm e diferentes vazões de alimentação.

Parâmetros de processamento simulados para o processamento de 10, 20 e 30 kg/h de PP a 200 rpm, são apresentados nas Tabelas 34 a 36, transcritas dos *Summary* fornecidos por WinTXS.

As tendências do fator de preenchimento, do torque e da energia específica são opostas às verificadas nos testes à vazão constante. Nesse sentido, o aumento da vazão tem efeito semelhante à diminuição da velocidade das roscas. O tempo de residência médio depende da razão entre o fator de preenchimento e a vazão. Neste caso, predomina o aumento do denominador (vazão) sobre o aumento do numerador (preenchimento), resultando na queda do tempo de permanência do material para maiores taxas de produção.

Tabela 34 – Sumário para vazão de 10 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		281,5 °C	
Tempo médio de residência		75,3 s	
Fator de enchimento		23,8 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,91 D	
Torque por eixo	46,3 Nm	Torque máximo	26,4 %
Potência mecânica	1,94 kW	Potência máxima	26,4 %
Dissipação viscosa	1,01 kW	— no gap	39,1 %
Transferência de calor	0,13 kW	Energia específica	0,194 kWh/kg

Tabela 35 – Sumário para vazão de 20 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		259,7 °C	
Tempo médio de residência		55,2 s	
Fator de enchimento		34,9 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,91 D	
Torque por eixo	84,9 Nm	Torque máximo	48,5 %
Potência mecânica	3,56 kW	Potência máxima	48,5 %
Dissipação Viscosa	1,49 kW	Nos topo do gap	29,2 %
Transferência de calor	0,11 kW	Energia específica	0,178 kWh/kg

Tabela 36 – Sumário para vazão de 40 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		242,1 °C	
Tempo médio de residência		39,7 s	
Fator de enchimento		50,4 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		2,59 D	
Torque por eixo	152,6 Nm	Torque máximo	87,2 %
Potência mecânica	6,39 kW	Potência máxima	87,2 %
Dissipação viscosa	2,17 kW	— no gap	21,5 %
Transferência de calor	0,08 kW	Energia específica	0,160 kWh/kg

4.5.1.3 Taxa específica constante

Muitas variáveis de processamento dependem da vazão e da velocidade de rotação das roscas *aproximadamente* em forma oposta. Define-se então a *vazão específica* (G_s) como a razão entre a vazão (G) e a velocidade de rotação (N), com unidades de kilogramas por volta. Quando a extrusora de dupla rosca é operada a G_s constante essas variáveis de processamento são aproximadamente independentes do parâmetro⁴. As simulações apresentadas nesta seção foram realizadas para as combinações de 10 kg/h @ 100 rpm, 20 kg/h @ 200 rpm e 30 kg/h @ 300 rpm; isto é, para uma vazão específica $G_s = 1,67 \times 10^{-3}$ kg/volta. No presente trabalho a extrusora foi operada (experimentalmente) nessas condições.

As Figuras 85 e 86 ilustram o perfil axial de pressão e temperatura para o processamento de PP à taxa específica constante. Observa-se que a pressão é virtualmente independente e a temperatura relativamente independente da combinação.

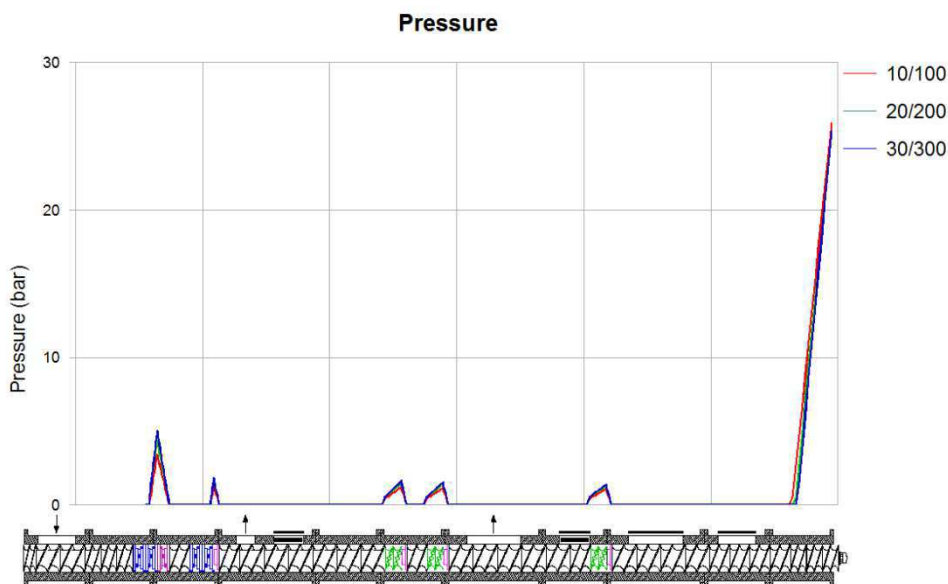


Figura 85 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de PP a taxas específicas constantes.

⁴ No escoamento de um fluido newtoniano a temperatura constante nos canais cheios de uma extrusora monorosca, o gradiente de pressão é dependente linearmente da vazão específica (Canedo, 2010).

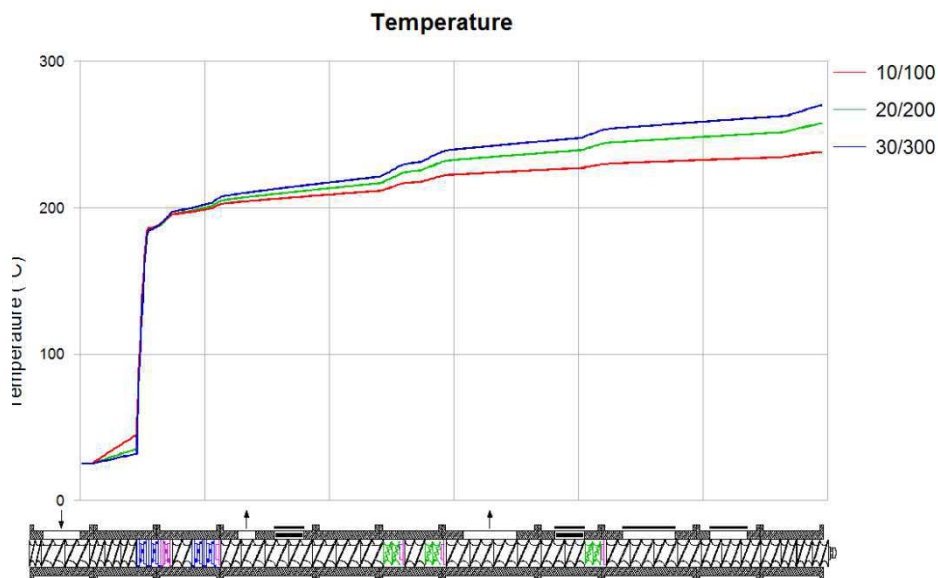


Figura 86 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de PP a taxas específicas constantes.

O perfil da potência durante o processamento de PP à taxa específica constante é mostrado na Figura 87. Pode-se perceber que neste caso, a potência depende muito significativamente da combinação de vazão/velocidade das roscas. O mesmo acontece com o perfil de viscosidade, Figura 88. Essas variáveis dependem do *produto*, não da razão, da vazão e da velocidade de rotação.

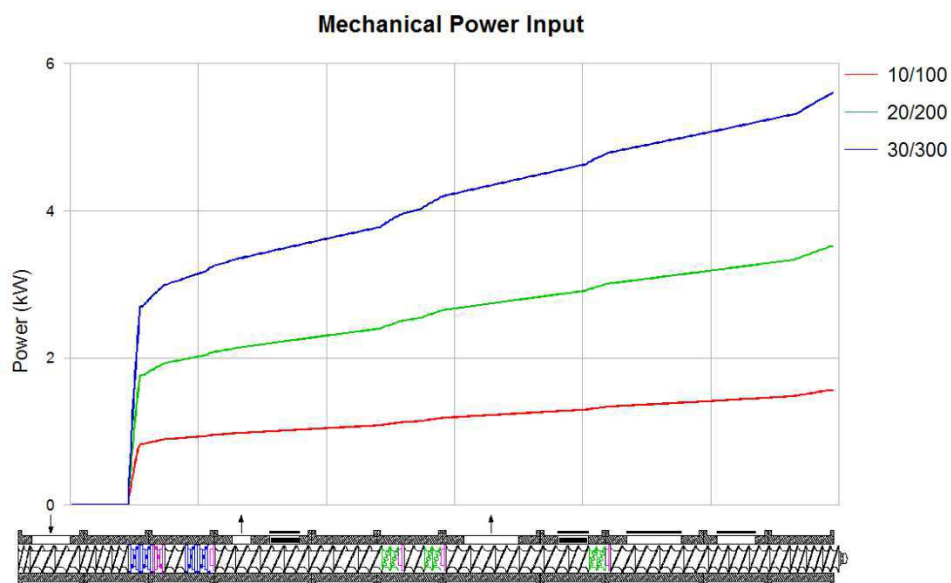


Figura 87 – Simulação do perfil de potência para o processamento de PP a taxas específicas constantes.

