



M 2023

EXTRUSÃO E REOLOGIA DE COMPOSTOS RÍGIDOS DE PVC

RODRIGO CASTRO MACHADO VAZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Extrusão e reologia de compostos rígidos de PVC

Dissertação de Mestrado

de

Rodrigo Castro Machado Vaz

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIREs Lda.



Orientador na FEUP: Prof. Ricardo Santos

Coordenador na CIREs Lda.: Eng^o. Rogério Marques



julho de 2023

Agradecimentos

A realização desta dissertação contou com o apoio e contributo de diversas pessoas que me acompanharam nesta etapa. A todas eu aqui deixo as minhas palavras de profundo agradecimento.

Primeiramente aos colegas e (agora) amigos que, na CIRES Lda., me apoiaram e entusiasmarão nesta primeira jornada profissional. Verdadeiros colegas que partilharam os seus conhecimentos, de prática profissional e sugestões de trabalho que aqui apresentamos. Aos meus colegas de laboratório, por todo o apoio que me prestaram, saliento a contribuição da Engenheira Mariana Monteiro, que muito me ajudou na realização dos ensaios laboratoriais e o do Sr. Licínio Matos, que sempre esteve disponível com a sua experiência e profissionalismo.

Uma palavra de enorme gratidão deve ser dispensada ao Engenheiro Rogério Marques, pela sua paciência no acompanhamento de todo este meu trabalho. Dedicadamente e com amizade introduziu-me no ambiente empresarial e no “saber da experiência feita”. Ao meu orientador, Doutor Ricardo Santos, por todo o seu apoio, orientação bem como os conselhos e sugestões na revisão do texto da dissertação, permitiu-me chegar ao ponto onde estamos.

Finalmente, agradeço à minha família pelo apoio e carinho que sempre me fizeram sentir: a minha tia, meu irmão e meus pais.

Resumo

A presente dissertação descreve o trabalho realizado na empresa CIRES, Lda. Este teve dois objetivos principais. O primeiro, a definição das condições operatórias ótimas de extrusão de um composto de PVC rígido produzido pela CIRES, Lda. - baseado em VICIR S700 - numa extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica; o segundo, o estudo do comportamento reológico e processabilidade de três formulações distintas com base no referido VICIR S700 produzidas pela empresa PREVINIL. No âmbito do primeiro objetivo, foram definidas as condições de operação para a extrusão de filmes, de modo a obter uma transparência e teor de infundidos e/ou contaminação (sujidade) semelhante (apreciação visual a olho nu) ao filme de referência da extrusora monofuso, habitualmente usada no controlo de qualidade da CIRES, Lda. Para a otimização destas condições fez-se uso de um “*Film Quality Analyzer*” (FQA) com o propósito de avaliar a transparência dos filmes obtidos e a contagem do número de “fish-eyes” na área de filme analisada. Analisaram-se três compostos produzidos na PREVINIL, relativamente ao seu comportamento reológico e processabilidade. Para a avaliação reológica foi necessário alterar a velocidade de rotação dos parafusos da extrusora e parafuso da tremonha em simultâneo, usando-se a mesma velocidade nos dois. Alterou-se a temperatura do viscosímetro de forma a estudar como a alteração da velocidade dos parafusos, alteração da temperatura do viscosímetro e alteração da formulação poderão afetar o comportamento reológico e processabilidade. Para estudo do comportamento reológico fez-se uso de um SDV (“*Slit Die Viscometer*”) em linha da extrusora. O trabalho aqui descrito resultou na definição do melhor procedimento a utilizar com extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica existente na CIRES, Lda. e de como obter filmes de PVC rígido S700 e proceder à sua análise no FQA para identificação de defeitos presentes nos mesmos. Quanto aos compostos produzidos na PREVINIL, os resultados obtidos no SDV provaram que o comportamento reológico se alterou devido à mudança de estabilizante, mas pouco devido à alteração do “processing aid”. Quanto ao débito pode-se dizer que o mesmo não se influencia pelo tipo de formulação sendo proporcional à velocidade que se usa nos fusos. Já o torque, queda de pressão no viscosímetro e pressão à entrada do mesmo revelou-se dependente da formulação. Em termos de processabilidade verificou-se que o composto estabilizado a CaZn irá degradar mais facilmente ao ser extrudido, visto que as cores dos filmes produzidos com este composto apresentam uma cor amarelada/esverdeada por isso a formulação deve ser alterada e que pelos resultados é possível concluir que é plausível a realização da alteração do “processing aid”.

Palavras Chave: S-PVC rígido; extrusão; reologia; analisador de qualidade de filme (FQA); CaZn; “olhos de peixe” (“fish-eyes”); Viscosímetro de fenda (“Slit Die Viscometer” - SDV); Ajudante de processo (“processing aid”).

Abstract

This thesis describes the work done at CIRES Ltd. It is a twofold work with a first part in which we elaborate and describe the best operating conditions for the extrusion of rigid S700 PVC, in a conical counter-rotating twin-screw extruder. The second part of our study is on the rheological behavior and processability of three different formulations of rigid S-PVC processed according to the operating conditions defined by us. The aforementioned operating conditions were defined for the extrusion of S700 rigid PVC composite films; the changes in the conditions were based on the visual appearance of the film, without any measurement. From a naked eye observation, it was verified the variation of transparency and the presence of gels and/or contamination. For the optimization of these conditions, we used a "Film Quality Analyzer" (FQA) that identified and analyzed the number of a so called "fish-eyes" presented in the films. As for the three compounds produced at PREVINIL it was studied their rheological behavior and processability. It was analyzed how the change of the screws rotation speed, the temperature in the viscometer and the change in the formulation could affect the rheological behavior and processability. The study results were obtained by using a SDV (Slit Die Viscometer) in-line with the extruder.

The results described and developed by us gives a better grasp on the best procedure to obtain PVC S700 films in a counter-rotating conical twin-screw extruder, like the one being used at CIRES Ltd.

The analysis in the SDV of the compounds produced at PREVINIL proved that the rheological behavior changed when the stabilizer was changed but as for the processing aid there was practically no change. When it comes to flow rate, we can describe it as behavior that is not influenced by the type of formulation but proportionally related to the screws rotation speed. As for the torque, it became clear that pressure drops in the viscometer and pressure at the inlet of the viscometer were dependent of the formulation.

As for processability, it was confirmed that the compound stabilized with CaZn will more easily degrade when extruded, considering the yellow/greenish tan films produced. This latter evidence leads us to believe that the formulation needs to be changed. The end results proved that a change in processing aid is something possible.

Keywords:

Rigid S-PVC; extrusions; rheology; Film Quality Analyzer (FQA); CaZn; fish-eyes; Slit Die Viscometer, processing aid.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Rodrigo Castro Machado Vaz

Rodrigo Castro Machado Vaz

03 de julho de 2023

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho	2
1.4	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	O PVC	4
2.1.1	Monómero de cloreto de vinilo	4
2.1.2	Poli (cloreto de vinilo) características e aplicações	5
2.1.3	Classificações dadas à polimerização do PVC	6
2.1.4	Valor K	6
2.2	Formulação	7
2.2.1	Aditivação	8
2.2.2	Estabilizadores (ou estabilizantes)	8
2.2.3	Lubrificantes	8
2.2.4	Plastificante	9
2.2.5	Carga (“filler”)	9
2.2.6	Modificador de impacto	9
2.2.7	Pigmentos/corantes	10
2.3	Mistura	10
2.4	Gelificação	11
2.5	Extrusão	11
2.5.1	Extrusoras de parafuso	12
2.5.2	Extrusoras monofuso	12
2.5.3	Extrusoras Duplo Fuso	13
2.5.4	Partes da extrusora	13
2.5.5	Tremonha	13
2.5.6	Cilindro	14
2.5.7	Cabeça de extrusão ou fieira	14
2.5.8	Processamento do PVC rígido	15
2.6	Reologia dos materiais	16
2.6.1	Comportamento newtoniano	17
2.6.2	Comportamento não Newtoniano	18
2.6.3	Pseudoplásticos vs dilatante	18
2.6.4	Modelos para os pseudoplásticos	19
3	Materiais e métodos	21
3.1	Trabalho experimental realizado	21
3.2	Materiais e Métodos para ensaios de extrusão	22
3.2.1	Materiais	22
3.2.2	Método de extrusão de filme	22
3.2.3	Adaptação do Método para FQA	24
3.3	Comportamento reológico e possessibilidade	25
3.3.1	Materiais usados	25

3.3.2	Método genérico de SDV	26
3.3.3	Adaptação do método para o caso em estudo	28
3.4	Estabilidade térmica estática	29
3.5	Tempo de fusão	30
3.6	Tempo de degradação	30
4	Resultados	31
4.1	Resultados FQA	31
4.2	Estabilidade térmica estática	32
4.3	Reómetro de torque	33
4.3.1	Avaliação (comparativa) do tempo de fusão dos compostos	33
4.3.2	Estabilidade térmica dinâmica	35
4.4	Reologia	37
5	Conclusões	44
5.1	Trabalho realizado	44
5.2	Processo desenvolvido	44
5.2.1	Procedimento de FQA	44
5.2.2	Comportamento reológico dos compostos da PREVINIL	44
5.3	Utilidade dos resultados	45
6	Avaliação do trabalho realizado	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Outros Trabalhos Realizados	46
6.3	Apreciação Final	46
	Bibliografia	47
	ANEXO	
	Tabela A - Diferentes grades de S-PVC produzidos na CIREL Lda. e suas aplicações	51
	APÊNDICES	
	Apêndice A - Otimização das condições usadas nos testes do tempo de fusão	52
	Apêndice B - Método de funcionamento: Extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica: PVC-U	53
1	Objetivo	53
2	Princípio do método	53
3	Aparelho, utensílios e materiais	53
4	Procedimento de extrusão para a feira	54
4.1	Procedimento de arranque e ensaio	54
4.2	Procedimento de paragem	56

5 Procedimento de extrusão para o viscosímetro	57
6 Procedimento de Aquecimento	58
Apêndice C - Determinação quantitativa de “olhos de peixe” em PVC rígido utilizando uma extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica	60
1 Objetivo	60
2 Princípio do método	60
3. Aparelho, utensílios e materiais	60
4. Condicionamento	61
5. Procedimento	
5.1 Preparação de premix líquido, sólido e de pigmentos	61
5.2 Formulação	61
5.3 Preparação da mistura	61
5.4 Extrusão	62
5.4.1 Procedimento de arranque e ensaio	62
5.4.2 Procedimento de análise FQA	64
5.4.3 Procedimento de paragem	65
6. Procedimento de Aquecimento	65
Apêndice D - Relatório de ensaios de FQA	67

Lista de Figuras

Figura 1 -	Representação da estrutura molecular do VCM	4
Figura 2 -	Representação da reação de polimerização do VCM.....	5
Figura 3 -	Produção de plásticos a nível global em 2021	5
Figura 4 -	Procura de PVC em 2021 a nível global	6
Figura 5 -	Representação genérica das etapas desde da resina de PVC, até aos produtos finais	7
Figura 6 -	Representação esquemática de um fuso simples	12
Figura 7 -	Configurações dos duplos fusos	13
Figura 8 -	Representação esquemática de uma extrusora	13
Figura 9 -	Representação da tremonha do tipo “crammer feeder”	14
Figura 10 -	Duplo fuso com configuração paralela	15
Figura 11 -	Duplo fuso com configuração cónica	16
Figura 12 -	Comportamento típico dos fluidos Newtonianos	17
Figura 13 -	Comportamento típico dos fluidos pseudoplásticos	18
Figura 14 -	Comportamento típico dos fluidos dilatantes	19
Figura 15 -	Curva de viscosidade típica de pseudoplásticos em escala logarítmica	19
Figura 16 -	Medidores e resistências usados para a extrusão de filmes, no programa “WinExt”	22
Figura 17 -	Fotografia da montagem utilizada para a extrusão de filmes	22
Figura 18 -	Fotografia da montagem utilizada para a extrusão de filmes e sua análise no FQA (CIRES, Lda.)	24
Figura 19 -	Medidores e resistências usados para os ensaios SDV, no programa “WinExt”	28
Figura 20 -	Fotografia da montagem utilizada para os ensaios de reologia com o SDV (CIRES, Lda.)	28
Figura 21 -	Fotografia da estufa utilizada para os ensaios de estabilidade estática (CIRES Lda.)	29
Figura 22 -	Fotografia do reómetro de torque utilizado nos ensaios (CIRES Lda.)	30
Figura 23 -	Estabilidade térmica estática dos compostos “P”, “CZ” e “R”	32
Figura 24 -	Plastogramas das características de fusão dos compostos “P”, “R” e “CZ”	33

Figura 25 -	Curva da evolução da temperatura ao longo do ensaio de determinação do tempo de fusão	34
Figura 26 -	Plastogramas das características de degradação dos compostos "P", "R" e "CZ"	35
Figura 27 -	Curvas de viscosidade (▲) e fluxo (■) para compostos	37
Figura 28 -	Curvas de viscosidade dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■).....	38
Figura 29 -	Curvas de fluxo dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■).....	38
Figura 30 -	Temperatura do fundido dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C(■).....	39
Figura 31 -	Queda de pressão para compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■).....	40
Figura 32 -	Torque quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■)	41
Figura 33 -	Evolução da temperatura na resistência quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■).....	41
Figura 34 -	Evolução da temperatura na resistência HZ3 quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C(■).....	42
Figura 35 -	Caudal Mássico quando o viscosímetro se encontra a 195 °C(▲) e 185 °C(■)	42

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Propriedades físicas do VCM		4
Tabela 2 -	Resultados obtidos para testes de FQA		31
Tabela 3 -	Características de fusão dos compostos "R", "P" e "CZ"		35
Tabela 4-	Características de degradação dos compostos "P", "R" e "CZ"		36
Tabela 5 -	Constantes "n" e "k" do modelo "Power-Law" para os compostos "CZ", "R" e "P" quando o viscosímetro a 195 °C e a 185 °C		37

Notação e Glossário

K	Valor K	
η_{sol}	Viscosidade do solvente	Pa·s
η_{s}	Viscosidade da solução	Pa·s
c	Concentração da solução	g·cm ⁻³
η_0	Viscosidade taxa de corte zero	Pa·s
η_{∞}	viscosidade de corte infinita	Pa·s
k	Índice de consistência	Pa·s ⁿ
n	Índice Power Law	
$\dot{\gamma}$	Taxa de corte	s ⁻¹
τ	Tensão de corte	Pa
Δp	Queda de pressão	bar
l	Distancia entre os medidores de pressão do viscosímetro	cm
H	Altura do canal do viscosímetro	cm
$\dot{m}$	Caudal mássico de material fundido	g·min ⁻¹
ρ	Densidade do fundido	g·cm ⁻³
$\dot{V}$	Caudal volumétrico de material fundido	cm ³ ·min ⁻¹
W	Largura do canal do viscosímetro	cm
L	Comprimento do fuso	cm
D	Diâmetro do fuso	cm

Lista de Siglas

CIRES Lda.	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Limitada.
PVC	Policloreto de Vinilo
VCM	Cloreto de Vinilo
FQA	“Film Quality Analyser”
E-PVC	Policloreto de Vinilo obtido pelo processo de polimerização em Emulsão
S-PVC	Policloreto de Vinilo obtido pelo processo de polimerização em Suspensão
M-PVC	Policloreto de Vinilo obtido pelo processo de polimerização em Massa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ZP1	Zona de Produção 1
ZP2	Zona de Produção 2
ISO	“International Organization for Standardization”
OHSAS	“Occupational Health and Safety Assessment Series”
UV	Ultravioleta
SFL	“Specific feeding load”
SDV	“Slit Die Viscometer”
FQA	“Film Quality Analyser”
PREVINIL	Empresa Preparadora de Compostos Vínílicos, S.A.
RPM	Rotações por minuto

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Na sequência da aquisição de uma nova extrusora de duplo fuso contra-rotativa cônica por parte da empresa CIRES Lda., colocou-se o desafio de elaborar um procedimento do seu funcionamento com a fiação e o viscosímetro para a caracterização de compostos de PVC rígidos. A novidade da máquina impôs a necessidade de elaborar um procedimento de obtenção de filmes deste composto de PVC rígido de referência, baseado em VICIR S700 de CIRES Lda. sendo o primeiro objetivo desta Dissertação de mestrado a obtenção deste procedimento e a sua otimização de tal forma que os filmes obtidos por esta extrusora tenham qualidade suficiente para testes no FQA (*Film Quality Analyser*). Deste modo cumprir o objetivo de, na eventualidade da extrusora monofuso ter algum problema, existir um procedimento para realizar estes testes de FQA com a extrusora duplo fuso nova.