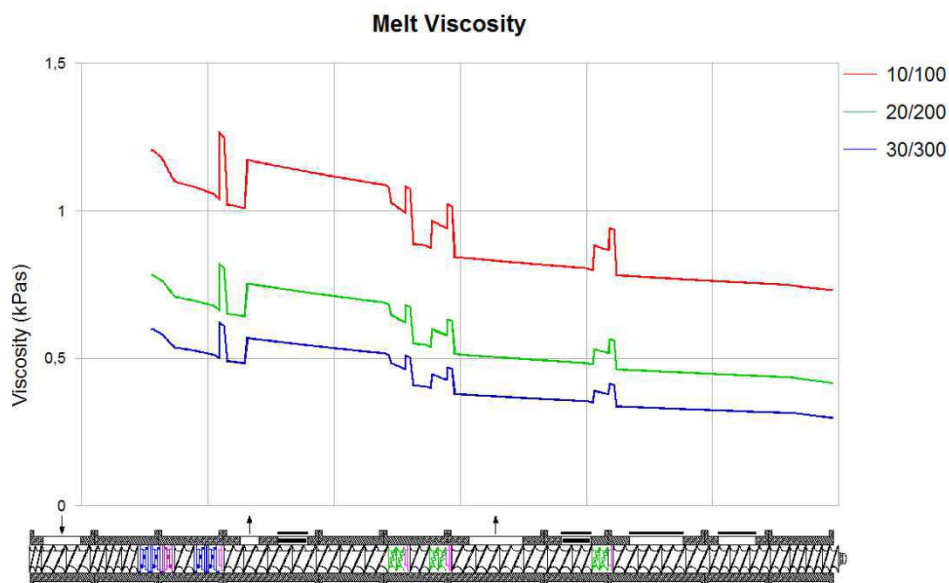


Figura 88 – Simulação do perfil da viscosidade para o processamento de PP a taxas específicas constantes.

A posição da frente de fusão, Figura 89, é independente da combinação específica de vazão e velocidade das roscas à mesma vazão específica.

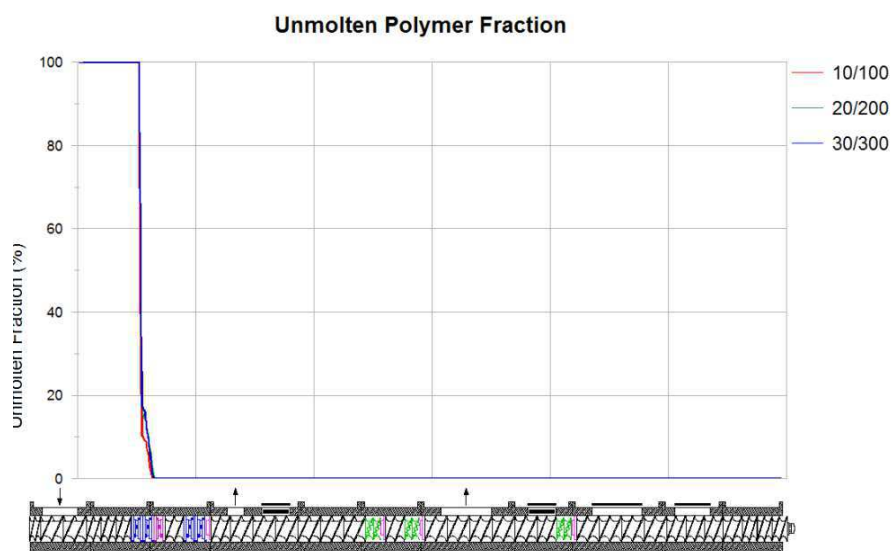


Figura 89 – Simulação do perfil deor de sólidos para o processamento de PP a taxas específicas constantes.

Parâmetros de processamento simulados para o processamento de PP à vazão específica constante são apresentados nas Tabelas 37 a 39.

Tabela 37 – Sumário para vazão de 10 kg/h e velocidade de rotação 100 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		239,8 °C	
Tempo médio de residência		111,6 s	
Fator de enchimento		35,0 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,78 D	
Torque por eixo	75,3 Nm	Torque máximo	43,1 %
Potência mecânica	1,58 kW	Potência máxima	43,1 %
Dissipação Viscosa	0,62 kW	— no gap	30,0 %
Transferência de calor	0,05 kW	Energia específica	0,158 kWh/kg

Tabela 38 – Sumário para vazão de 20 kg/h e velocidade de rotação 200 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		259,7 °C	
Tempo médio de residência		55,2 s	
Fator de enchimento		34,9 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,91 D	
Torque por eixo	84,9 Nm	Torque máximo	48,5 %
Potência mecânica	3,56 kW	Potência máxima	48,5 %
Dissipação Viscosa	1,49 kW	— no gap	29,2 %
Transferência de calor	0,11 kW	Energia específica	0,178 kWh/kg

Tabela 39 – Sumário para vazão de 30 kg/h e velocidade de rotação 300 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		272,1 °C	
Tempo médio de residência		36,6 s	
Fator de enchimento		34,8 %	
Polímero não fundido na saída		0,0 %	
Comprimento de fusão		0,85 D	
Torque por eixo	90,0 Nm	Torque máximo	51,5 %
Potência mecânica	5,66 kW	Potência máxima	51,5 %
Dissipação Viscosa	2,47 kW	— no gap	28,8 %
Transferência de calor	0,16 kW	Energia específica	0,189 kWh/kg

4.5.2 Processamento dos compósitos

Nesta seção são apresentados os resultados da simulação do processamento dos compósitos de PP e pó de madeira nas mesmas condições em que foram precessados como descrito na seção 4.2. A taxa de alimentação total (PP e pó de madeira) foi fixada em 10 kg/h. O perfil de temperatura do barril e o protocolo de alimentação (a posição em que matriz e carga foram alimentadas à câmara de processamento) foram idênticas aos utilizados nos testes “reais”. Duas séries de testes “virtuais” foram implementadas:

- Testes a velocidade de rotação constante (200 rpm) e três teores de carga (10, 20 e 30%), com o intuito de explorar o efeito da composição sobre as variáveis de processamento.
- Testes com teor de carga constante (20%) e três velocidades das roscas (100, 200 e 300 rpm), com o intuito de explorar o efeito da velocidade de rotação nas variáveis de processamento de um compósito.

Além dos perfis axiais de pressão e temperatura, três outros perfis foram selecionados para apresentação dentre todos os fornecidos pelo software de simulação (diferentes dos apresentados na seção 4.2.1): dissipação de energia mecânica (*viscous dissipation*), tempo de residência e índice de mistura.

Este último parâmetro (*Mixing Index*) é descrito no Manual do software (PolyTech, 2010) como “uma medida da deformação total (cisalhamento e extensão) imposta em um elemento material ‘típico’ durante seu percurso na câmara de processamento ao longo da extrusora, indicativa da capacidade local de mistura laminar, de utilidade principalmente comparativa.

4.5.2.1 Velocidades de rotação constante e diferentes teores de carga

As Figuras 90 e 91 mostram os perfis de pressão e temperatura. Observa-se o maior gradiente pressão – reduzido virtualmente à zona de descarga – para o processamento dos compósitos com maior teor de carga. Após a introdução da carga no alimentador secundário, a temperatura resulta seré significativamente superior para os compósitos com menor teor de carga. Este resultado, aparentemente contra intuitivo (a dissipação viscosa é maior quanto maior o teor de

carga, Figura 92), pode ser atribuído ao impacto térmico da maior massa de pó de madeira fria incorporada na menor quantidade de polímero fundido nos compósitos com maior teor de carga. Porém, como esperado, observa-se o maior *gradiente* axial de temperatura nos compósitos com maior teor de carga.

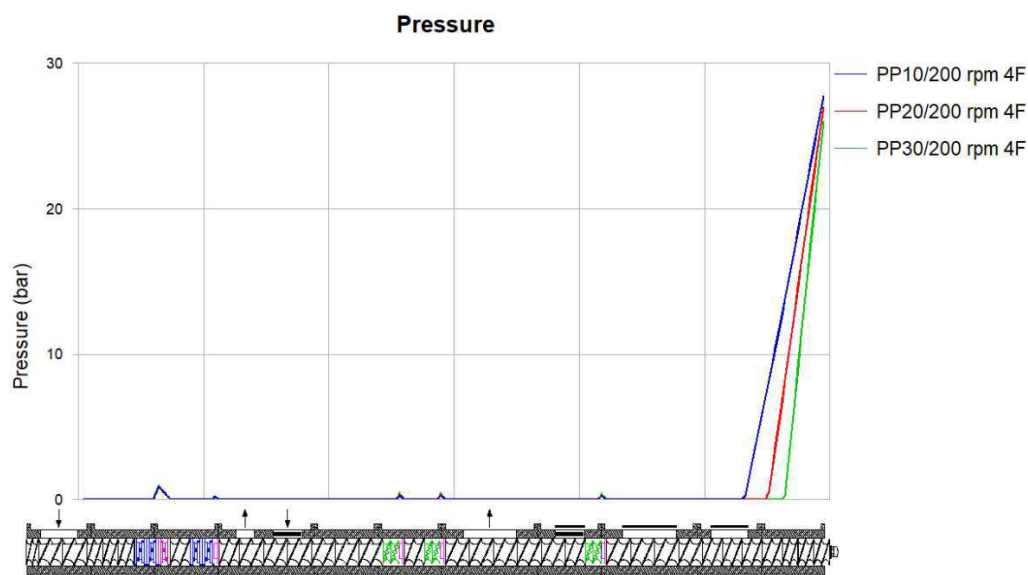


Figura 90 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.

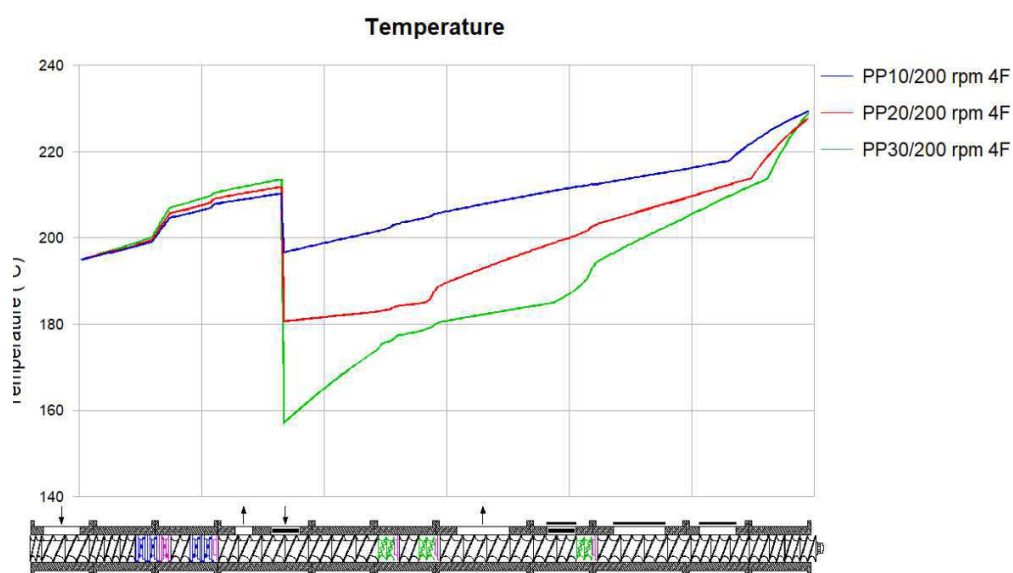


Figura 91 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.

Os perfis axiais de dissipação viscosa e tempo de de residência são apresentados nas Figuras 92 e 93.

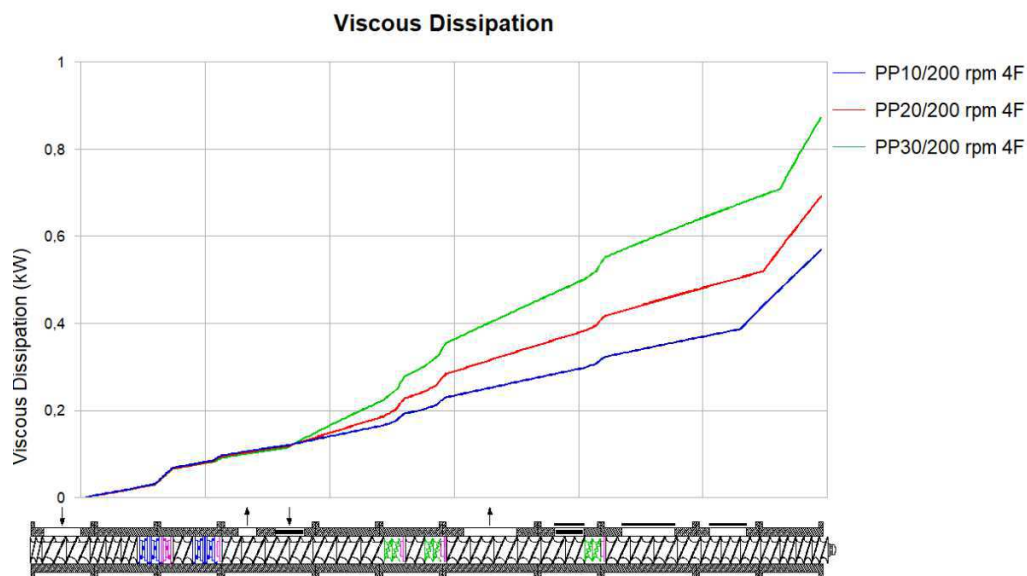


Figura 92 – Simulação do perfil de dissipação de energia mecânica para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.

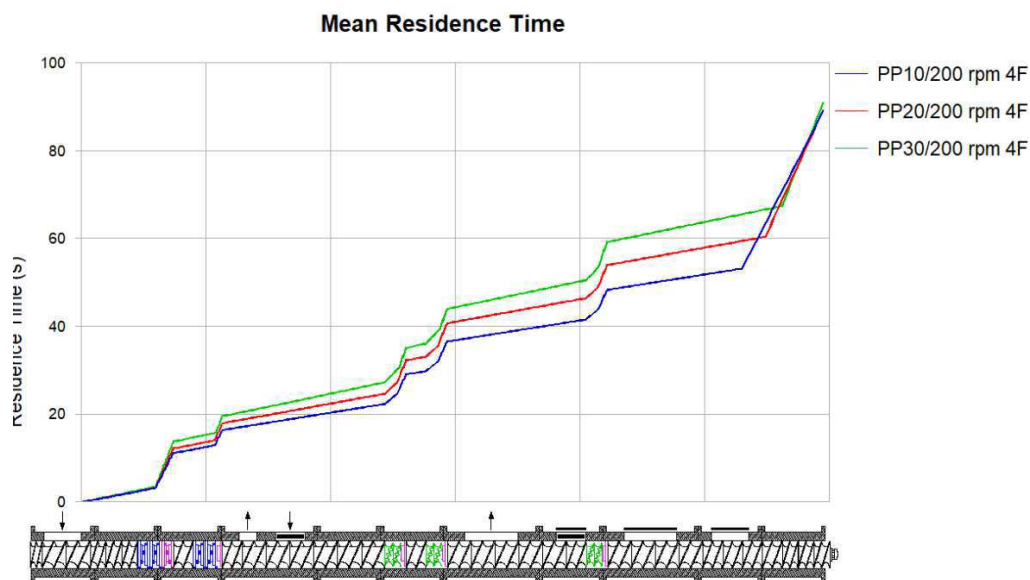


Figura 93 – Simulação do perfil de tempo de residência para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.