Outra linha de ação, explorada na presente dissertação, foi o estudo reológico de compostos produzidos pela empresa PREVINIL, pertencente ao grupo CIRES Lda.. A justificação do estudo surge como preocupação ambiental de procurar um estabilizante mais amigo do ambiente que o Metil Estanho, aliando a preservação ambiental com a necessidade industrial de manter o mesmo comportamento e estabilidade térmica. Seguidamente questiona-se da viabilidade da mudança de uma formulação em uso para outra com diferente “processing aid”. Foi obtido outro procedimento de extrusão focado na necessidade de estudar o comportamento reológico destes três compostos, todos eles de PVC rígido baseado em VICIR S700. Um deles o composto de referência - composto (R) - e outros dois com uma formulação alterada com o propósito de estudar as questões há pouco colocadas. Um dos compostos com “processing aid” diferente dos restantes - composto (P) – foi testado de modo a saber da possibilidade de substituição de “processing aid”. Outro composto viu alterado o seu estabilizante para um à base de cálcio-zinco -composto (CZ) - foi testado para se verificar se o mesmo dava resposta à procura de um estabilizante mais “eco-friendly” que o Metil Estanho.

1.2 Apresentação da Empresa

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas (CIRES Lda.) foi fundada em 1960 e tem a sua sede em Estarreja. De acordo com a informação fornecida na página oficial da empresa, desde 2009 integra o grupo Shin-Etsu, o maior produtor mundial de PVC, com uma capacidade de fabrico na ordem das 4 milhões de toneladas, cerca de 10 % do consumo global mundial [21].

A fábrica de Estarreja detém várias certificações como a Certificação de Qualidade ISO 9000, a Certificação Ambiental ISO 14001 e a Certificação de Segurança e Saúde Ocupacional OHSAS 18001 [22]. A zona de produção da fábrica subdivide-se em duas zonas de produção: a ZP1 produz 10 kt·ano⁻¹ E-PVC e 24 kt·ano⁻¹ S-PVC de elevado peso molecular e a ZP2 produz 152 kt·ano⁻¹ S-PVC, Zona de Produção 1 e 2, respetivamente [1].

A empresa apresenta uma vasta gama de homopolímeros de cloreto de vinilo, fabricados pelo processo de polimerização em suspensão (S-PVC) e em emulsão (E-PVC). O portfólio da CIRES Lda., inclui uma vasta gama de polímeros de S-PVC desde “commodities” (para aplicações na construção civil) a especialidades (polímeros de elevado desempenho), e ainda polímeros de E-PVC para plastisóis, especialmente para aplicações em revestimentos diversos nomeadamente no sector automóvel entre outros.

Empresa colaboradora da CIRES Lda., e pertencente ao grupo empresarial, a PREVINIL-Empresa Preparadora de Compostos Vinílicos, S.A, tem a sua sede em Alverca desde 1969, e fornece compostos de PVC.

1.3 Contributos do autor para o Trabalho

Este trabalho incide na obtenção das condições de extrusão de compostos de PVC rígido baseado em VICIR S700 numa extrusora recém adquirida pela CIRES Lda. e na avaliação da viabilidade ou necessidade de alteração destas condições para a extrusão de quatro compostos de PVC com formulações distintas. Elaborou-se um processo de extrusão e otimização do mesmo para os testes de FQA do composto da CIRES Lda.. Posteriormente os dados desta investigação foram usados para otimização e estudo de processabilidade e reologia dos três compostos da PREVINIL.

1.4 Organização da Dissertação

O presente trabalho organiza-se de acordo com as seguintes secções:

Secção 1 - Introdução: enquadramento, apresentação da empresa, contributos e organização da dissertação.

Secção 2- Contexto e Estado de Arte: introdução teórica relativamente ao polímero PVC: principais características, principais aditivos e aplicações. Diferentes tipos de extrusoras e comportamentos reológicos.

Secção 3 – Materiais e Métodos: apresentação do material, e descrição dos métodos usados nos ensaios realizados.

Secção 4 – Resultados e Discussão: apresentação dos resultados dos ensaios realizados e respetiva discussão.

Secção 5 - Conclusão: apresentação, de forma sucinta, das principais conclusões deste projeto.

Secção 6 - Avaliação do trabalho realizado: Cumprimento ou não dos objetivos estabelecidos.

2 Contexto e Estado de Arte

2.1 O PVC

2.1.1 Monómero de cloreto de vinilo

O cloreto de vinilo [CAS #75-01-4], $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, tem a designação segundo a IUPAC de cloroeteno, na comunidade científica e em ambiente industrial faz-se uso da sigla VCM, do inglês “Vinyl Chloride Monomer”. Em condições normais de pressão e temperatura, apresenta-se na forma gasosa, sendo totalmente incolor e tendo um ligeiro cheiro adocicado, contudo é normalmente manipulado como um líquido volátil sobre pressão. Em termos de solubilidade, o VCM é solúvel em hidrocarbonetos, ésteres, na maior parte dos solventes orgânicos e em álcoois. A 1 atm e 25 °C verifica-se que a concentração de equilíbrio do mesmo na água é de 0,276 %(m/m) enquanto que nestas mesmas condições a concentração de água no VCM é apenas de 0,0983 %(m/m) [4].

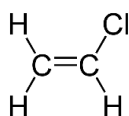


Figura 1 - Representação da estrutura molecular do VCM

Na Figura 1 encontra-se uma representação da estrutura molecular do VCM. Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades físicas do VCM [4] [13].

Tabela 1 - Propriedades físicas do VCM [13]

Propriedade	Valor
Massa molecular / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	62,4985
Ponto de fusão (101,3 MPa) / °C	259,25
Ponto de ebulição (101,3 MPa) / °C	119,36
Temperatura crítica / °C	432
Pressão crítica / MPa	5,67
Volume crítico / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	179
Entalpia de fusão / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	4,74
Entalpia de vaporização / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	20,11
Entalpia de formação / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	28,45
Energia de formação de Gibbs / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	41,95
Limites de Explosividade no ar / % Vol.	Limite Superior 3,3 Limite inferior 3,6
Temperatura de Auto-ignição / °C	745

2.1.2 Poli (cloreto de vinilo) características e aplicações

O poli (cloreto de vinilo) [CAS #9002-86-2] é um homopolímero termoplástico linear resultante da polimerização do VCM.

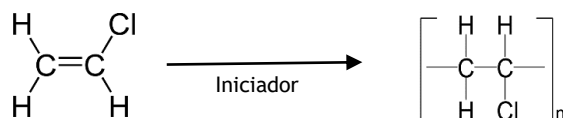


Figura 2 - Representação da reação de polimerização do VCM (adaptado de [13])

A representação genérica desta reação encontra-se na Figura 2, e resulta no vulgarmente denominado PVC, do inglês “Poly Vinyl Chloride”.

A história do PVC começa no século XIX quando, em duas situações distintas, foi acidentalmente produzido. A primeira situação ocorreu em 1835 por Henry Victor Regnault e o seu professor Justus von Liebig e a segunda em 1872 por Eugen Baumann. Nestas duas situações distintas o PVC surgiu quando frascos que continham VCM foram expostas à luz solar. No ano 1912 desenvolveu-se uma forma de produzir a nível industrial o VCM a partir do acetileno e do cloreto de hidrogénio. Em 1915 descobriu-se que peróxidos orgânicos poderiam servir como iniciadores da polimerização do VCM. No ano de 1926, Waldo Semon conseguiu desenvolver um método para adicionar plastificantes ao PVC e, assim, obter um material mais flexível e com um processamento mais fácil [13].

O PVC é um dos plásticos mais versáteis, sendo que a chave para a sua versatilidade decorre dos átomos de cloro e à diversidade de aditivos que confere ao PVC um grande leque de aplicações. O átomo de cloro confere um caráter muito polar ao PVC, que associado à sua conformação praticamente sindiotática, leva a níveis de cristalinidade muito reduzidos, verificando-se boas propriedades mecânicas como a grande viscosidade do fundido com peso molecular relativamente baixo, e a capacidade de manter boas propriedades mecânicas, mesmo quando há o uso de muito plastificante [3] [23].

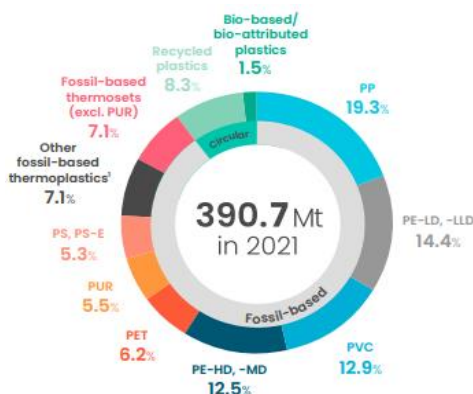


Figura 3 - Produção de plásticos a nível global em 2021 [24]

O PVC é o terceiro termoplástico mais consumido no mundo, logo a seguir ao polipropileno (PP) e polietileno (PE), como é possível verificar na Figura 3.

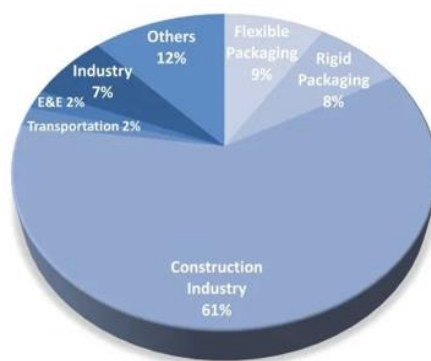


Figura 4 - Procura de PVC em 2021 a nível global [25]

O PVC é resistente à abrasão, tem baixo peso e boas propriedades mecânicas, sendo estas características muito apelativas em áreas da construção civil, verificando-se no gráfico da Figura 4 que a maior parte do PVC é usado nesta área de longa duração. Para além disso é um material possível de aplicar em produtos de exterior visto que para além de duradouro é resistente à corrosão química e à radiação ultravioleta (UV). O PVC é extremamente competitivo no que diz respeito ao custo, propriedades físicas e técnicas. Outras características do PVC, que o tornam apelativo, são a resistência ao fogo, baixa permeabilidade, e o seu grande isolamento térmico, elétrico e acústico.

Por serem termoplásticos podem ser reciclados e, como apenas 42 % da composição do PVC são hidrocarbonetos e os restantes 58 % cloro, ao contrário de muitos dos polímeros o PVC é menos dependente do petróleo e gás natural [3] [13].

2.1.3 Classificações dadas à polimerização do PVC

Existem vários processos de polimerização para o PVC, contudo a nível comercial as mesmas reduzem-se a apenas três onde aproximadamente 80 %, 12 % e 8 % são produzidos por polimerização: em suspensão (S-PVC), em emulsão (E-PVC) e em massa (M-PVC), respetivamente [26].

2.1.4 Valor K

Em termos comerciais para além de se indicar se o PVC em causa é S-PVC, M-PVC ou E-PVC importa indicar o seu “Valor K”; isto é, o índice da massa molecular média do PVC. O “Valor K”

são calculadas a partir dos tempos de fluxo do solvente e da solução num viscosímetro de tubo capilar utilizando as equações (2.1) e (2.2) [10].

$$\frac{(\eta_s - \eta_{sol})}{c \cdot \eta_{sol}} \quad (2.1)$$

η_{sol} Viscosidade do solvente

η_s Viscosidade da solução

c concentração da solução

$$\ln\left(\frac{\eta_s}{\eta_{sol}}\right) = \frac{c \cdot K}{1000} \cdot \left(\frac{75 \cdot K}{1,5 \cdot c \cdot K + 1000} + 1\right) \quad (2.2)$$

Na Tabela A em ANEXO apresentam-se os tipos, vulgarmente e doravante designados por “grades” de S-PVC que são produzidos na CIRES Lda. e quais as aplicações recomendadas para cada “grade”.

2.2 Formulação

Ao falar de PVC a terminologia usada para definir alguns termos pode ser resultado da tradução do Inglês, mas neste trabalho a nomenclatura é a utilizada em ambiente industrial. A resina de PVC, refere-se à matriz polimérica virgem que se obtém logo após o processo de produção deste polímero.

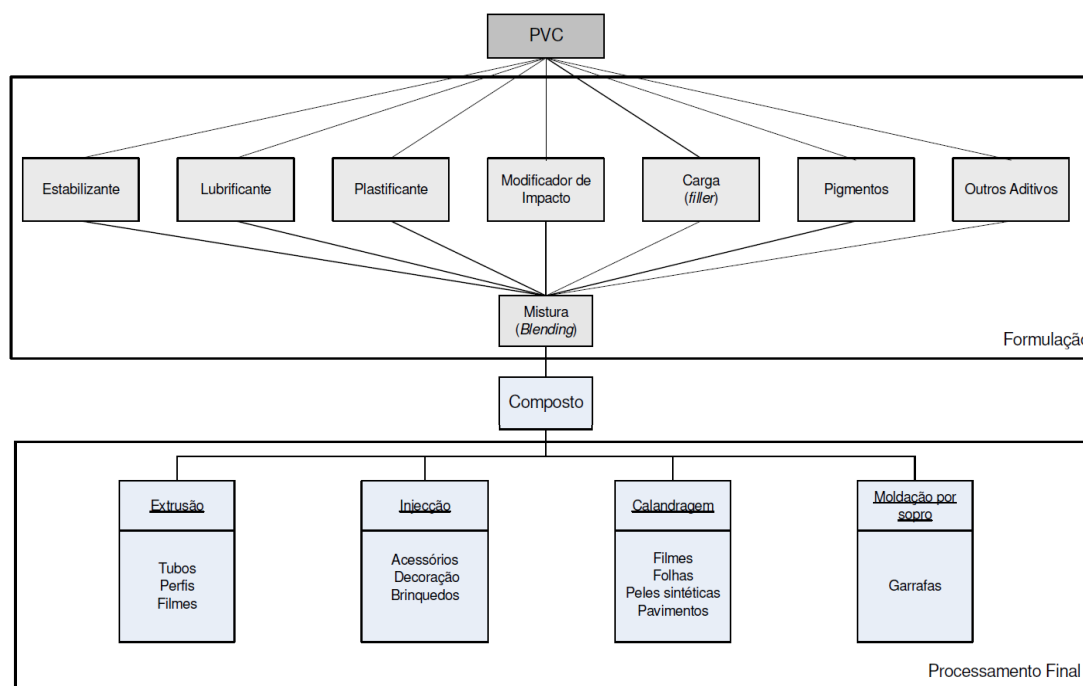


Figura 5 - Representação genérica das etapas desde da resina de PVC, até ao produto final [16]

O “Composto” é obtido quando se adiciona aditivos à resina, a este processo chamamos de aditivação, e ocorre a mistura destes de acordo com uma “Formulação”. Na Figura 5 mostra-se uma representação genérica das etapas desde da resina até se obterem produtos finais.

2.2.1 Aditivação

Como já referido uma das características mais apelativas dos compostos de PVC, é a sua versatilidade, que resultou da mistura com aditivos existentes no mercado. O uso de diferentes tipos e/ou quantidades de aditivos de acordo com determinada formulação permite, para o mesmo tipo de resina, a obtenção de compostos muito distintos. O processamento dos mesmos é, por isso, obrigatoriamente distinto.

Os aditivos podem assumir papéis muito distintos podendo ser usados para facilitar o processamento, estabilidade térmica, ou modificar propriedades físicas, propriedades de superfície, propriedades óticas, estrutura molecular entre outras.