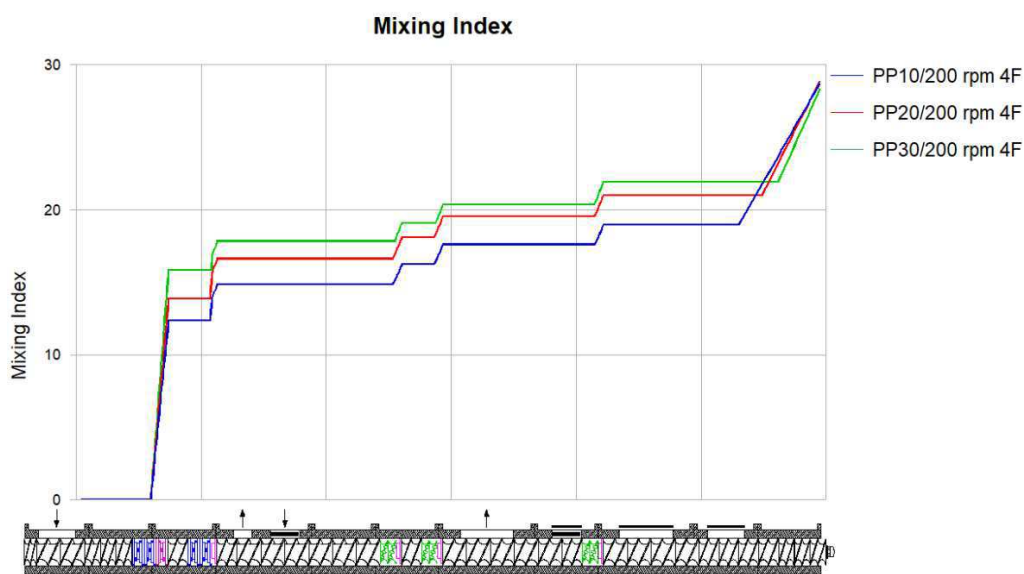


Figura 94 – Simulação do perfil do índice de mistura para o processamento de PP/pó de madeira a 200 rpm e diferentes teores de carga.

Os valores extraídos da simulação para outras variáveis de processamento de PP durante o processamento a velocidade de rotação constante de 200 rpm e variando as concentrações de carga são apresentadas nas Tabelas 40 a 42.

Tabela 40 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 10% de carga.

Pressão da cabeça	30,0 bar		
Temperatura de saída	231,4 °C		
Tempo médio de residência	91,7 s		
Fator de enchimento	26,7 %		
Torque por eixo	15,5 Nm	Torque máximo	8,9 %
Potência mecânica	0,65 kW	Potência máxima	8,9 %
Dissipação viscosa	0,58 kW	--- no gap	35,5 %
Transferência de calor	0,22 kW	Energia específica	0,065 kWh/kg

Tabela 41 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 20% de carga.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		230,6 °C	
Tempo médio de residência		92,3 s	
Fator de enchimento		23,6 %	
Torque por eixo	18,9 Nm	Torque máximo	10,8 %
Potência mecânica	0,79 kW	Potência máxima	10,8 %
Dissipação viscosa	0,70 kW	--- no gap	38,4 %
Transferência de calor	0,18 kW	Energia específica	0,079 kWh/kg

Tabela 42 – Sumário para compósitos a 200 rpm e 30% de carga.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		232,9 °C	
Tempo médio de residência		94,4 s	
Fator de enchimento		21,1 %	
Torque por eixo	23,8 Nm	Torque máximo	13,6 %
Potência mecânica	1,0 kW	Potência máxima	13,6 %
Dissipação viscosa	0,89 kW	--- no gap	41,4 %
Transferência de calor	0,15 kW	Energia específica	0,100 kWh/kg

4.5.2.2 Teor de carga constante e diferentes velocidades de rotação

As Figuras 95 a 98 mostram os perfis de pressão, temperatura, dissipação viscosa, tempo de residência e índice de mistura para 10 kg/h de PP/20% pó de madeira processados a 100, 200 e 300 rpm. Qualitativamente, os resultados não são muito diferentes dos obtidos para o processamento da matriz pura. A pressão é independente da velocidade de rotação. O impacto térmico da incorporação da carga é o mesmo em todos os casos, e o perfil de temperatura recupera sua normalidade (maiores temperaturas a maiores velocidades de rotação das roscas).

Parâmetros de processamento simulados são apresentados nas Tabelas 43 a 45. A temperatura de descarga é significativamente afetada pela velocidade de rotação, como esperado. Verifica-se ainda a baixa utilização da potência disponível.

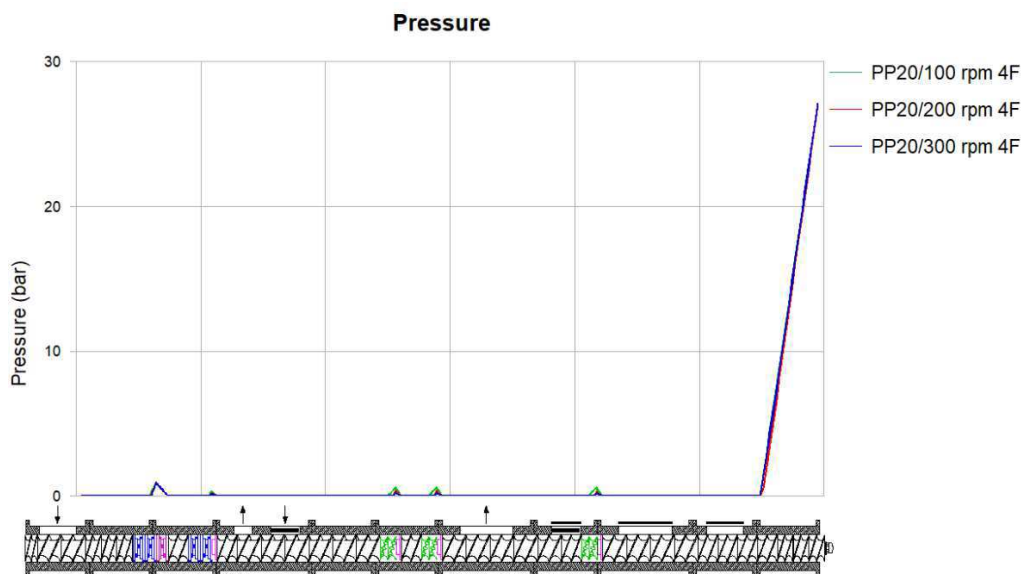


Figura 95 – Simulação do perfil de pressão para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.

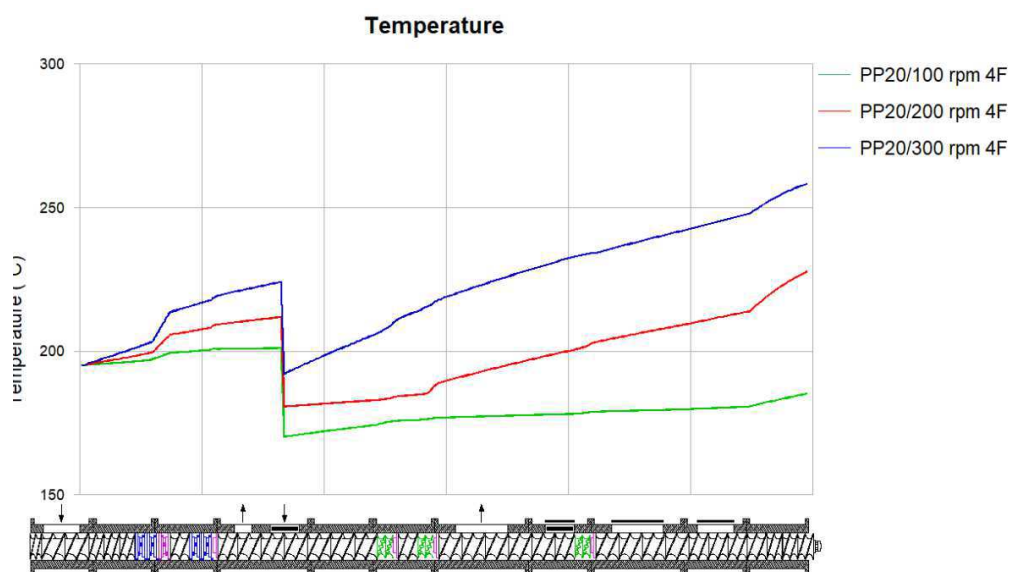


Figura 96 – Simulação do perfil de temperatura para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.