2.2.2 Estabilizadores (ou estabilizantes)

A função deste tipo de aditivos é a de retardar a degradação do polímero devido às temperaturas de processamento. Uma das características essenciais de um estabilizador é a sua alta reatividade, permitindo assim a sua atuação rápida. A degradação do PVC começa com reações de eliminação seguida de uma reação em cadeia. É importante ter em conta que a degradação pode ser acelerada devido à presença de oxigénio, HCl e sais de HCl de bases fracas. Os estabilizadores térmicos estabilizam o PVC através das seguintes formas de estabilização: substituição dos grupos clorados instáveis, neutralização do HCl, adição a ligações duplas, prevenção da oxidação, desativação de radicais livres e complexação de produtos da degradação [5].

2.2.3 Lubrificantes

Os lubrificantes conseguem melhorar o escoamento do polímero que está a ser processado, facilitando assim a sua transformação. Ao contrário da estabilização, que consiste em reações químicas, a lubrificação consiste em fenómenos físicos onde, pelo uso do lubrificante, se pretende reduzir fricções que existem no processamento.

Relativamente à função dos lubrificantes na melhoria do escoamento, podemos distinguir duas formas distintas para obter esse objetivo; uma a de redução da aderência entre o fundido e as superfícies metálicas, a outra redução da fricção entre as cadeias de polímeros. Na primeira -

redução aderência entre o fundido e as superfícies metálicas - o lubrificante atua como “lubrificante externo”. Geralmente são lubrificantes pouco compatíveis com o fundido, por isso não alteram a sua viscosidade, mas migram para a superfície, criando um revestimento nessa interface entre fundido e superfície metálica reduzindo assim a adesão que existia entre os dois. A segunda forma de atuação do lubrificante – reduzindo a fricção entre as cadeias de polímeros - ocorre quando o lubrificante é compatível com o polímero; distingue-se da primeira opção por alterar a viscosidade [5].

Outra alternativa é a de um lubrificante que conjugue estas duas formas aqui mencionadas. Deve-se usar lubrificantes tanto no caso do PVC rígido como no PVC flexível. Contudo para compostos de PVC rígido deve-se ter especial cuidado e usar os dois tipos de lubrificantes, pois iremos neste caso ter uma maior dificuldade de processamento [10].

2.2.4 Plastificante

O plastificante é responsável por aumentar flexibilidade do PVC. Comercialmente, polímeros como o PVC apresentam-se como sólidos duros, visto que as temperaturas de transição vítrea dos mesmos são superiores à temperatura ambiente. O plastificante, consegue aumentar a flexibilidade pois reduz a temperatura vítrea do polímero. Tal é possível porque o plastificante é adicionado ao PVC antes do seu processamento. Com a solvatação do polímero, temos um afastamento das cadeias poliméricas e consequente redução da intensidade das forças intermoleculares coesivas reduzindo assim a temperatura de transição vítrea [7] [10].

2.2.5 Carga (“filler”)

Com o uso da carga (“filler”) pretende-se alterar as propriedades físicas e/ou reduzir os custos do composto final. Neste trabalho não foram usadas nem cargas nem plastificantes.

2.2.6 Modificador de impacto

O PVC é um material dúctil. Os modificadores de impacto, ao serem usados em PVC rígido, têm como objetivo melhorar ainda mais o comportamento mecânico do composto quando o mesmo sofre impacto. Deste modo, os modificadores de impacto alteram a capacidade que o PVC tem de absorver energia associada ao impacto e dissipar a mesma de forma não destrutiva [10].

2.2.7 Pigmentos/corantes

Quer os pigmentos quer os corantes têm como função conferir cor. Contudo existe diferença entre estes, sendo esta a solubilidade que estes têm no meio de aplicação. Enquanto que os pigmentos são insolúveis nos polímeros dando cor e opacidade, os corantes são solúveis nos polímeros permitindo que o plástico tenha cor e também transparência [27].

2.3 Mistura

Numa fase anterior ao processamento do PVC, os aditivos e a resina de PVC têm que ser misturados, de modo a obter um composto de PVC. Podem-se distinguir dois tipos de mistura, a “dry-blend” e a “wet-blend”. No caso do tipo “dry-blend” obtém-se um produto seco. Nesta situação é necessário garantir um arrefecimento adequado de modo a evitar a formação de aglomerados ou agregados. Quanto ao segundo tipo de mistura – a “wet-blend” - obtém-se um produto que não fica seco mesmo à temperatura ambiente e, neste caso, a alimentação do composto é mais difícil. Por este motivo, no caso de compostos de PVC é mais comum a produção de “dry-blends”. Em termos de misturadores pode distinguir-se misturadores de baixa velocidade e a de alta velocidade (também denominadas por misturadores intensivos). Os misturadores de baixa velocidade são mais usados para misturas mais difíceis de dispersar, com viscosidades elevadas e com as quais se pretenda evitar o sobreaquecimento. Pelo contrário os misturadores de alta velocidade não conseguem ser usados quando se trata de materiais com grande viscosidade devido ao seu sobreaquecimento. De qualquer modo, estes tipos de misturadores são mais vantajosos quando se pretende maior capacidade e velocidade de produção de composto. Os misturadores de baixa velocidade têm uma capacidade limitada e possuem longos ciclos de mistura. No caso do PVC rígido é mais frequente o uso de misturadores de alta velocidade de modo a produzir “dry-blends”. Neste tipo de processo o material é sujeito a altas tensões de corte e ao aquecimento do material. A mistura leva à dispersão do PVC e dos aditivos de uma forma mais uniforme. Com o aumento da temperatura até um valor acima de 100 °C verifica-se a diminuição de alguma humidade residual que ainda existiria na resina do PVC. Quando a temperatura está suficientemente alta (acima de 70 °C) adicionam-se os aditivos líquidos. O produto obtido é um composto de PVC em forma de pó seco conhecido por “dry-blend”. Se necessário, em especial nos compostos flexíveis, procede-se à granulação do composto em pó através do uso de extrusoras também conhecidas por granuladoras. O composto final pode, então, ser cortado à superfície da fieira, permitindo um composto granulado já pré-gelificado, facilitando o processamento final por extrusão. Em

ambiente industrial utiliza-se muitas vezes o termo “pellet” para se referir à forma granulada [12] [18] [20].

2.4 Gelificação

Temperatura e tensão local têm um efeito na estrutura original das partículas de PVC num processo denominado de “gelificação”. Durante o processamento por extrusão, calandragem, a estrutura das partículas de PVC é destruída para dar origem a um fundido. O processamento é um processo progressivo desde o “dry-blend” até à obtenção de um fundido. No fundido é também possível observar a identidade dos grãos, desde aglomerados de partículas primárias, partículas primárias e seus domínios. A estrutura hierárquica inicial das partículas de PVC é progressivamente perdida durante o processamento. A extensão da alteração da estrutura inicial é denominada de grau de gelificação. Durante o arrefecimento do fundido há formação de uma estrutura diferente da inicial com novas regiões de estruturas ordenadas, com um menor grau de perfeição que a inicial, que nos permite falar de uma “cristalinidade secundária” [8].

2.5 Extrusão

A extrusão é uma das formas mais usadas na indústria quando se pretende processar compostos poliméricos, sendo também um dos métodos mais usados no processamento de produtos da indústria alimentar e farmacêutica. A extrusão consiste em forçar um material através de um orifício, no caso da extrusão de polímeros consiste na saída do material fundido sendo que o formato da saída irá definir a forma do produto final. Podemos dividir as extrusoras em três grandes categorias, que diferem na forma como o material é transportado. Normalmente na indústria, assim como as usadas na CIRES Lda. são as extrusoras de parafuso, mas também existem extrusoras de tambor ou disco e extrusoras de êmbolo. As extrusoras de parafuso, tal como o nome indica, fazem uso de um parafuso “sem fim” ou parafuso de Arquimedes para o transporte do material. Estas extrusoras são classificadas mediante o número de fusos. Caso tenham apenas um fuso, são extrusoras monofuso; quando têm dois fusos, extrusoras duplo fuso. Mais raro, são aquelas que possuem mais que dois fusos, caso das extrusoras planetárias. As extrusoras de tambor ou disco, transportam o material com tambores ou discos. As extrusoras de êmbolo, utilizam um embolo para transportar o material. Outra forma de classificar as extrusoras é como as mesmas operam. Estas podem operar de forma contínua, como no caso das extrusoras de parafuso e as extrusoras de tambor ou disco, ou operar de forma descontínua, como acontece para processos cíclicos [10] [11].

2.5.1 Extrusoras de parafuso

As extrusoras de parafuso são as mais utilizadas na indústria e as que foram utilizadas para realizar este trabalho, por este motivo, o maior interesse em descrever este tipo de extrusoras. De um modo geral este tipo de extrusora usa como matéria prima de extrusão “dry-blend” ou “pellets” [10].

2.5.2 Extrusoras monofuso

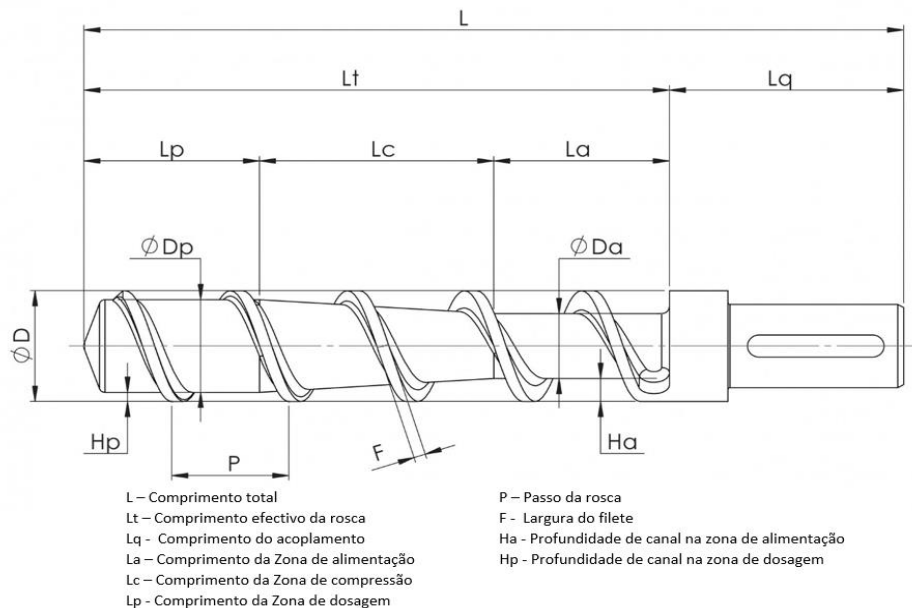


Figura 6 - Representação esquemática de um fuso simples [28]

Na Figura 6 é possível ver a esquematização genérica de um fuso simples. O parafuso da extrusora monofuso pode ser dividida em três zonas distintas: a zona de alimentação, a zona de compressão e a zona de dosagem. A zona de alimentação, como o nome indica é a zona onde o material sólido é alimentado ao parafuso, sendo que nesta zona a profundidade do canal, “ H_a ”, é máxima e constante, permitindo a queda de material no parafuso e seu transporte para a zona seguinte. A zona de compressão, é uma zona de transição visto que na mesma ocorre a gelificação/fusão do material e há a redução da profundidade do canal de forma linear, isto é o material está a ser comprimido. Finalmente, na zona de dosagem, corresponde à zona final do parafuso. Nesta zona a profundidade do canal, “ H_p ”, é um valor constante e mínimo, o que permite a homogeneização do fundido, estabilização da temperatura e melhor distribuição de aditivos na massa polimérica, pelo que pode ser chamada de zona de homogeneização. Nesta zona também há aumento da pressão para que o fundido consiga vencer as quedas de pressão na fiação [6] [10] [17].

2.5.3 Extrusoras Duplo Fuso

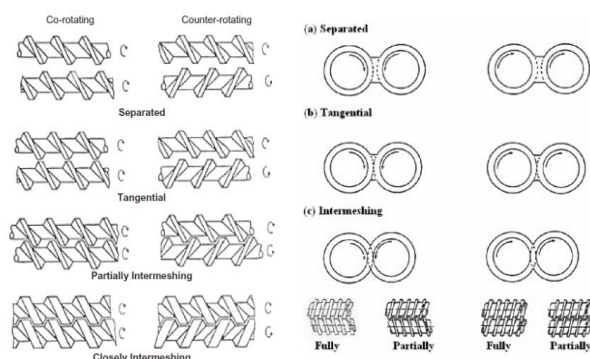


Figura 7 - Configurações dos duplo fusos (adaptado de [17])

A extrusora usada neste trabalho foi a de duplo fuso. Pode-se dividir este tipo de extrusoras em outras categorias como sendo o sentido de rotação dos seus fusos. Se os fusos rodarem no mesmo sentido temos uma extrusora co-rotativa. Caso os fusos rodem nos sentidos contrários temos uma extrusora contra-rotativa. Podemos também classificar na forma como os dois fusos se engrenam, ou seja, caso o parafuso tenha a sua rosca a entrar no sulco do outro parafuso, é uma extrusora engrenada (podendo ser totalmente ou parcialmente engrenado, mediante a distância dos parafusos). Na Figura 7 estão esquematizadas, segundo diversas perspectivas, diferentes configurações de parafusos.

2.5.4 Partes da extrusora

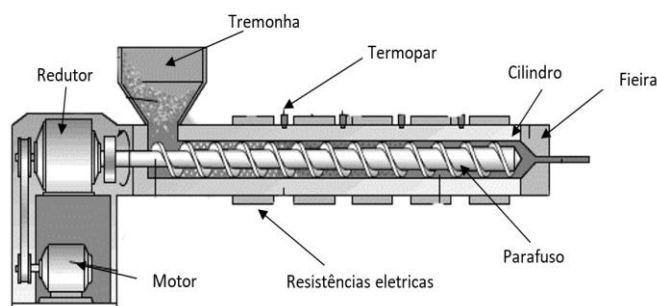


Figura 8 - Representação esquemática de uma extrusora (adaptado de [29])

Na Figura 8 é possível observar a representação de partes comuns a todas as extrusoras

2.5.5 Tremonha

A parte responsável por alimentar a extrusora com o material a ser processado é a tremonha. Existem diferentes formas de se realizar esta “alimentação”, neste trabalho descreve-se duas das formas utilizadas: a alimentação gravítica e a alimentação forçada.

Quanto à alimentação gravítica, nesta o material cai da tremonha para a extrusora devido ao efeito da gravidade. Alguns materiais não são muito indicados para ser alimentados desta forma, devido ao seu difícil escoamento. Quando se usa “dry-blend” é possível a formação de pontes que podem levar a falhas na alimentação [2] [11].

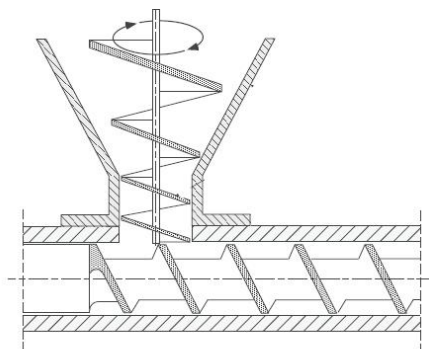


Figura 9 - Representação da tremonha do tipo “crammer feeder” (adaptado de [9])

Caso seja preciso pode-se utilizar o “crammer feeder”, ver Figura 9, e nesta situação está-se perante uma alimentação forçada. A tremonha possui um parafuso que força o material a entrar no cilindro. Esta tremonha é útil quando temos materiais de baixa densidade que têm tendência a formar pontes, ou outros materiais que sejam difíceis de alimentar. A vantagem deste tipo de tremonha é que permite uma alimentação mais constante. O cuidado a ter é o da possibilidade de que, se houver um aumento de velocidade de rotação do parafuso da tremonha, pode-se estar a forçar o material polimérico ainda por fundir para a secção de dosagem.

2.5.6 Cilindro

O(s) fusos(s) estão dentro do que chamado cilindro. Numa das extremidades existe a garganta, onde se liga a tremonha, e na extremidade do fim do cilindro a cabeça de extrusão. Ao cilindro estão associadas resistências elétricas, sistemas de arrefecimento a ar e/ou água e termopares para controlar a temperatura [6].

2.5.7 Cabeça de extrusão ou fieira

A peça final é a cabeça de extrusão ou fieira de extrusão, é uma das partes mais importantes da extrusora. Este dispositivo é geralmente de aço. Se até à fieira se pretendia ter material fundido de forma homogênea e com a pressão necessária, na fieira pretende-se dar a forma final que o polímero irá tomar após o seu arrefecimento. Um dos fatores críticos, é a velocidade de

escoamento do fundido, visto que, se a mesma não for uniforme, ocorrem espessuras diferentes no produto final [11].

2.5.8 Processamento do PVC rígido

As primeiras extrusoras usadas no processamento do PVC rígido foram as extrusoras monofuso, contudo é preciso ter maior cuidado porque existem limitações associadas à alta viscosidade do fundido e no que diz respeito à sua estabilidade térmica. Quando comparados com PVC flexível deve-se ter razões de compressão (H_a/H_p) menores para evitar excesso de produção de calor associado à fricção e também os parafusos têm que ser longos (L/D deve ter valores maiores do que 20:1). Hoje em dia apesar de extrusoras monofuso ainda serem muito eficazes, as extrusoras de duplo fuso são as mais utilizadas quando se pretende extrudir PVC rígido na sua forma “dry-blend”.

A extrusora monofuso tem o seu fuso alocado no cilindro. O transporte está associado aos coeficientes de atrito. Caso o material fundido adira ao parafuso verifica-se que este irá apenas rodar e não haverá transporte no sentido axial. Para haver o débito máximo, o coeficiente de atrito entre o material fundido e a parede interna do cilindro tem que ser maior do que o que existe entre o material fundido e o parafuso. Deste modo, o material adere à parede interna do cilindro e escorrega sobre o parafuso. Verifica-se que a velocidade a que o fuso roda é maior do que a que o fundido roda, levando a que os filetes do parafuso forcem o material a deslocar-se para a fiação. Um outro detalhe importante é que esta fricção entre o polímero e a parede interna do cilindro irá, não só influenciar o transporte, mas também a fusão, visto que a maior parte do calor envolvido na extrusão é proveniente desta fricção. Tendo isto em conta, caso se pretenda aumentar o débito, iremos aumentar a velocidade de rotação do fuso, o que leva a uma maior quantidade de calor gerado devido à fricção. Importa ter cuidado com os materiais que se degradem mais facilmente como é o caso do PVC. Relativamente ao transporte de material, as extrusoras contra-rotativas totalmente engrenadas comportam-se de maneira muito semelhante a bombas de deslocamento positivo, mas diferenciando-se destas por existir um pequeno espaçamento entre o filete e cilindro. Esta situação é preferível para compostos sensíveis a temperatura como é o caso do PVC rígido [15].

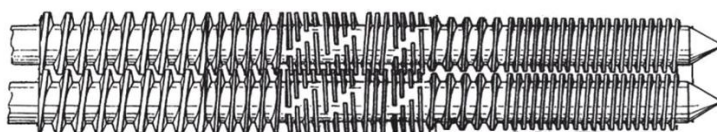


Figura 10 - Duplo fuso com configuração paralela (adaptado de [30])

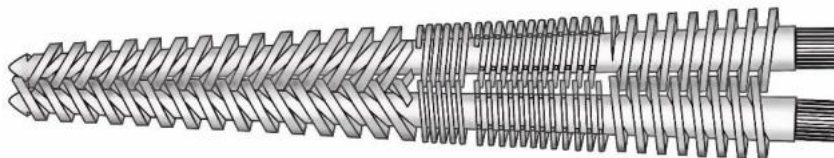


Figura 11 - Duplo fuso com configuração cônica (adaptado de [31])

Extrusoras de duplo fuso possuem uma maior eficácia de transporte que as de monofuso. As de duplo fuso apresentam a vantagem de conseguir o mesmo débito que as de monofuso, mas a velocidades de rotação menor, sendo menor o calor gerado pela fricção.

Na extrusora de duplo fuso o calor por condução, proveniente das resistências elétricas, é a principal fonte de calor envolvida na fusão, pelo que conseguimos ter um controlo mais fácil da temperatura. Quando se está a extrudir “dry-blend” é necessário garantir que no material gelificado não existe polímero sólido, o modo como extrusoras contra-rotativas totalmente engrenadas operam facilita isso pois na zona de engrenagem as tensões de corte são máximas, e como os fusos rodam em sentidos opostos o material é forçado a ir entre eles havendo assim uma boa mistura dispersiva [15].

Na extrusão do PVC rígido são usados dois tipos distintos de extrusoras de duplo fuso contra-rotativas engrenadas, uma delas a cônica, outra a paralela. A paralela possui um mesmo diâmetro ao longo de todo fuso e são, geralmente, modulares, isto é, compostas por módulos que se podem remover e encaixar mediante o que se pretende fazer, na Figura 10 estão esquematizados este tipo de fusos. As cónicas possuem um diâmetro do fuso a diminuir e não são modulares, na Figura 11 estão esquematizados este tipo de fusos [10] [17].

2.6 Reologia dos materiais

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e deformação dos materiais, quando sujeitos a forças externas, sendo costume associar a sua resposta a estados físicos da matéria. Caso um material se comporte como um fluido (líquido ou gás) irá haver o seu fluxo viscoso irreversível, visto que, ao aplicar-se uma tensão haverá a deformação do material em questão. Quando se deixa de aplicar a mesma, o material não retorna à sua forma inicial, visto que o trabalho foi dissipado sob a forma de calor. Se o material se comportar de forma semelhante a um sólido verifica-se uma deformação elástica reversível, visto que, o trabalho associado à deformação não é perdido, logo

que se deixe de aplicar a tensão, o material volta à sua forma original. Caso se comporte como os fluidos e como os sólidos é um material viscoelástico [14].

O conhecimento da reologia é essencial para que se consiga um controlo eficaz do fabrico e manuseamento dos materiais, especialmente quando o processo em causa é a extrusão de um termoplástico. Na extrusão, o fundido é forçado a sair por uma cabeça de extrusão, sendo por isso essencial entender como o fluxo do fundido irá ocorrer, e como será afetado não só pela estrutura do material, mas também pelas diferentes condições operatórias do processamento [19].

A viscosidade representa a resistência de um fluido ao escoamento. Um material mais viscoso terá mais dificuldade de escoamento [6].

2.6.1 Comportamento newtoniano

Quando, em deformações de corte se verifica que a tensão de corte (" τ ") é proporcional à taxa de corte (" $\dot{\gamma}$ "), e a proporcionalidade entre estas é constante, i.e. viscosidade (" η ") constante, diz-se que o fluido tem comportamento Newtoniano e que o mesmo segue a Lei de Newton da viscosidade, representado pela equação (2.3) [19].

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Diversos líquidos e gases comuns, como a água e o ar, podem ser considerados fluidos Newtonianos, contudo é importante salientar que esta fórmula matemática, não passa de um modelo matemático ideal que retrata aproximadamente o que se passa no mundo real, visto que nenhum fluido corresponde na perfeição ao enunciado [19].

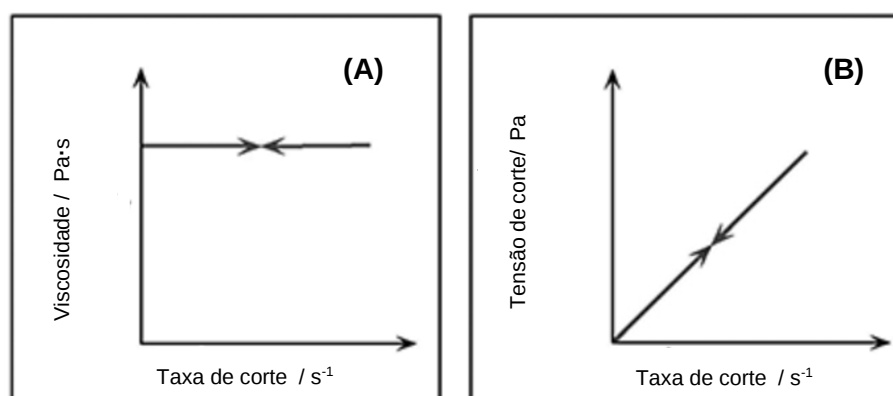


Figura 12 - Comportamento típico dos fluidos Newtonianos: A) curva da viscosidade; B) curva de fluxo [32]

Como se percebe pela Figura 12, nos fluidos Newtonianos a sua viscosidade é independente da taxa de corte e a tensão é diretamente proporcional à taxa de corte. Em reologia ao gráfico da viscosidade em função da taxa de corte dá-se o nome de curva de viscosidade, enquanto que o gráfico da tensão de corte em função à taxa de corte dá-se o nome de curva de fluxo.

2.6.2 Comportamento não Newtoniano

Por oposição ao afirmado anteriormente, a interdependência entre viscosidade e taxa de corte caracterizam fluidos não Newtonianos. Estes fluidos podem ser divididos em fluidos reofluidificantes ou fluidos reoespessantes. O que distingue estes dois tipos é a forma como a viscosidade evolui com a taxa de corte. Um detalhe importante é que ao se utilizar a Lei de Newton da viscosidade neste tipo de fluidos obtém-se a viscosidade aparente, devendo-se corrigir este valor para obter a viscosidade real do fluido. Existem várias formas de corrigir, uma das correções mais usadas é a correção de Rabinowitsch [14].

2.6.3 Pseudoplásticos vs dilatante

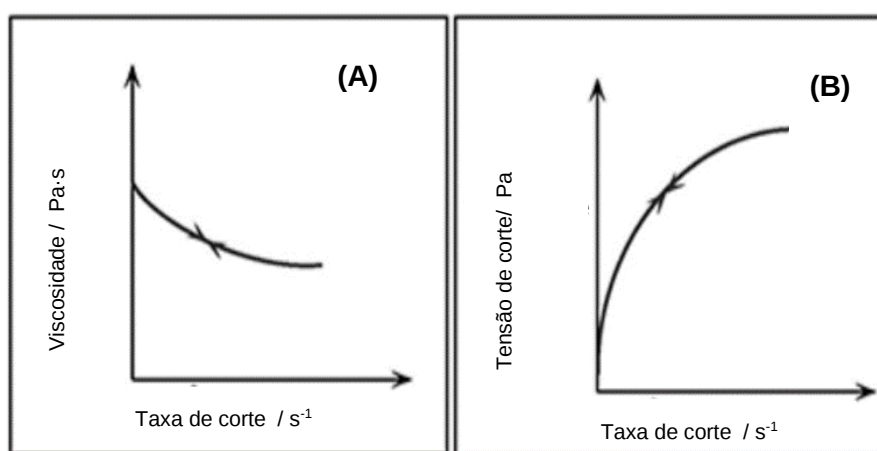


Figura 13 - Comportamento típico dos fluidos pseudoplásticos: A) curva da viscosidade; B) curva de fluxo [32]

Quando a viscosidade de um fluido diminui com a taxa de corte, diz-se que o mesmo tem comportamento pseudoplástico ou reofluidificante. Polímeros fundidos são considerados pseudoplásticos, visto que à medida que se aumenta a taxa de corte, verifica-se o alinhamento das moléculas, o que facilita o fluxo do polímero fundido, isto é, a viscosidade dos polímeros fundidos diminui com a taxa de corte, como se pode verificar na Figura 13-A.

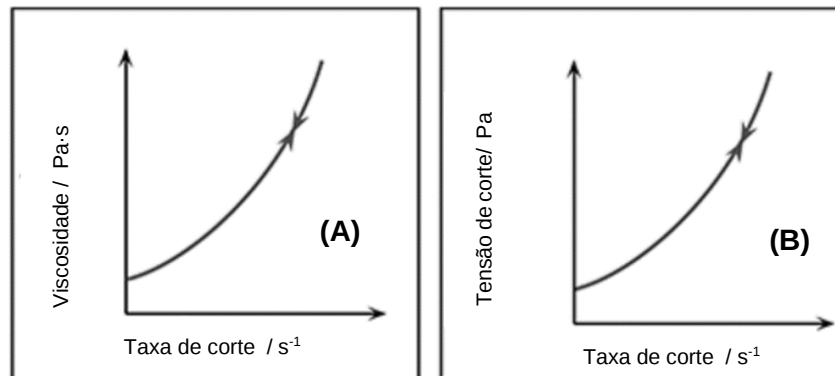


Figura 14 - Comportamento típico dos fluidos dilatantes: A) curva da viscosidade) curva de fluxo [32]

Ao contrário dos pseudoplásticos, os reoespessantes ou dilatantes são fluidos cuja viscosidade aumenta com a taxa de corte, como se verifica na Figura 14-A [19] [32].

2.6.4 Modelos para os pseudoplásticos

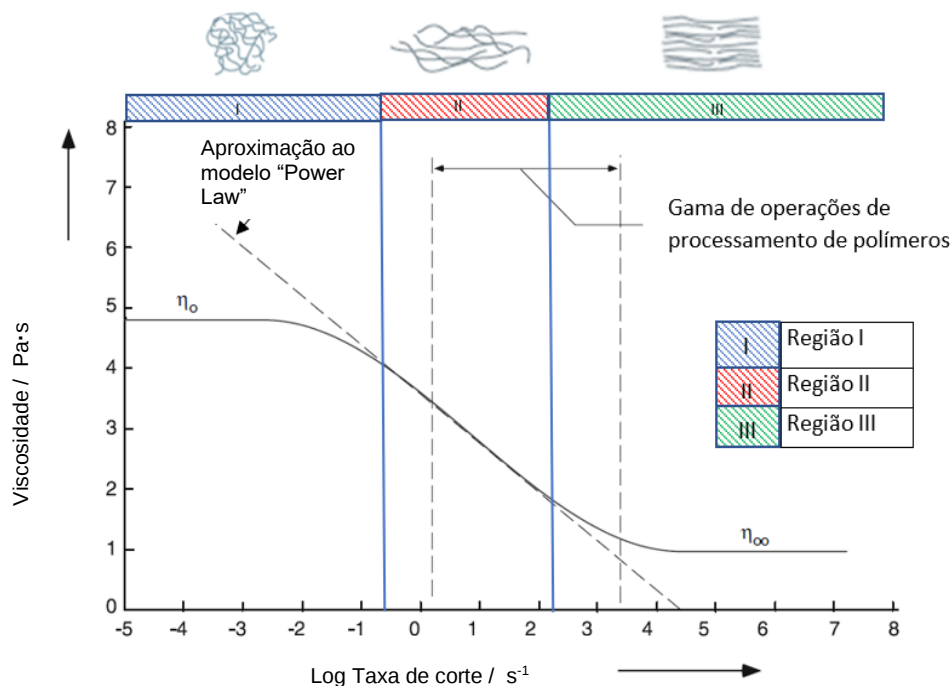


Figura 15 - Curva de viscosidade típica de pseudoplásticos em escala logarítmica (adaptado de [11])

Conforme se verifica na Figura 15 a curva da viscosidade dos pseudoplásticos pode ser dividida em três regiões distintas. A região "I" corresponde a uma zona onde a viscosidade do pseudoplástico é praticamente independente da taxa de corte, criando assim um patamar inicial

onde se comporta como um fluido Newtoniano. A viscosidade desse patamar dá-se o nome de viscosidade de taxa de corte zero (" η_0 "), ou viscosidade Newtoniana inicial, por corresponder a um momento inicial. Como se vê na Figura 15 as moléculas do polímero fluem como espirais aleatórias. Na região "II" o aumento da taxa de corte leva a um alinhamento das cadeias poliméricas na direção do fluxo. Levando a que o mesmo ocorra com maior facilidade, levando assim à diminuição da viscosidade. Esta é a região do modelo "Power Law", visto que, à escala logarítmica, como se pode verificar na imagem a diminuição da viscosidade é proporcional ao aumento da taxa de corte, indicando assim que o comportamento nesta região pode ser aproximadamente descrito com o modelo "Power Law"; conforme as equações (2.4) e (2.5), e que corresponde ao modelo Ostwald-de Waele. Na região "III", zona com elevadas taxas de corte, as cadeias poliméricas estariam todas alinhadas, verificando-se assim que a viscosidade será independente da taxa de corte, isto é, comporta-se como um fluido Newtoniano. A viscosidade neste segundo patamar é chamada de "viscosidade de corte infinita" (" η_∞ "), ou viscosidade Newtoniana final. É uma área de difícil consecução porque as elevadas taxas de corte levam a uma degradação dos polímeros, verificando-se em muitos dos polímeros apenas as regiões "I" e "II" [2] [4] [14] [33].