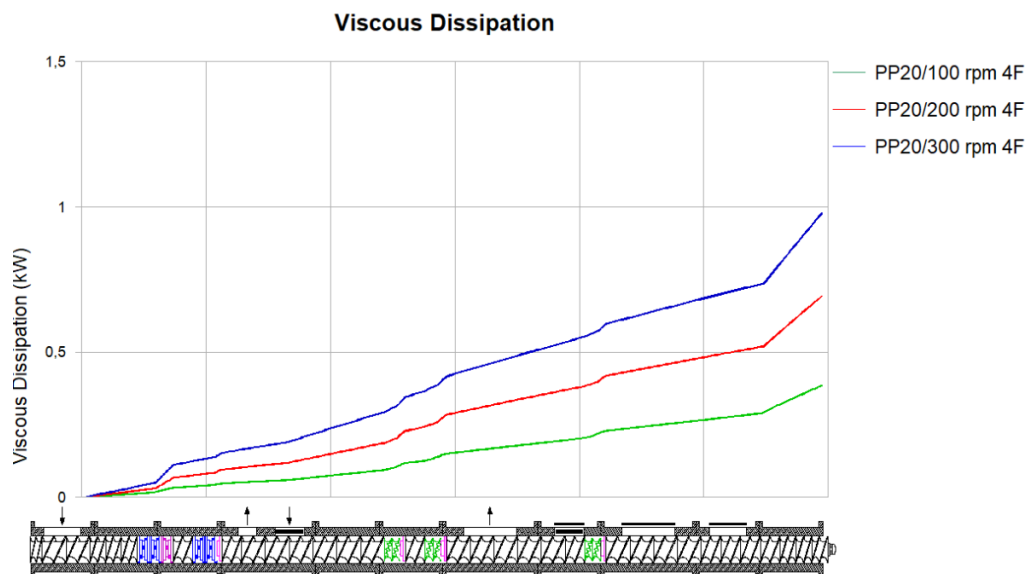


Figura 97 – Simulação do perfil de dissipação de energia mecânica para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.

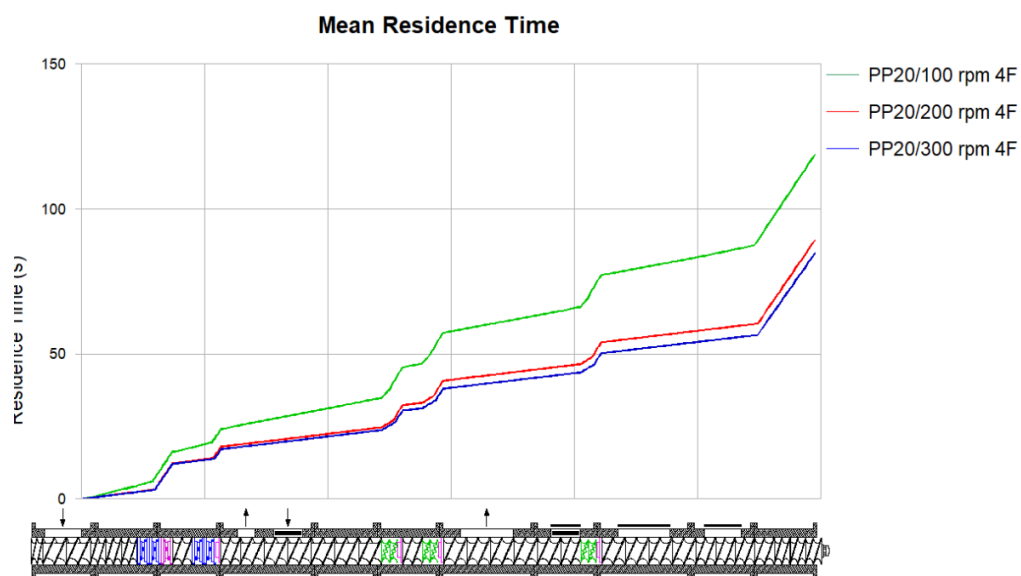


Figura 98 – Simulação do perfil de tempo de residência para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.



Figura 99 – Simulação do perfil do Índice de Mistura para o processamento de compósitos de PP com 20% de pó de madeira a diferentes velocidades de rotação.

Tabela 43 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 100 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		186,9 °C	
Tempo médio de residência		121,93 s	
Fator de enchimento		30,5 %	
Torque por eixo	22,1 Nm	Torque máximo	12,6 %
Potência mecânica	0,46 kW	Potência máxima	12,6 %
Dissipação viscosa	0,39 kW	--- no gap	31,3 %
Transferência de calor	0,02 kW	Energia específica	0,046 kWh/kg

Tabela 44 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 200 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		230,6 °C	
Tempo médio de residência		92,3 s	
Fator de enchimento		23,6 %	
Torque por eixo	18,9 Nm	Torque máximo	10,8 %
Potência mecânica	0,79 kW	Potência máxima	10,8 %
Dissipação viscosa	0,70 kW	--- no gap	38,4 %
Transferência de calor	0,18 kW	Energia específica	0,079 kWh/kg

Tabela 45 – Sumário para compósitos a 20% de carga e 300 rpm.

Pressão da cabeça		30,0 bar	
Temperatura de saída		262,3 °C	
Tempo médio de residência		87,7 s	
Fator de enchimento		22,9 %	
Torque por eixo	17,2 Nm	Torque máximo	9,9 %
Potência mecânica	1,08 kW	Potência máxima	9,9 %
Dissipação viscosa	0,99 kW	--- no gap	39,6 %
Transferência de calor	0,36 kW	Energia específica	0,108 kWh/kg

4.5.3 Análise do processo de mistura

O software WinTXS fornece, através do módulo *Mixing Analysis*, os elementos para a análise do desempenho do processo de mistura intensiva no material substancialmente fundido (menos de 20% da matriz polimérica no estado sólido) nas seções completamente cheias configuradas com blocos de malaxagem. Nessas seções o material na câmara de processamento sofre, além do escoamento de cisalhamento no canal da extrusora, uma série de ciclos de expansão e compressão na zona de interação entre as duas roscas. Durante o transcurso desses ciclos, esforços extensionais, que promovem eficientemente a mistura, são impostos ao material. Uma mínima familiaridade com este tipo de análise é necessária para interpretar a informação disponibilizada por WinTXS (PolyTech, 2010). Uma descrição mais detalhada pode ser consultada em Canedo (2018). O esquema do “ciclo da câmara do disco” é apresentado na Figura 100.

Na simulação do processamento dos compósitos PP/pó de madeira na extrusora Berstorff ZE 30 verifica-se a presença de uma seção de mistura dispersiva nos elementos 6 e 7 das roscas (ver Tabela 5), imediatamente depois da fusão da matriz de PP. Esta seção, formada por 8 discos de malaxagem com um total de 1,3 diâmetros de comprimento, é analisada por WinTXS e os parâmetros avaliados são apresentados na Figuras 101 e 102.