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.5)$$

Neste modelo as constantes "k" e "n" são constantes do fluido em questão e são chamadas de índice de consistência e índice "Power Law", respetivamente. O índice de consistência serve como uma medida da fluidez de um material. O índice "Power Law" é um indicador da sensibilidade que a viscosidade tem com a taxa de corte, em que quanto menor o valor maior a sensibilidade logo a sua viscosidade irá diminuir mais rapidamente com o aumento da taxa de corte. Para fluidos Newtonianos $n=1$, consideramos $0,8 < n < 1$ fluidos quase Newtonianos, para fluidos pseudoplásticos $0 < n < 1$, caso $0 < n < 0,5$ têm muito comportamento pseudoplástico, muitos dos polímeros "commodities" como o PVC caem neste intervalo, e para fluidos dilatante $n > 1$, podemos assim afirmar que o valor "n" indica o maior afastamento que um fluido tenha do comportamento Newtoniano. A maioria dos polímeros serão processados nesta zona II, com as taxas de corte assinaladas na gama da Figura 15, no intervalo $1-10000 \text{ s}^{-1}$ [2] [11].

3 Materiais e métodos

3.1 Trabalho experimental realizado

O trabalho experimental que se descreve nesta dissertação corresponde ao realizado no âmbito da dissertação académica de Mestrado em Engenharia Química. Este decorreu na empresa CIRES Lda., localizada em Estarreja. Este trabalho fez uso de uma nova extrusora, a qual obrigou ao estudo das corretas condições operatórias para o composto de referência a extrudir.

Este composto de referência foi preparado através de resina de PVC rígido S700 num misturador intensivo. A abordagem escolhida justificou-se pela necessidade de obter uma boa mistura e a necessária quantidade de composto. Na verdade, tratou-se de um processo de tentativa erro para obtenção de um procedimento de arranque e paragem da extrusora bem como de verificação das condições necessárias à extrusão deste composto e obtenção dos necessários filmes. Por arranque entendemos ser os passos a ter para uma correta utilização da extrusora e por paragem o procedimento de desligar e limpeza da mesma.

O cuidado e estudo de todos estes passos permitirá a obtenção de um registo cujo “procedimento” possibilitará obter um filme de qualidade semelhante à de uma extrusora monofuso já existente na empresa há mais de 10 anos. O procedimento de extrusão foi otimizado na extrusora duplo fuso, com o composto de referência e filmes produzidos foram comparados pelos resultados obtidos no FQA do filme produzido no monofuso.

Posteriormente o objeto de estudo deste trabalho alargou-se para uma análise das condições de processamento e comportamento reológico de três diferentes formulações de compostos de S-PVC rígido. Para aprofundar o impacto das diferentes formulações na fase de processamento tivemos a preocupação de estudar o seu efeito na estabilidade térmica estática, tempo de fusão e tempo de degradação.

3.2 Materiais e Métodos para ensaios de extrusão

3.2.1 Materiais

O primeiro composto utilizado teve como propósito o estudo e otimização das condições de funcionamento da extrusora de duplo fuso cônica contra-rotativa para que se consiga obter filmes e atingir o objetivo de fazer uso da mesma para a realização de testes de FQA. Este composto de referência foi produzido na CIRES Lda.

O elevado número de ensaios necessários para a otimização das condições operatórias levou à necessidade da preparação de grandes quantidades deste composto. Para isso optou-se pelo recurso a um misturador intensivo que permitiu, a cada mistura, produzir 2,5 Kg de “composto teste” de grande homogeneidade.

3.2.2 Método de extrusão de filme

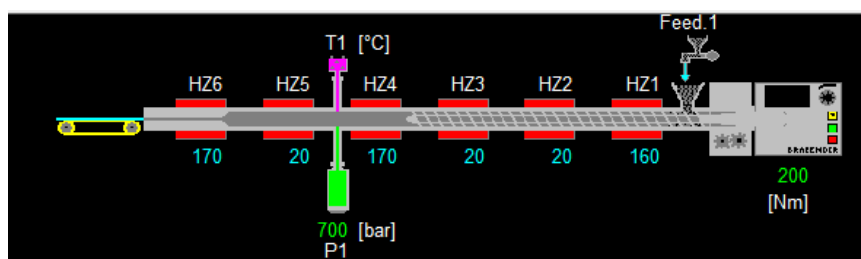


Figura 16 – Medidores e resistências usados para a extrusão de filmes, no programa “WinExt”



Figura 17 – Fotografia da montagem utilizada para a extrusão de filmes (CIRES, Lda.)

Na Figura 16 pode ver-se os sensores e resistências usadas para controlar a extrusora para produção de filmes e na Figura 17 a necessária montagem.

A elaboração do procedimento que melhor se adaptou à extrusão do composto passou pelas etapas que a seguir se descreve.

Uma vez que não havia qualquer experiência prévia com a extrusora, foi necessário o estudo prévio dos manuais do equipamento de modo a conhecer a gama de cada parâmetro de operação. O trabalho seguinte foi o de testar progressivamente diferentes velocidades dos parafusos e, a diferentes perfis de temperatura, definir as melhores condições de segurança. A importância do conhecimento dos valores máximos de operacionalidade justifica-se pela prudência de nunca os atingir em situação de funcionamento regular. A ocorrer uma situação destas tal poderia implicar a paragem da extrusão.

Todo processo passou por dois momentos: o controlo da temperatura e o ajuste da velocidade de rotação dos parafusos.

O perfil de temperaturas iniciou-se a partir de valores de temperaturas menores que, gradualmente, foram aumentados. Nas primeiras tentativas, com temperatura menor, verificou-se uma deficiente gelificação e, por isso, travagem dos fusos. O processo de aumento da temperatura obedeceu às determinadas etapas, definidas por referência às zonas de aquecimento mostradas na Figura 16:

- HZ1- ligeiro aumento da temperatura, com intuito de não afetar o transporte de material na zona de alimentação.
- HZ2 e HZ3- aumento da temperatura com o propósito de aumentar o grau de gelificação
- HZ4- estabilização da temperatura nos níveis obtidos em HZ2 e HZ3.
- HZ5- aumento da temperatura relativamente a HZ4 para garantir que a temperatura não diminuí e haja excesso de pressão.
- HZ6- aumento da temperatura relativamente a HZ5 para que se garanta que material tenha uma boa fluidez.

Verificado que os filmes não apresentam irregularidades (material degradado ou por fundir) que não comprometia a sua qualidade e que o mesmo tinha uma transparência aceitável, avançou-se para o estudo da velocidade de rotação dos parafusos.

O ajuste da velocidade de rotação (e temperatura se necessário) seguiu os seguintes passos:

- uso de tremonha gravítica para garantir o fornecimento contínuo de material.
- definição de uma velocidade de rotação dos parafusos máxima mediante o torque. Por questões de segurança o valor definido foi o de uma velocidade máxima dos fusos até uma margem de segurança de 100 N·m relativamente ao limite máximo da máquina.
- definição da velocidade máxima de trabalho, por definição do momento onde se verifica fuga de material da zona onde a fieira encaixa.

Realizaram-se vários testes para ajuste de velocidade e de temperatura das resistências HZ1, HZ2, HZ3, HZ4 e HZ5. A olho nu verificou-se não haver sujidade, produto degradado ou por gelificar.

A temperatura da resistência HZ6 foi ajustada de modo a garantir uma melhor transparência do filme. Para garantir esta qualidade de filme optou-se por uma tremonha de alimentação forçada e não gravítica. Como estas extrusoras normalmente não operam com “flood feed” e, por isso, substituiu-se a tremonha gravítica pela tremonha de alimentação forçada.

Com a tremonha de alimentação forçada, a sua velocidade de rotação do fuso, foi aumentada até que a pressão P1 fosse constante e a velocidade de tapete ajustada de modo que se conseguisse uma espessura dos filmes semelhante à obtida na extrusora monofuso para análise no FQA. No apêndice B é apresentado o procedimento e as condições utilizadas e que se determinaram serem ótimas para a extrusão de filmes e ensaios de FQA.

3.2.3 Adaptação do Método para FQA



Figura 18 - Fotografia da montagem utilizada para a extrusão de filmes e sua análise no FQA (CIRES, Lda.)

A Figura 18 mostra a montagem usada nos testes de FQA em ambiente laboratorial. A análise em causa permite determinar o número de géis ou “fish-eyes”, expressão traduzida na literatura científica para “olhos de peixe”, que podem surgir como partículas de PVC não gelificadas.

De um modo geral o gel forma-se pelo excesso de calor aquando da extrusão, não devido ao excesso de temperatura, mas devido ao tempo de residência excessivo ou devido a energia mecânica excessiva. Neste processo partículas agarram-se ao parafuso, ou à cabeça de

extrusão, e soltam-se na forma de géis. Também podem estar associados a contaminações que ocorreram na produção do próprio PVC.

A título de exemplo, apresenta-se no Apêndice C, a metodologia de contagem usada. A contagem do número de “olhos de peixe” obtém-se pela equação:

$$\frac{OP}{dm^2} = 100(N_{total\ de\ gel}^{o} + N_{total\ de\ long\ gel}^{o} + N_{gel<30\mu m}^{o}) \quad (3.1)$$

$$\frac{OP}{dm^2} = \text{Número de “olhos de peixe” por } dm^2 \text{ de filme analisado}$$

$$N_{total\ de\ gel}^{o} = \text{Número total de géis por } m^2 \text{ de filme analisado}$$

$$N_{total\ de\ long\ gel}^{o} = \text{Número total de } long\ gels \text{ por } m^2 \text{ de filme analisado}$$

$$N_{gel<30\mu m}^{o} = \text{Número total de géis por } m^2 \text{ de filme analisado cujo tamanho seja inferior a } 30\ \mu m$$

Para cada “grade” existe um número máximo de “olhos de peixe” (géis) para se admitir a qualidade mínima de comercialização de um PVC rígido.

Ao saírem da cabeça de extrusão passam pelos rolos, cuja temperatura é controlada, e arrefecido lentamente. A velocidade e abertura dos rolos também é controlada de modo a obter-se determinada espessura do filme.

Numa fase posterior os filmes são analisados e determinada a qualidade dos mesmos. A análise consegue-se pelo uso do FQA.

O FQA tem associado uma luz que, ao iluminar o filme, mede a transparência do filme. O grau desta “transparência” permite classificar os diferentes defeitos. O grau de transparência do filme é um valor indexado que define diferentes categorias de anomalias. O desvio percentual da transparência relativamente ao valor indexado permite, a partir de uma determinada percentagem, afirmar estarmos perante um defeito ou gel. Dentro de um 1 m² de área em estudo os defeitos irão ser separados por classes de tamanho.

A transparência é a quantidade de luz que passa por uma superfície e é expressa na forma de uma percentagem em relação a luz incidente. Quando a luz incide no filme o software “lê” a quantidade de luz incidente.

3.3 Comportamento reológico e possessibilidade

3.3.1 Materiais usados

Os compostos da PREVINIL, usados no estudo da processabilidade e comportamento reológico, tem por base o polímero VICIR S700, ainda que com formulações distintas. Um destes compostos constitui-se como composto de referência, designado como composto “R”; outro com a mesma formulação, mas com diferente “processing aid”, designado como composto “P”. O

último destes três compostos, designado como “CZ”, teve a mesma formulação que o composto “R”, mas estabilizado com um estabilizante à base cálcio-zinco substituindo o Metil Estanho, usado no composto, “R”. Estes compostos foram produzidos de forma sucessiva usando o mesmo lote de polímero VICIR S700.

3.3.2 Método genérico de SDV

Na análise do comportamento reológico usou-se o mesmo equipamento e as mesmas condições que foram encontradas para o composto referencia “R”, contudo foi trocada a fieira por um SDV (“*Slit Die Viscometer*”) “*in-line*”. Estes viscosímetros possuem um funcionamento semelhante aos reómetros capilares, ainda que diferindo na forma de medir a pressão. O SDV mede a queda de pressão diretamente no canal de escoamento pelo que não é necessário realizar a correção dos efeitos de entrada.

Para obter os valores das diferentes propriedades reológicas no SDV, é necessário fazer variar as taxas de corte no fundido. Os três métodos que nos permitem atingir este objetivo são as que a seguir se descrevem.

O primeiro e segundo destes métodos, consiste em alterar a velocidade de rotação dos fusos da extrusora e da velocidade a que se alimenta a mesma, respetivamente. Estes métodos têm a vantagem de serem fáceis de aplicar, mas a desvantagem de sujeitar o polímero fundido a diferentes tratamentos termomecânicos. Para evitar esta “exposição” pode recorrer-se a um terceiro método. Este assenta na variação da velocidade de alimentação e da velocidade de rotação dos fusos da extrusora. Trata-se de um método que altera as variáveis dos dois primeiros (velocidade de alimentação e da rotação dos fusos) para controlar a denominada SFL (“*Specific Feeding Load*”), isto é, a razão entre a taxa a que se alimenta a extrusora pela velocidade dos seus fusos. A aplicação de um SFL constante permite um preenchimento “constante” dos fusos e garante maior estabilidade do ponto de vista termomecânico.

Numa fase inicial optou-se por fazer uso dos primeiros dois métodos aqui descritos. Cedo se compreendeu da inviabilidade desta escolha pois as taxas de corte produzidas foram muito pequenas, e não se adequaram à gama de taxas de corte típicas da extrusão. Consequentemente, a alternativa possível, foi a do terceiro método com o uso de um SFL e, assim, se conseguir valores mais elevados de taxas de corte. A principal propriedade reológica obtida por este método é a viscosidade a uma taxa de corte ou deformação constante (“*steady shear viscosity*”). O cálculo da viscosidade a uma taxa de corte constante é realizado a partir das equações (3.2-3.6).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.2)$$

$$\tau = \frac{\Delta p \cdot H}{2 \cdot l} \quad (3.3)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}}{3} \left(2 + \frac{d \log \dot{\gamma}}{d \log \tau} \right) \quad (3.4)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot \dot{V}}{W \cdot H^2} \quad (3.5)$$

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (3.6)$$

A equação (3.3) permite calcular a tensão de corte na parede tanto para fluidos Newtonianos como para fluidos não Newtonianos esta é influenciada pela distância entre os dois medidores de pressão (l), a altura do canal do viscosímetro (H) e a queda de pressão que ocorreu numa determinada distância (ΔP).

A taxa de corte na parede é determinada pela equação (3.5). Tratando-se de fluidos não-Newtonianos apenas se consegue calcular a taxa de corte “aparente” na parede.

O cálculo da viscosidade é outra situação em que se deve distinguir fluidos Newtonianos e fluidos não Newtonianos. A equação (3.2) permite obter o valor real – no caso dos fluidos Newtonianos – e um valor “aparente”, no caso dos de fluidos não Newtonianos, como são os fundidos de PVC.

De modo a obter-se o valor real da taxa de corte dos fluidos não Newtonianos deve-se utilizar a correção de Rabinowitsch, equação (3.4).

3.3.3 Adaptação do método para o caso em estudo

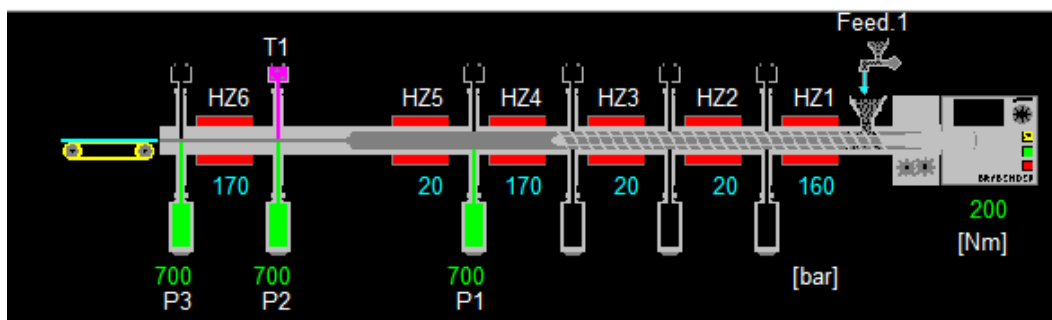


Figura 19 – Medidores e resistências usados para os ensaios SDV, no programa “WinExt”



Figura 20 – Fotografia da montagem utilizada para os ensaios de reologia com o SDV (CIRES Lda.)

De modo a garantir que o fluxo no canal do viscosímetro esteja totalmente desenvolvido e que a linearidade da queda de pressão se mantenha ao longo do canal, é necessário o uso de tomadas de pressão, nomeadamente três tomadas de pressão conforme aconselhada na literatura especializada. O viscosímetro em uso na CIRES Lda., de fabrico da Brabender, ainda que com três entradas para diferentes medidores, apenas duas podem servir para medidor de pressão porque a terceira entrada está ocupada pelo termopar. Na figura 19 é possível ver a posição e os medidores usados e na Figura 20 a montagem necessária para os ensaios com o SDV.

A vantagem na utilização de três medidores de pressão explica-se por se garantir que a perda de pressão ao longo do viscosímetro é linear, isto é, a taxa de corte dentro do viscosímetro é constante. Dada a impossibilidade desta situação no viscosímetro em uso, na mudança de velocidade dos fusos apenas se utilizam dois medidores de pressão para confirmar a referida linearidade. Após qualquer mudança de velocidade, quando o valor de pressão medido em cada um deles é constante, tal indica que a taxa de corte dentro do viscosímetro também é constante. Este é o momento de se proceder à medição da viscosidade.

Importa, agora, determo-nos um pouco sobre o caso concreto trabalhado nesta tese e como se fez uso dos cálculos anteriormente expostos. Começando com o cálculo da taxa de corte assinalamos que o SDV utilizado na CIRES Lda. não possui bomba associada e que, esta característica, impossibilita a medição automática do caudal volumétrico e obriga à realização de um cálculo suplementar. No caso vertente temos de calcular o caudal mássico à saída do viscosímetro e utilizar estes valores na equação (3.6). A medição do caudal mássico consegue-se obtendo o valor correspondente à pesagem do material fundido que, durante um minuto, sai do viscosímetro conjugado com o valor da densidade do polímero fundido que é introduzida no início do ensaio. Todo o procedimento concretiza-se num conjunto de etapas. Decididas as condições em que se pretende estudar o comportamento reológico do composto – por exemplo o comportamento do composto a 20 RPM – o operador começa os ensaios a velocidades inferiores a este valor. Quando os fusos atingem uma velocidade inferior a 20 RPM e se verificar que, para esta primeira velocidade, os valores P2 e P3 já estão constantes, realiza-se a avaliação. No caso de tratar-se de fluido não-Newtoniano esta primeira amostragem fornece valor sem correção. Será necessário alterar a velocidade da rotação dos fusos e, através do processo já descrito, obter-se um segundo conjunto de valores. Como agora já existe mais do que uma amostragem de valores, é possível utilizar a equação 3.4, e obter resultados de valores corrigidos. Todo este processo irá repetir-se para as velocidades pretendidas.

A aplicação do anteriormente descrito, traduziu-se no nosso estudo de três compostos com formulações distintas. Para isso utilizou-se SFL=1, isto é, utilizou-se as mesmas velocidades de rotação por minuto para os fusos da extrusora e para o fuso da tremonha para velocidades de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 RPM. Os três compostos foram analisados com o viscosímetro a 185 C° e a 195 C°.

3.4 Estabilidade térmica estática



Figura 21 – Fotografia da estufa utilizada para os ensaios de estabilidade estática (CIRES Lda.)

Para se estudar a estabilidade térmica estática dos diferentes compostos, foram produzidos filmes com a espessura de $0,65 \pm 0,5$ mm numa máquina de rolos Collin a $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos.

Nos ensaios realizados fez-se uso de provetes conseguidos pelo corte do filme em provetes de $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$. Estes provetes foram colocados entre lamelas de vidro nos tabuleiros e inseridos no suporte giratório na estufa de circulação de ar forçada. Na estufa representada na Figura 21, os provetes são mantidos a uma temperatura de $185\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir dos 70 minutos, os diferentes provetes são retirados a cada 5 minutos e analisadas as alterações de cor ocorridas. Os ensaios têm a duração de 125 minutos.

3.5 Tempo de fusão

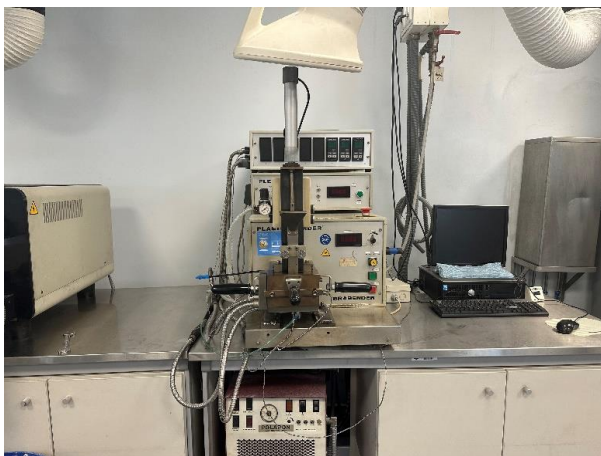


Figura 22 – Fotografia do reómetro de torque utilizado nos ensaios (CIRES Lda.)

Para determinar o tempo de fusão o composto (35 g de amostra) é inserido, numa cuba de fusão do reómetro de torque, representado na Figura 22. É medido o tempo de fusão a determinada velocidade de rotação e temperatura previamente definida. Os ensaios foram efetuados a 55 RPM de velocidade dos rotores e a temperatura da cuba $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6 Tempo de degradação

A determinação do tempo de degradação realizou-se em condições semelhantes às do ensaio para determinar o tempo de fusão. A velocidade dos rotores foi de 55 RPM, mas a cuba foi aquecida a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ensaio realizou-se até à degradação do material.

4 Resultados

4.1 Resultados FQA

Para obter as condições ótimas para ensaios de FQA quando se utiliza extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica avaliou-se diferentes condições em que os resultados das mesmas estão presentes na Tabela 2. Num primeiro ensaio utilizou-se as condições já definidas para a obtenção dos filmes isto é rotação de fusos de 20 RPM, 55 RPM na tremonha de alimentação e em termos de temperatura usa-se 170 °C para HZ1, 175 °C para HZ2, HZ3 e HZ4, para HZ5 usou-se 180 °C e para HZ6 usou-se 195 °C. Aumentou-se a velocidade de rotação dos rolos de arrefecimento e ajustou-se a distancia a que a extrusora se encontra dos rolos. Os resultados são muito semelhantes, independentemente do uso do composto do misturador intensivo ou P600 indicando a semelhança destes compostos. O mesmo se verifica quando se compara os resultados da mesma amostra, mas extrudida na monofuso e no duplo fuso com alimentação gravítica. Verifica-se que apesar da quantidade de infundidos ser maior na duplo fuso ainda estão abaixo de OP/dm² de 30 que é o valor máximo para que o PVC rígido possa ser usado para produtos transparentes. Como se verifica no segundo dia existe maior número de infundidos. Tal pode dever-se ao facto da extrusora ter sido aberta e limpa no 1º dia o que não acontece no dia seguinte. O aumento do número de infundidos pode dever-se aos procedimentos de arranque e de paragem da extrusora e sugere a necessidade de utilização de um produto de limpeza adequado. Com isto chegou-se às condições presentes no Apêndice C e ao exemplo do relatório de ensaio, presente no Apêndice D.

Tabela 2- Resultados obtidos para testes FQA

Extrusora	Nº Teste	Misturador	Alimentação	Transparência (%)	OP/dm ²	RPM dos rolos
Duplo fuso	1	■	●	100,01	26	0,9
	2	■	●	99,64	16	1,5
	3	■	●	99,48	30	1,13
	5	■	●	99,95	15	1,42
	6	□	●	99,88	17	1,42
	8	□	○	99,82	18	1,41
	9	□	○	99,68	22	1,41
	10(2º DIA)	□	○	99,72	49	1,45
	11(2º DIA)	□	○	99,55	48	1,45
	12(2º DIA)	■	●	99,92	67	1,31
Monofuso	7-REF2	□	○	100,25	6	2,27
	8-REF1	■	○	99,37	10	2,26

(□) Misturador P600 (■) Misturador intensivo (●) Alimentação gravítica (○) Alimentação forçada

4.2 Estabilidade térmica estática

Nos ensaios de estabilidade térmica estática os três compostos foram sujeitos às condições descritas na secção anterior dedicada aos “métodos e materiais”.

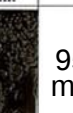
	0 min.	40 min.	45 min.	80 min.	85 min.	90 min.	95 min.	100 min.	105 min.	110 min.	115 min.	120 min.	125 min.	Resul.
R														95 min
P														90 min
CZ														110 min

Figura 23 - Estabilidade térmica estática dos compostos “P”, “CZ” e “R”

Conforme representado na Figura 23, a cor dos provetes evoluiu de forma diferente. O provete para 0 minutos corresponde ao provete após processamento e não colocado na estufa. Para os restantes provetes colocados na estufa a 185 °C, verifica-se que ao longo do intervalo de 70 minutos os provetes dos três compostos sofreram uma alteração de cor muito pouco significativa, observando-se uma cor amarela clara. Por este motivo, foi a partir dos 70 minutos que se diminuiu o intervalo de recolha das amostras da estufa, de 5 em 5 minutos.

O composto “R” degrada-se aos 95 minutos, a partir do qual se observa uma rápida alteração de tonalidade do provete para uma cor amarelo/castanha.

Entre os minutos 100 e 115 o provete atinge a degradação total, representada pela passagem da cor acastanhada para preto.

Relativamente ao composto “P” a sua degradação é semelhante à verificada para o composto “R”.

Uma vez que o intervalo mínimo de recolha de provetes é de 5 minutos, a diferença encontrada entre as amostras dos compostos “P” e “R” é considerada não significativa, pelo que se pode considerar que ambos possuem uma mesma estabilidade térmica estática. Na situação do “CZ” o processo de degradação é bastante diferente das amostras anteriores. Neste composto a alteração gradual da cor amarela irá ocorrer até aos 100 minutos.

A mudança de coloração de amarelo para uma cor alaranjada que observamos no composto “CZ” ocorre aos 110 minutos e corresponde à degradação dos compostos estabilizados com cálcio-zinco. As diferenças de amarelecimento e de aparecimento de cor alaranjada (e não preta) deve-se à maior estabilização (embora de cor alaranjada) diferente deste composto (estabilização à base de CaZn) comparativamente aos anteriores (estabilização à base de Sn). Verifica-se que no decorrer deste ensaio nunca se atingiu a degradação total do composto “CZ”.

Conclui-se assim que o composto “CZ” é o que está mais estabilizado enquanto que os compostos “P” e “R” têm uma estabilização semelhante. Estes resultados são fáceis de explicar porque decorrem do tipo de estabilizantes utilizados. Os compostos “P” e “R” usam o mesmo estabilizante de Metil Estanho enquanto que o composto “CZ” usa um estabilizante à base de cálcio-zinco.

A informação da estabilidade térmica destes três compostos é importante de modo a evitar a sua degradação durante o processo de extrusão no ensaio com o viscosímetro.

O estudo de comportamento térmico demonstrou que o composto “CZ” possui uma maior estabilidade térmica estática, não degrada tão rapidamente e que em princípio pode ser utilizada nas mesmas condições que os compostos estabilizados a Metil Estanho.

4.3 Reómetro de torque

4.3.1 Avaliação (comparativa) do tempo de fusão dos compostos

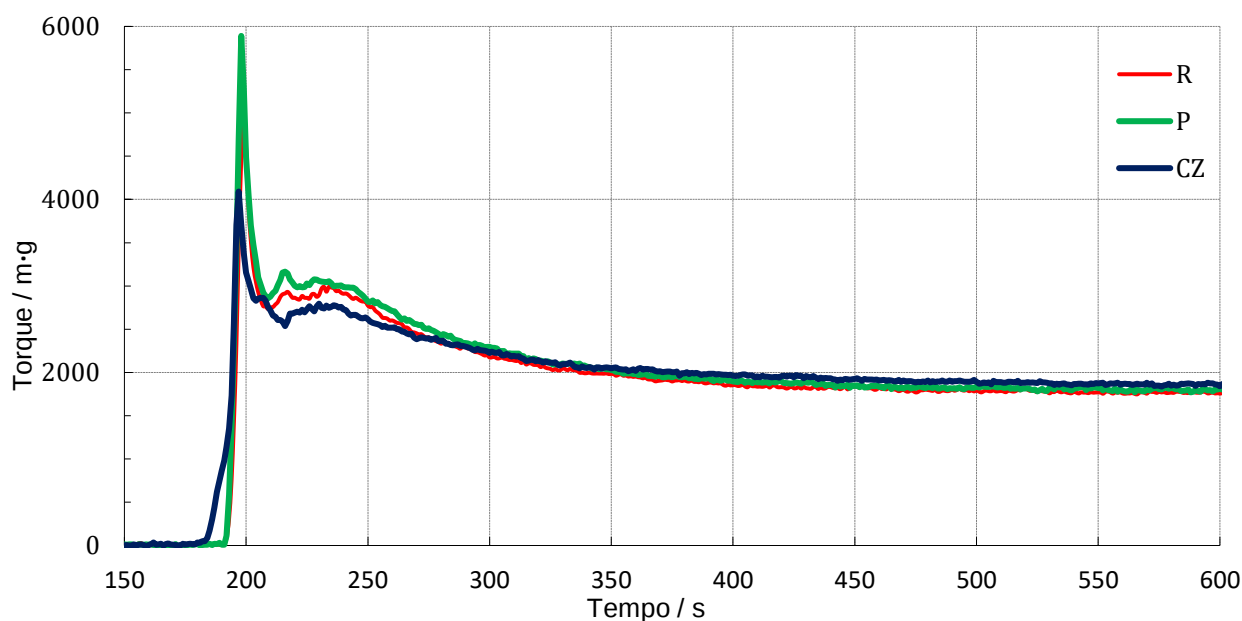


Figura 24 - Plastogramas das características de fusão dos compostos “P”, “R” e “CZ”

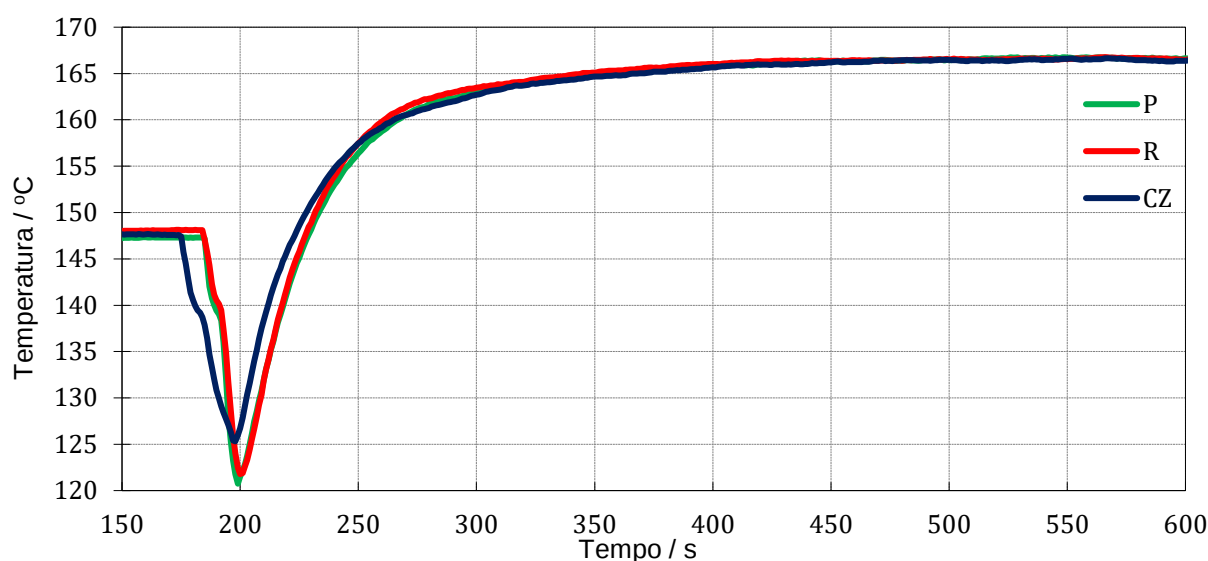


Figura 25 - Curva da evolução da temperatura ao longo do ensaio de determinação do tempo de fusão

Imediatamente após cada amostra introduzida na misturadora do reômetro, observa-se um pico de torque, que corresponde ao esforço exercido sobre a massa da amostra a analisar (Figura 24). Em termos de temperatura, como se verifica na Figura 25 este momento corresponde ao valor mínimo devido ao arrefecimento provocado pela entrada da amostra a temperatura ambiente. Após o pico de carga dá-se uma queda abrupta do torque, devido à rápida destruição da estrutura granular inicial das partículas acompanhada da desagregação em partículas de diâmetro inferior. O menor tamanho das partículas, maior compactação e a maior homogeneização fazem com que os rotores encontrem menor resistência ao seu movimento. Observa-se uma progressiva diminuição do torque e a atingir um valor mínimo.