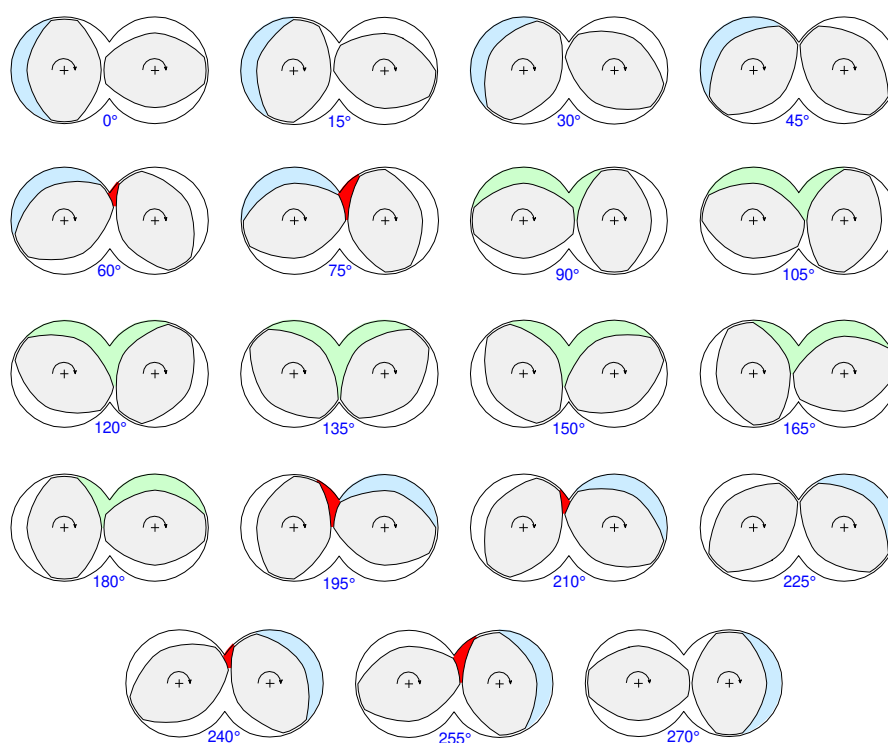
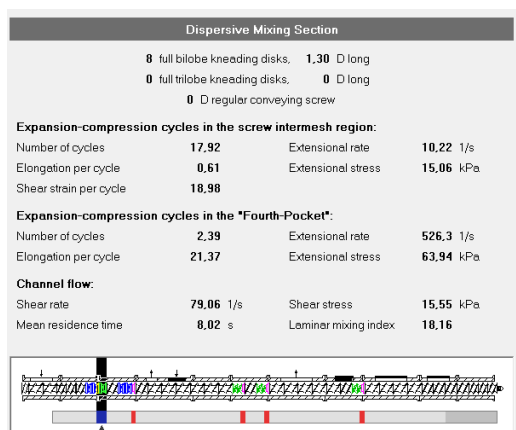
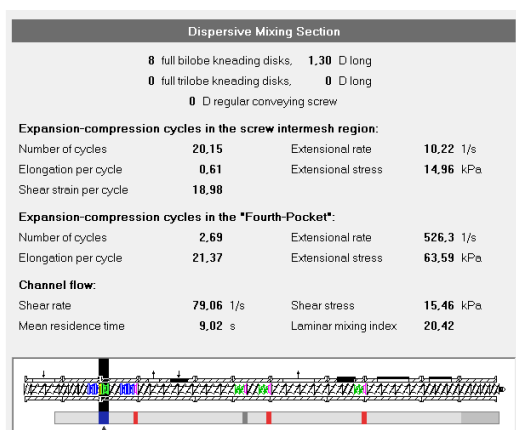


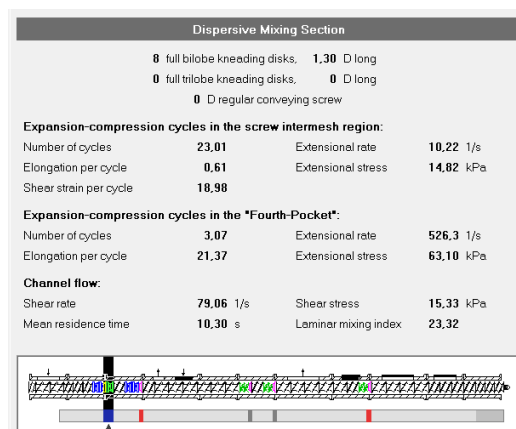
Figura 100 – Meio ciclo da câmara de disco ($\frac{3}{4}$ de volta) em um bloco de malaxagem (*kneading block*). Seções transversais em um disco bilobular com ângulo do tip $\phi_0 \approx 30^\circ$, em intervalos de 15° de rotação das roscas. Escoamento no canal (*channel flow*) em azul, ciclo de expansão-compressão na zona de entrelaçamento (*screw intermesh region*) em verde, ciclo expansão-compressão no “quarto bolso” (*fourth-pocket*) em vermelho. Fonte: Canedo, 2017.



(a)



(b)



(c)

Figura 101 – *Mixing Analysis* da seção de mistura intensiva no processamento de 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira a 200 rpm com 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de carga.

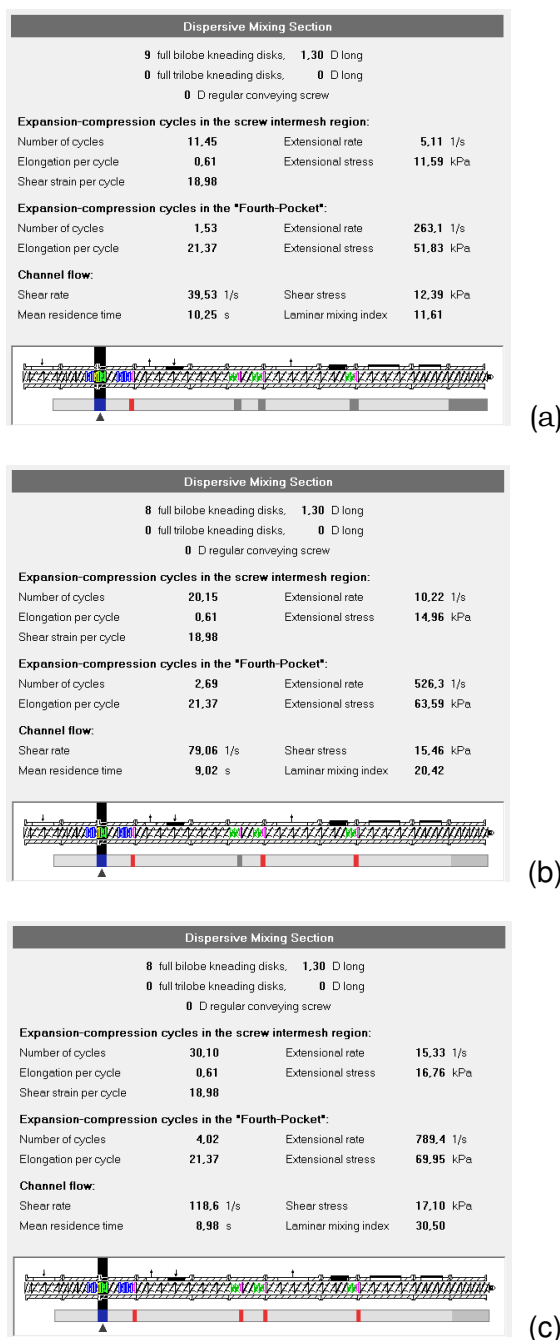


Figura 102 – *Mixing Analysis* da seção de mistura intensiva no processamento de 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga a 100 rpm (a), 200 rpm (b) e 300 rpm (c).

A Figura 101 mostra que o teor de carga não afetou os parâmetros nos ciclos de expansão-compressão, e apenas minimamente no escoamento no canal da extrusora. O efeito da velocidade das roscas, Figura 102, foi moderado. Por exemplo, a tensão extensional média nos ciclos de expansão-compressão aumentou de 12 e 52 kPa a 100 rpm para 17 e 70 kPa a 300 rpm; no canal da extrusora mudou

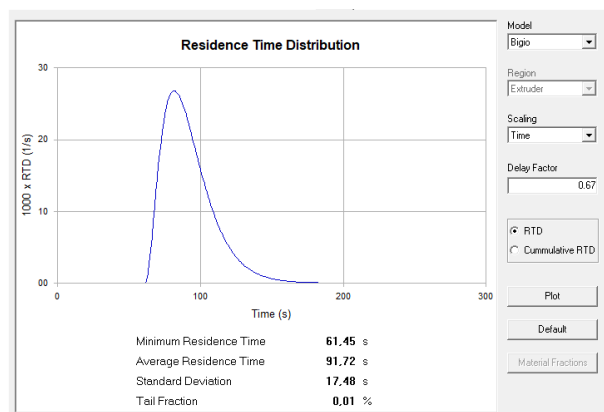
de 12 kPa a 17 kPa quando a velocidade das roscas aumentou de 100 rpm para 300 rpm.

A zona imediatamente depois da fusão da matriz, onde a temperatura é relativamente baixa (e a viscosidade elevada) é responsável pela dispersão (utilizando o termo no sentido técnico, que envolve a quebra das partículas da carga). O modesto incremento das tensões verificados na simulação pode explicar a variação inexpressiva do tamanho de partícula observado nas imagens obtidas por microscopia ótica (seção 4.3.4).

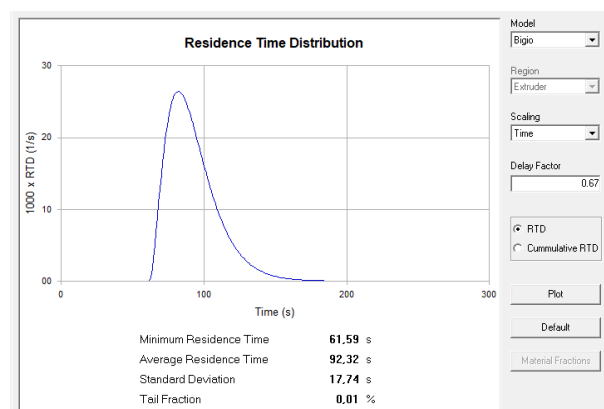
Uma medida amplamente utilizada para estimar a capacidade de mistura em processos contínuos é a distribuição do tempo de residência na câmara de processamento (RTD). A amplitude do pico, avaliada pelo desvio padrão, é considerada como uma medida do grau de mistura axial no processo: quanto maior a largura do pico, maior o grau de mistura axial (Canedo, 2010).

WinTXS disponibiliza vários modelos para estimar a RTD na extrusora. No caso presente, foi utilizado o modelo desenvolvido pelo Prof. David Bigio (Gao et al, 1999; Gasner et al, 1999), um dos mais simples e satisfatórios para configurações de roscas simples (Canedo, 2017).

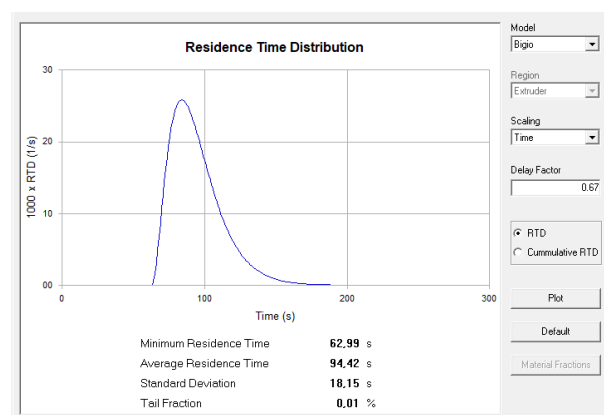
As Figuras 103 e 104 apresentam as RTD previstas pela simulação, assim como os principais parâmetros das mesmas.



(a)



(b)



(c)

Figura 103 – RTD na câmara de processamento para 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira a 200 rpm com 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de carga.

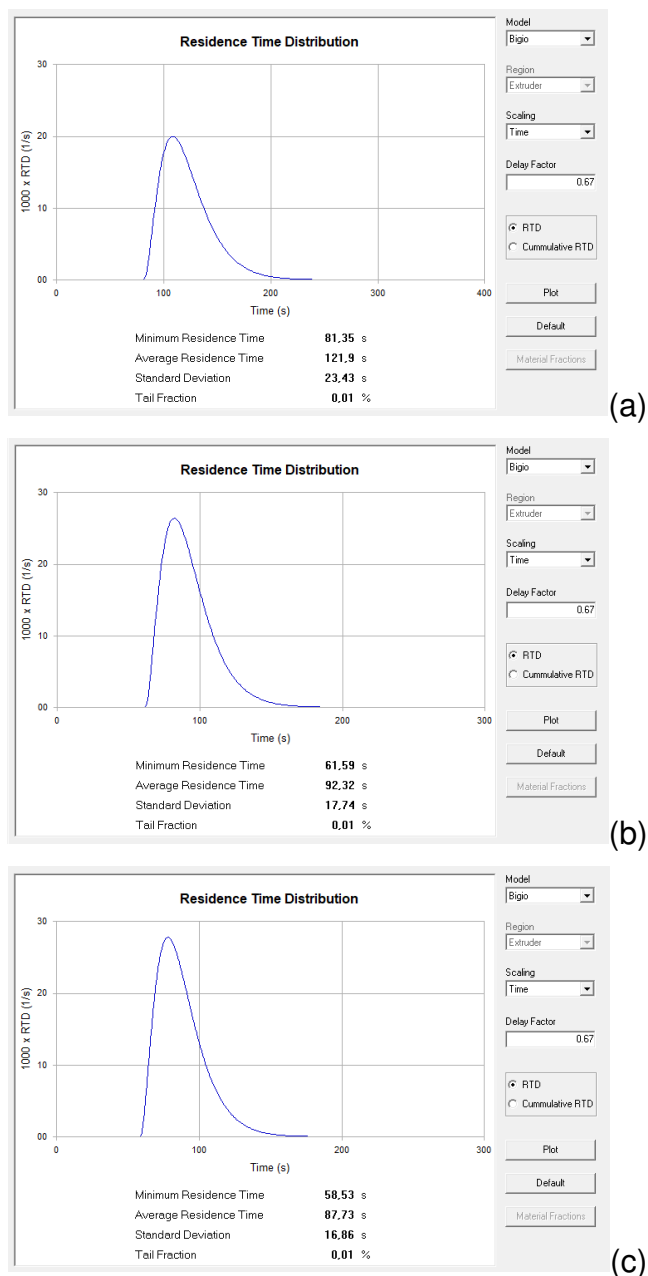


Figura 104 – RTD na câmara de processamento para 10 kg/h de compósitos PP/pó de madeira com 20% de carga processado a 100 rpm (a), 200 rpm (b) e 300 rpm (c).

A amplitude da RTD é pouco afetada pelo teor de carga. Observa-se um discreto aumento do desvio padrão, de 17,5 s para 18,2 s com o aumento do teor de carga entre 10% e 30%. O efeito da velocidade das roscas é mais significativo, com uma diminuição do desvio padrão de 23,4 s para 16,0 s quando a velocidade varia de 100 rpm para 300 rpm, que corresponde à uma diminuição do grau de mistura de 28%.

5 CONCLUSÕES

Foi demonstrada a viabilidade de processar um PP heterofásico de média fluidez com pó de madeira em extrusora de dupla rosca corrotacional modular, com alimentação dividida e diferentes teores de carga e condições de processamento. Uma seleção de variáveis de processo (temperatura e pressão do cabeçote, energia específica, etc.) foi registrada e analisada em função do tempo para diferentes composições e condições operacionais, verificando-se, em geral, as tendências esperadas.

Os testes reportados são uma primeira tentativa para obter informação de utilidade no planejamento de testes posteriores. Observou-se, por exemplo, que o estado estacionário de pressão e temperatura constantes no cabeçote não foi atingido entre testes no tempo disponibilizado (20 min).

O produto extrudado foi caracterizado reologica e termicamente; suas propriedades mecânicas em tração, flexão e impacto foram medidas, e sua morfologia estudada por microscopia óptica. A degradação durante o processamento dos compósitos foi estimada por reometria de torque em misturador interno de laboratório. O caráter excepcional dos compósitos com 10% de pó de madeira foi verificado pelos valores significativamente mais elevados (2× a 3×) do alongamento na ruptura e resistência ao impacto do compósito extrudado e da taxa de degradação no produto processado em misturador interno.

Extensivas simulações do processo com software especializado (WinTXS™) permitiram estudar a dependência com a composição e as condições operacionais de parâmetros e variáveis de processo inacessíveis experimentalmente.

Resumindo, foram estabelecidas e testadas as bases para o estudo compreensivo do processamento de compósitos de matriz termoplástica na extrusora de dupla rosca corrotacional do SENAI-CIMATEC.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para dar continuidade à pesquisa do presente trabalho:

- Processar os compósitos por mais tempo antes da coleta, para que a estabilização do processo seja atingida;
- Caracterizar termicamente e mecanicamente os compósitos processados em misturador interno;
- Mudar a configuração de rosca, para uma mais favorável ao processamento de compósitos;
- Fazer testes e análises com outras entradas de alimentação lateral;
- Fazer testes e análises em blendas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGASSANT, J. F.; AVENAS, P.; CARREAU, P. J.; VERGNES, B.; VINCENT, M. **Polymer Processing – Principles and Modeling**. 2ª ed. Munich & Cincinnati: Hanser, 2017.

ALBUS, S. Word market: polypropylene. **Kunststoffe International**, v. 100, n. 10, p. 61-67, 2010.

ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; DA SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L., Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

ANDERSON, P. G. Mixing practices in co-rotating twin screw extruders. In: I. Manas-Zloczower (ed), **Mixing and Compounding of Polymers**, 2ª edição. Munich & Cincinnati: Hanser, 2009; p. 947-980.

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba, 2005.