Simultaneamente, verifica-se uma subida progressiva da temperatura devido: ao calor que é gerado pelo atrito mecânico com os rotores e ao aquecimento das paredes do reômetro. A subida de temperatura leva ao início da fusão da amostra, o que leva a um progressivo entrelaçamento molecular e consequente aumento da sua viscosidade e ao aumento do torque. No final desta etapa observa-se um valor máximo do torque, denominado de “pico de fusão”, e que corresponde ao momento que a amostra se encontre totalmente fundida. Neste “pico de fusão” pode-se obter o “torque de fusão” e a temperatura atingida ou “temperatura de fusão” assim como o tempo de fusão que corresponde ao tempo entre o “pico de carga” e o do “pico de fusão”. Após o “pico de fusão” verifica-se que o torque do fundido tende para um valor constante, ou “torque de equilíbrio”. Em resultado do equilíbrio entre o aquecimento provocado pela ação mecânica e a temperatura da parede da câmara.

Os resultados obtidos nos três compostos permitem sistematizar os valores representados na Tabela 3.

Tabela 3- Características de fusão dos compostos “R”, “P” e “CZ”

	Tempo de fusão (s)	Torque de equilíbrio (m·g)	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de equilíbrio (°C)
R	35	1750,8	151,2	166,6
P	18	1781,3	138,2	166,6
CZ	33	1857,4	151,0	166,4

Estes resultados mostram semelhanças entre o “tempo de fusão” e “temperatura de fusão” do composto “R” e composto “CZ”.

Para o composto “P” verifica-se que o seu tempo de fusão e temperatura são menores quando comparado com os restantes, devido ao uso de um diferente “processing aid” comparativamente aos demais compostos. Quanto à “temperatura de equilíbrio” das três amostras os valores medidos são muito aproximados donde se pode esperar uma temperatura semelhante dos compostos nos ensaios com o viscosímetro SDV, para as diferentes velocidades da extrusora testadas. As diferenças de torque de equilíbrio observadas entre os compostos são pouco significativas e não indiciam diferenças na extrusão, sujeitas a confirmação nos ensaios.

Tendo em conta que no caso de “P” o tempo de fusão e temperatura de fusão são menores, conclui-se que nas condições operatórias usadas obtém-se maior velocidade de fusão do material e consequente maior velocidade de processamento resultantes da adição de um novo “processing aid” ao composto “P”.

4.3.2 Estabilidade térmica dinâmica

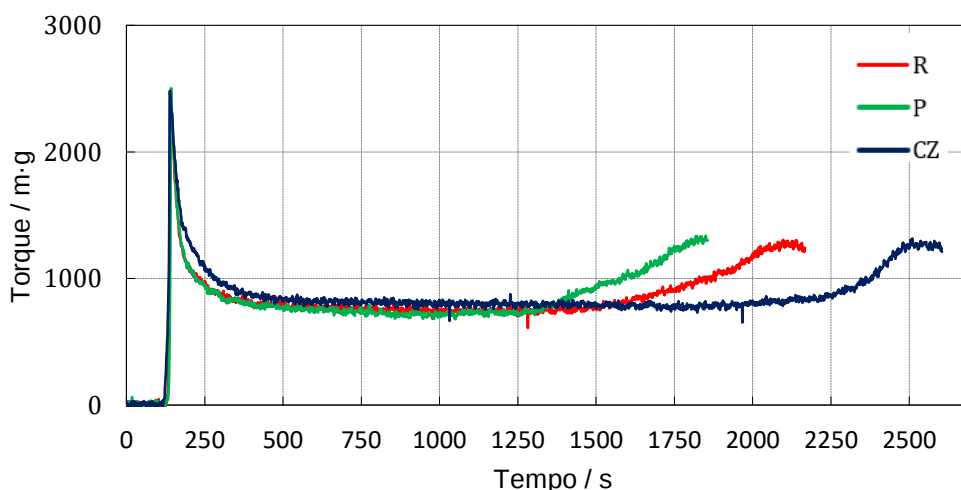


Figura 26 - Plastogramas das características de degradação dos compostos “P”, “R” e “CZ”

Com o estudo da estabilidade térmica dinâmica pretende-se antever o comportamento dos compostos na extrusora em termos de degradação térmica quando sujeitas a taxas de corte e temperatura.

Como se verifica na Figura 26, neste ensaio, o tempo de degradação é determinado pelo tempo entre o pico de carga e o início da degradação (torque aumenta um valor 10 % superior ao seu torque de equilíbrio).

Como se verifica pelos resultados obtidos com o estudo da estabilidade térmica dinâmica, representados na Tabela 4, o tempo de degradação do composto "CZ" é maior que o dos outros dois, reafirmando-se que entre os três compostos este é o mais estabilizado.

Tabela 4- Características de degradação dos compostos "P", "R" e "CZ"

	Torque de equilíbrio (m·g)	Tempo de degradação (s)
R	745,1	1419
P	720,3	1207
CZ	799,4	2120

4.4 Reologia

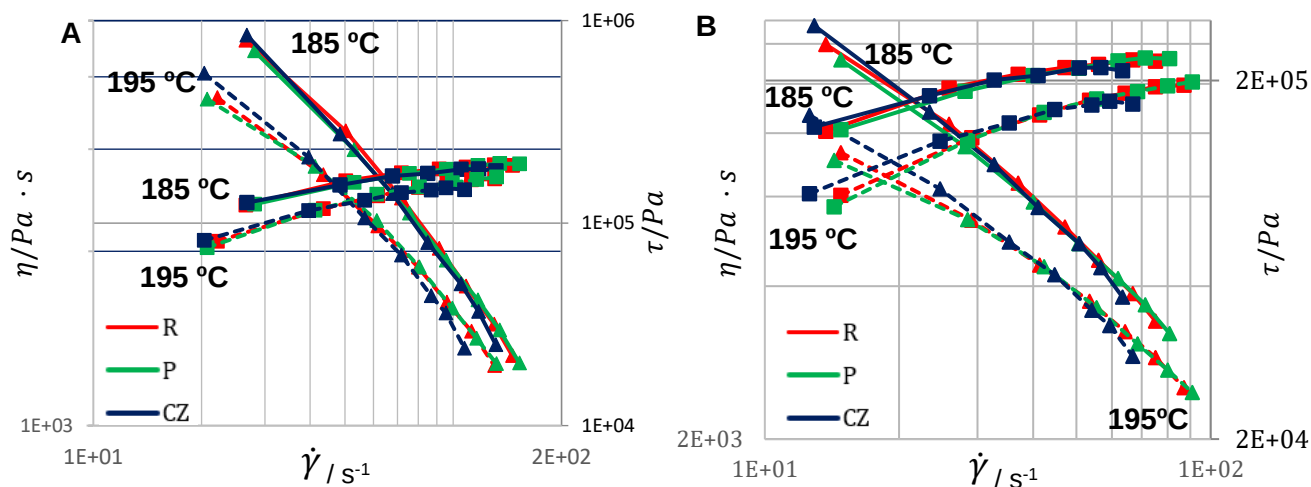


Figura 27 - Curvas de viscosidade (▲) e fluxo (■) para compostos: A -corrigido; B - por corrigir

De acordo com a literatura especializada os termoplásticos fundidos comportam-se como fluidos pseudoplástico, facto evidenciado no gráfico. Como se verifica pela curva de viscosidade do PVC fundido a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte. Esta tendência é descrita pelo modelo “Power Law”. Na Figura 27 A e 27 B estão representadas em escala logarítmica as curvas de viscosidade e fluxo representadas graficamente com e sem correção de Rabinowitsch, respetivamente.

Através dos dados representados na Figura 27 B foram feitas as linhas de tendência para obter “n” e “k”, o valor do índice “Power Law” e do índice de consistência, os resultados apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Constantes “n” e “k” do modelo “Power Law” para os compostos “CZ”, “R” e “P” quando o viscosímetro a 195 °C e a 185 °C

		CZ	R	P
T=195°C	n	0,355	0,403	0,426
	K	29743	24688	22408
T=185°C	n	0,237	0,262	0,273
	K	60079	55143	52005

Tendo em conta que todos os R^2 , coeficientes de correlação dos dados com o modelo “Power Law”, são sempre superiores a 0,97, este é uma boa aproximação visto que na comunidade

científica usa-se normalmente como critério $R^2 > 0,95$. Confirma-se a suposição que fizemos de que o modelo “Power Law” é o modelo ideal para descrever as curvas de viscosidade.

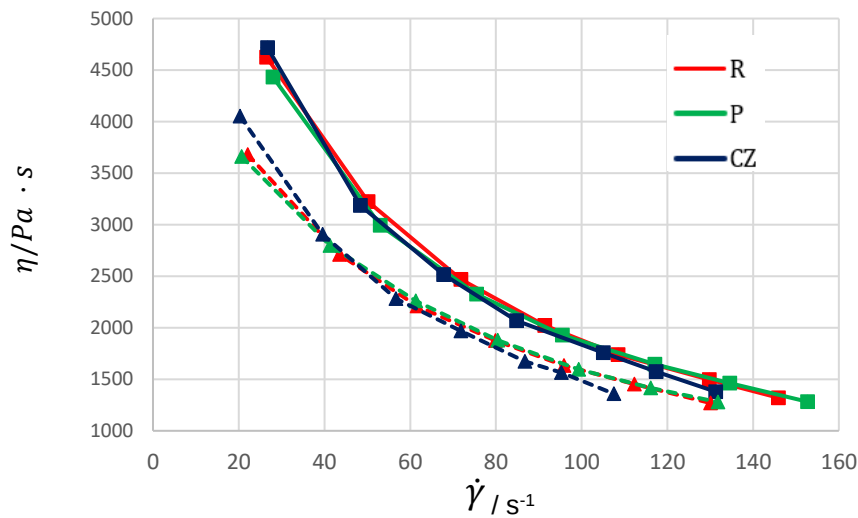


Figura 28 - Curvas de viscosidade dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

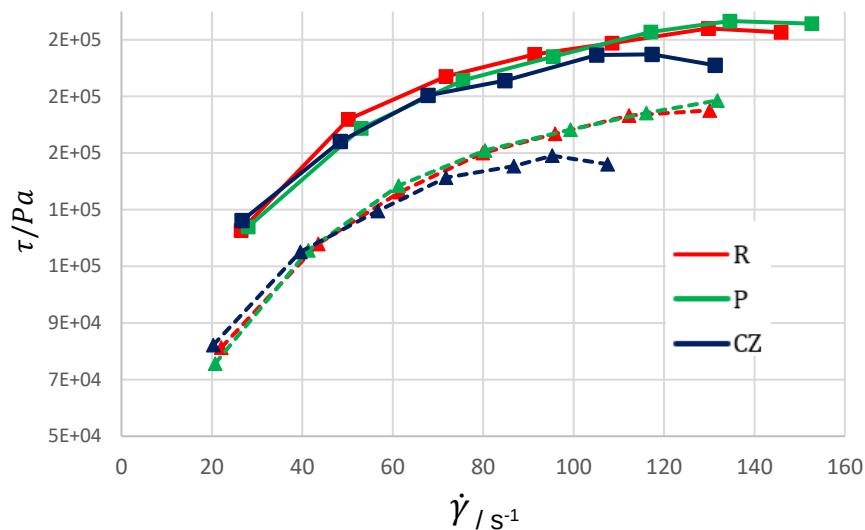


Figura 29 - Curvas de fluxo dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

As Figuras 28 e 29 representam, em escala linear e com maior detalhe, as curvas de viscosidade e curvas de fluxo, respetivamente. Estas figuras indicam a forma como a temperatura e composição afetam a tensão e viscosidade. Tendo em conta que nas curvas de viscosidade cada um dos pontos do gráfico corresponde à taxa de corte e à viscosidade obtida para uma determinada velocidade de rotação, é possível observar que: a 185 °C e a 195 °C as curvas de viscosidade dos compostos “R” e “P” são praticamente coincidentes. Esta “coincidência” é tal

que o valor “n” do composto “R” seja inferior relativamente ao composto “P”, em apenas cerca de 4 % e 5 % quando as temperaturas são, respetivamente, 185 °C e 195 °C.

Os resultados mostram que o impacto tido pelo novo “processing aid” da formulação do composto “P” é praticamente nulo. Os compostos “P” e “R” apresentam um mesmo comportamento reológico. Quando se analisa a reologia do composto “CZ” verifica-se que nas menores taxas de corte a viscosidade é maior do que a dos outros dois compostos. Com o aumento da taxa de corte a diminuição da sua viscosidade ocorre de forma mais acentuada. A 185 °C o “n” do composto “CZ” é aproximadamente 9,5 % inferior ao do composto “R” enquanto que a 195 °C é aproximadamente 12 % inferior. Isto é, o uso do estabilizante à base de CaZn tem um assinalável impacto. Para a mesma taxa de corte a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Ainda que pareça que a forma das curvas de viscosidade a 195 °C seja muito semelhante às de 185 °C, verifica-se que, com o aumento da temperatura, o valor de “n” aumenta. Pode dizer-se que não é apenas a viscosidade que diminui, mas também a natureza reológica do material que se torna “menos” pseudoplástico, visto que com o aumento da temperatura a viscosidade fica menos dependente da taxa de corte. A 195 °C o valor “n” dos compostos “R”, “P” e “CZ” são cerca de 35 %, 36 % e 33 % respetivamente, superiores aos valores que esses mesmos compostos têm a 185 °C. Conclui-se que a temperatura tem uma influencia muito maior no valor “n” do que a formulação.

Nas curvas de fluxo verifica-se que com o aumento de taxa de corte a tensão de corte tende para um patamar que denuncia o comportamento próprio de fluidos pseudoplásticos em que o modelo “Power Law” pode ser aplicado.