BATTISTELLE, R.; VIOLA, N. M.; BEZERRA, B. S.; VALARELLI, I. D. Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno reciclado e farinha de madeira sem aditivos. **Revista Matéria**, v. 19, p. 7-15, 2014

BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant fibers as reinforcement for green composites. In: MOHANTY, A.K.; MISRA, M; DRZAL, M. T. (eds), **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005; p. 51-123.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V.; FARUK, O. **Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers**. Shawbury: Rapra Technology, 2002.

BRASKEM, Polipropileno EP 440L, **Folha de Dados - Revisão 7**, 2015.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering. An Introduction**. 8ª edição. Hoboken: Wiley, 2010.

CANEDO, E. L. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2010.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª Edição. Campina Grande: PPGECEMat/PPGEP, 2017

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros: Modelagem e Simulação**. Campina Grande: PPGECEMat/PPGEP, 2017.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros: Tratamento de Dados e Modelagem Macrocínética**. ANP/PRH28/UFPE: Recife, 2016.

CANEDO, E.L. Computer simulation of plastics compounding operations in twin-screw extruders. **SPE Technical Papers**. v. 45, p. 310-316, 1999.

CARREAU, P. J.; DE KEE, D. C. R., CHHABRA, R. P. **Rheology of Polymeric Systems – Principles and Applications**. Munich & Cincinnati: Hanser, 1997.

CHASTAIN, C. Mechanical testing of materials. **Machine Design**, v. 42, p. 108, 1975.

CHEN, Z.; WHITE, J. L. Simulation of non-isothermal flow in twin screw extrusion. **International Polymer Processing**. v. 9, p. 310-318, 1994.

CIPRIANO, P. B. **Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande, 2012.

CIPRIANO, P. B. **Efeito das condições de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos de poli(3-hidroxiobutirato) e fibra de babaçu**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande, 2016.

CLEMONS, C. M. Wood Flour. In: M. Xanthos (ed), **Functional fillers for plastics**, 2ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, p. 269-290.

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER, M. E., **Bubbles, Drops, and Particles**. New York: Academic Press, 1978.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N.P., NEVES, S. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 154-165, 2003.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly (butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

COSTA A. R. M.; ITO E. N.; CAVALHO L.H.; CANEDO E. L. Non-isothermal melt crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate), poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its mixture. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, no prelo, 2018.

DEALY, E. L.; LARSON, R. G. **Structure and Rheology of Molten Polymers**", Munich & Cincinnati: Hanser, 2006

DEALY, J. M; WISSBRUN, K. F. **Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing – Theory and Applications**. New York: VanNostrand Reinhold, 1990.

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): effect of processing conditions and reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 124, p. 26-34, 2016.

DURIN, A.; DE MICHELI, P.; NGUYEN, H. C.; DAVID, C.; VALETTE, R.; VERGNES, B.; Comparison between 1D and 3D approaches for twin-screw extrusion simulation. **International Polymer Processing**. v. 29, p. 641-648, 2014.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL P., **Thermal Analysis of Plastics – Theory and Practice**. Munich: Hanser, 2004.

FALCÃO, G. A.; VITORINO, M. B.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017.

GAHLEITNER, M.; TRANNINGER, C., DOSHEV, P., Heterophasic copolymers of polypropylene: Development, design principles, and future challenges. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 130, p. 3928-3937, 2013.

GAO, J.; WALSH, G. C.; BIGIO, D.; BRIBER, R. M.; WETZEL, M. D., Residence time distribution model for twin-screw extruders. **AIChE Journal**, v. 45, p. 2541-2549, 1999.

GASNER, G. E.; BIGIO, D.; MARKS, C.; MAGNUS, F.; KIEHL, C. A new approach to analyzing residence time and mixing in a co-rotating twin screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, p. 286-298, 1999.

GODAVARTI, S. Thermoplastic wood fiber composites. In: MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, M. T. (eds), **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005; p. 357-399.

HILLIG, E.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. J. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **Revista Árvore**, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2008.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D.; RIES, A.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R. Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p. 1-9, 2017.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. D. S.; NETO, B.; DA CRUZ, M.; DINIZ, R. K. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Comparative study of the effect of TiO₂ and ZnO on the crystallization of PHB. **Revista Matéria**, v. 22, p. 1-7, 2017.

JEDYN, F. G. **Preparação e caracterização de compósitos reprocessados de matriz de polipropileno reforçados por serragem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba, 2017.

KARIAN, H. G. (ed). **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, 2^a ed, New York: Marcel Dekker, 2003.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. A. Polypropylene: structure, properties, manufacturing processes, and applications. In: KARIAN, H. G. (ed), **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, 2^a ed, New York: Marcel Dekker, 2003; p 25–48.

KOHLGRÜBER, K. **Co-rotating Twin-screw Extruders - Fundamentals, Technology, and Applications**. Munich & Cincinnati: Hanser, 2008.

LAFLEUR, P. G.; VERGNES, B. **Polymer Extrusion**, Hoboken: Wiley, 2014.

LIGOWSKI, E.; DOS SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. Composite materials based on fibers from sugar cane and recycled polymers obtained by extrusion technique. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, p. 70-75, 2015.

LIMA JR, R. G.; ARRUDA, S. A.; WELLEN, R. M. R.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; ALMEIDA Y. M. B. Nonisothermal melt crystallization in poly (ethylene terephthalate)/zinc oxide compounds. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3), Gramado (BR), 2016.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S.; SANTOS, B. F.; TAVARES, A. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 4, p. 775-787, 2017.

MACK, M. Corotating intermeshing twin-screw extruders: Berstorff's system. In: Todd, D. B. (ed), **Plastics Compounding**. Munich & Cincinnati: Hanser, 1998; p. 125-143.

MARINHO, V. A.; PEREIRA, C. A.; VITORINO, M. B.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MARKARIAN, J. Compounders look to simulation software for savings in time and costs. **Plastics Additives and Compounding**. v. 7, n. 2, p. 34-37, 2005.

MARKARIAN, J. Building the perfect model. Computer-based modelling tools can help compounders to understand processing characteristics and optimize screw designs. **Compounding World**. v. 20, n. 3, p. 31-40, 2018.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (eds), **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, 2ª edição, New York: Marcel Dekker, 1994.

OSWALD, T.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. **Polymer Processing. Modeling and Simulation**. Munich & Cincinnati: Hanser, 2009.

PASQUINI, N.(ed), **Polypropylene Handbook**, 2ª edição. Munich & Cincinnati: Hanser, 2005.

PolyTech, **WinTXS User Manual**. Versão 3. Prospect CT: PolyTech, 2010.

POTENTE, H.; BASTIAN, M.; FLECKE, J. Design of a compounding extruder by means of the SIGMA simulation software. **Advances in Polymer Technology**. v. 18, p. 147-170, 1999.

PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. **Polymer Engineering Principles. Properties, Processes, and Tests for Design**. Munich & Cincinnati: Hanser, 1993.

RAUWENDAAL, C., **Polymer Extrusion**, 5ª edição. Munich & Cincinnati: Hanser, 2014.

RIES, A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E.; DE ALMEIDA, Y. M.; WELLEN, R. M. Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. **Polymer Testing**, v. 50, p. 241-246, 2016.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; BARBOSA NETO, M. C.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of PBT/ZnO compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, DOI: 10.1007/s10973-017-6749-7, 2017.

SOUSA, J. C.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Crystallization and melting of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposites with coconut fiber. 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3), Gramado (BR), 2016.

TADMOR, Z.; GOGOS, C.G. **Principles of Polymer Processing**. 2ª edição. Hoboken: Wiley, 2006.

TAVARES, A. A.; SILVA, D. F.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L.; SILVA, S. M.; CANEDO, E. L. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. **Polymer Testing**, v. 50, p. 26-32, 2016.

TRIPATHI, D. **Practical Guide to Polypropylene**. Shawbury: Rapra Technology, 2002.

VAN KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. **Properties of polymers**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

VERGNES, B.; DELLA VALLE, G.; DELAMARE, L. A global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 1548-2634, 1998.

VITORINO, M. B.; CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.

WANG, Y., **Compounding in Corotating Twin-screw Extruders**. Shawbury: Rapra Technology, 2000.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of PHB/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Materials Research**, v. 30, p. 3211-3226, 2015.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, p. 215-220, 2013.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). Effect of heating/cooling rates on phase transformation. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, p. 296-304, 2015.

WHITE, J. L. **Twin Screw Extrusion**. Munich & Cincinnati: Hanser, 1991.