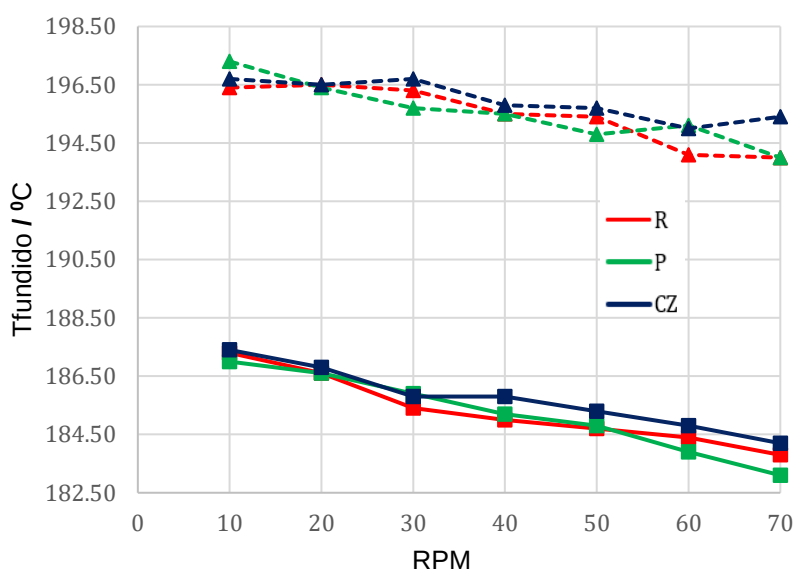


Figura - 30 - Temperatura do fundido dos compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C(■)

Do que foi afirmado decorre que a viscosidade é influenciada pela temperatura, e como se observa no gráfico da Figura 30, a temperatura do material fundido vai diminuindo com a velocidade de rotação da extrusora. Como se verifica que a temperatura diminui deve concluir-se que a dissipação viscosa não terá grande influência na temperatura, mas é a condução de calor proveniente das paredes do viscosímetro que influencia a temperatura. Com o aumento da velocidade de rotação há uma diminuição do tempo de residência do material fundido, isto é, há cada vez menos tempo de aquecimento. Em termos de processabilidade esta informação é importante no sentido em que a temperatura da resistência da cabeça de extrusão pode ser controlada e já se sabe o intervalo de variação de temperatura que o aumento de RPM causa.

Quando o viscosímetro se encontra a 185 °C, para a mesma velocidade de rotação, a temperatura dos compostos “CZ” e “P” nunca difere mais do que 1 % da temperatura do composto “R”, podemos assim afirmar que os compostos estão todos à mesma temperatura. Isto permite afirmar que a formulação não terá grande influência na temperatura dos compostos dentro do viscosímetro. O mesmo pode-se dizer quando o viscosímetro se encontra a 195 °C.

Para além disso, a variação da temperatura dos compostos, desde o início do ensaio até ao fim do mesmo, revelou variações mínimas, na ordem de um máximo de 2 %.

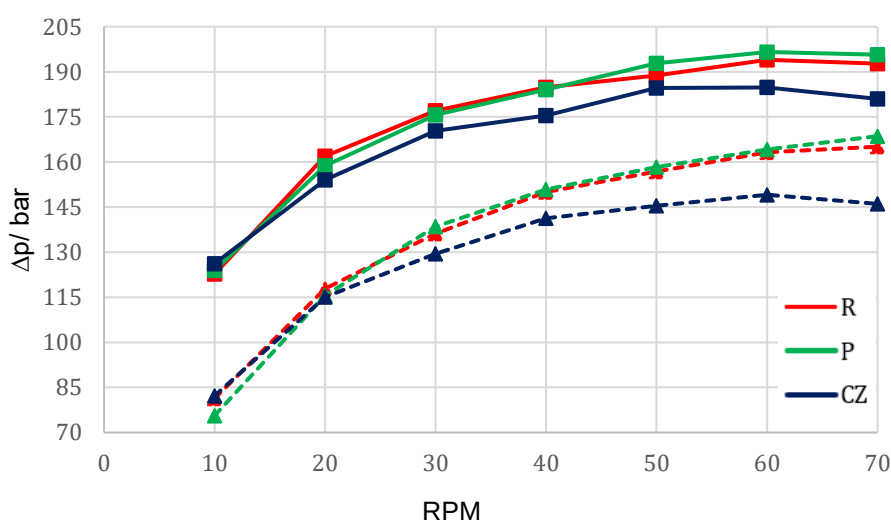


Figura 31 – Queda de pressão para compostos da PREVINIL quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

A queda de pressão (ΔP) é proporcional à pressão na entrada do viscosímetro (P_1). Tendo isto em mente é possível concluir que os fatores que afetam ΔP afetam de forma semelhante P_1 . A viscosidade é o elemento que maior influência tem sobre estas duas variáveis. Com o aumento da velocidade de rotação dos parafusos da extrusora aumenta o caudal mássico de fundido para a zona à entrada do viscosímetro.

Como já foi abordado a viscosidade diminui exponencialmente com a taxa de corte, sendo que esta aumenta a velocidade de rotação dos parafusos da extrusora. Esta diminuição da

viscosidade, traduz-se na menor resistência que existe ao escoamento do fundido, o que explica o porquê da queda de pressão no viscosímetro não aumentar linearmente, observando-se que a mesma aumenta enquanto a velocidade de rotação dos parafusos ainda é reduzida, tendendo a estabilizar com o aumento da velocidade.

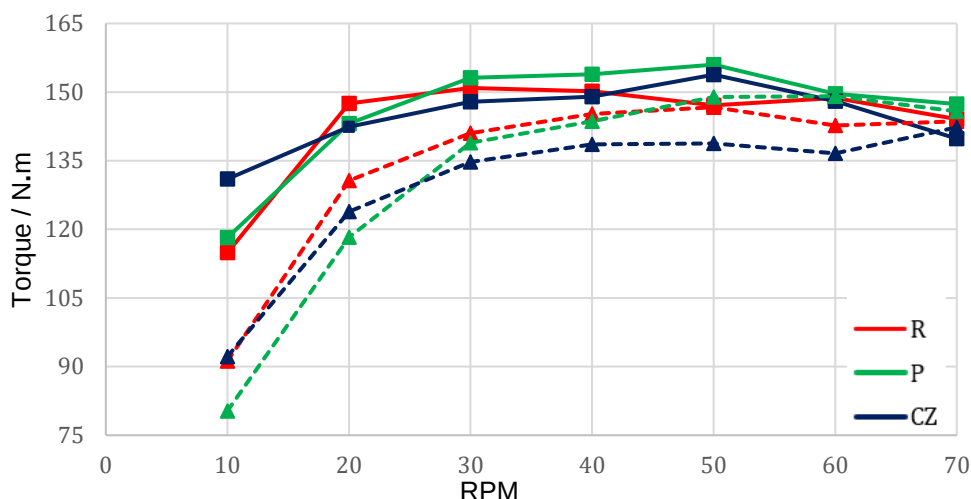


Figura 32 – Torque quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

Em termos de torque é possível verificar, no gráfico da Figura 32, que o mesmo aumenta com a velocidade de rotação, ainda que chega a um determinado ponto em que tende a estabilizar. A explicação para tal é a mesma que explica a diminuição da taxa do aumento da queda de pressão com a velocidade de rotação. A menores RPM os valores de torque a 195 °C são menores dos que se obtém a 185 °C. À medida que se aumentam as RPM há a tendência para se chegar a um valor de torque cada vez mais constante e esse valor a 195 °C tende a ser cada vez mais semelhante aquele que se obtém a 185 °C.

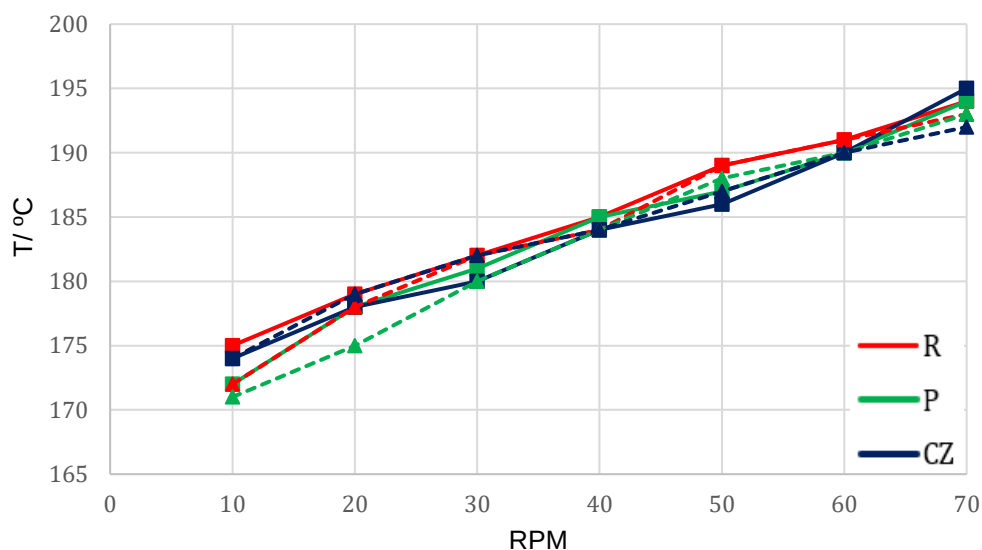


Figura 33 - Evolução da temperatura na resistência quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

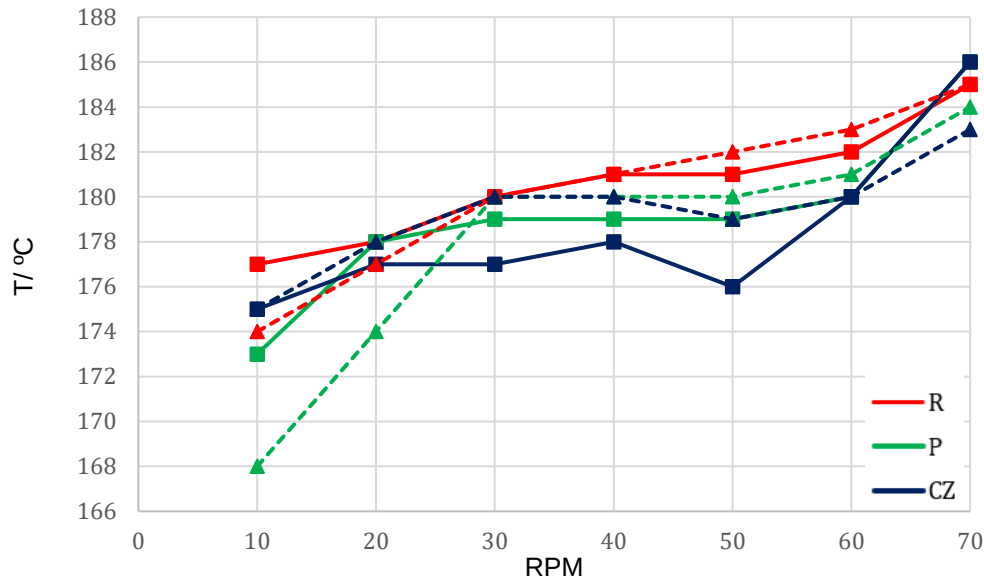


Figura 34 – Evolução da temperatura na resistência HZ3 quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

À medida que se aumenta as rotações por minuto, verifica-se que a temperatura nas resistências HZ2 e HZ3 está a aumentar, e que aumentam de forma semelhante para todos os ensaios como se verifica nas Figuras 33 e 34. Conclui-se que com o aumento das rotações por minuto a gelificação nas zonas HZ2 e HZ3 é melhor e que, com isso, existe menor esforço do parafuso, verificando-se que o aumento das rotações por minuto leva a apenas a um ligeiro aumento do torque.

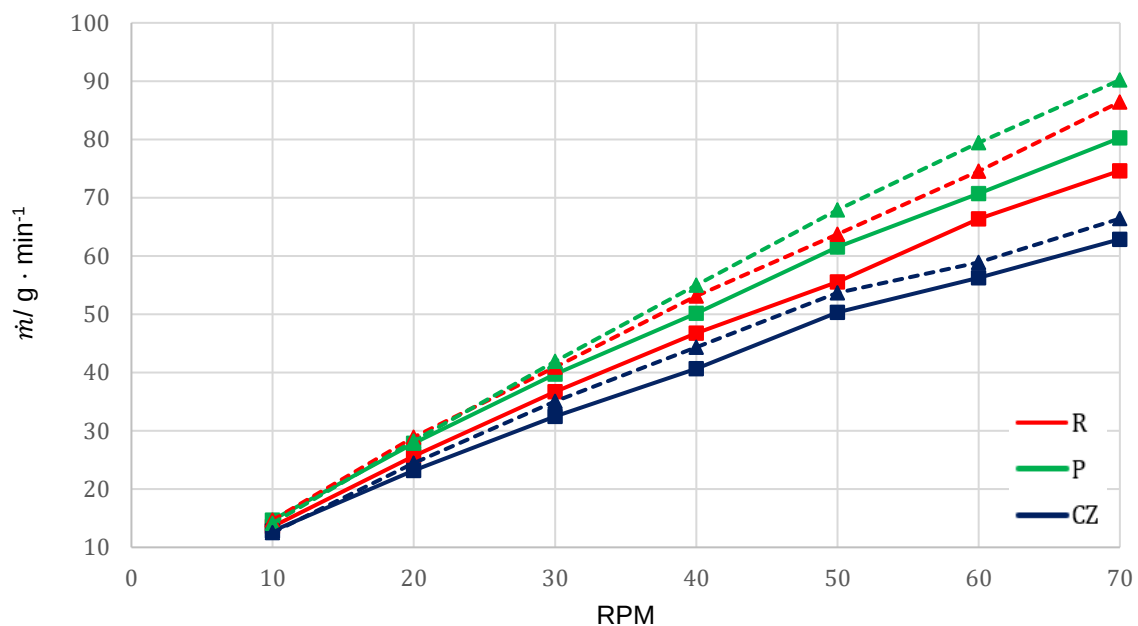


Figura 35 – Caudal Mássico quando o viscosímetro se encontra a 195 °C (▲) e 185 °C (■)

Como se verifica na Figura 35 quanto ao caudal mássico o mesmo depende linearmente das RPM, com o aumento das RPM as diferenças das inclinações do débito de um composto em função das RPM tornam-se mais acentuadas. A inclinação depende da viscosidade.

5 Conclusões

5.1 Trabalho realizado

A presente dissertação foi elaborada no âmbito de um estágio protocolado com a empresa CIRES Lda. e orientou-se em duas linhas de ação/investigação.

A primeira, diretamente ligada à aquisição por parte da CIRES Lda. de uma extrusora de duplo fuso contra-rotativa cônica. Sendo por isso o nosso primeiro objetivo obter e otimizar as condições operatórias desta extrusora de duplo fuso de modo a que a qualidade de filme permita a determinação do teor de infundidos por FQA, tendo por referência o filme extrudido numa extrusora monofuso.

A segunda linha de ação/investigação, foi a otimização destas condições para que fosse possível obter um procedimento para os ensaios reológicos com o SDV em que seguindo este procedimento foi possível estudar os três compostos provenientes da PREVINIL de PVC rígido, baseado em VICIR S700 com formulações distintas.

5.2 Processo desenvolvido

5.2.1 Procedimento de FQA

Dos ensaios efetuados com o FQA foi possível verificar que as condições obtidas permitiram obter filmes com um teor de infundidos dentro dos limites aceites pela empresa para aplicações rígidas transparentes. A qualidade de filme conseguida com extrusora de duplo fuso, averiguada através da contagem de “olhos de peixe” / número de gels, aproximou-se à conseguida com uma extrusora de tipo monofuso. Apesar da qualidade de filme produzido na extrusora duplo fuso apresentar maior número de géis que o extrudido na monofuso, obteve-se boa transparência e a qualidade é suficiente para utilização do analisador FQA.

5.2.2 Comportamento reológico dos compostos da PREVINIL

Dos ensaios de reologia com o SDV foi possível estudar o comportamento reológico quando alterado “processing aid”. Em termos de processabilidade verifica-se que a alteração do “processing aid” não produziu filmes marcadamente diferentes no que diz respeito à cor e transparência. Não foi possível determinar as coordenadas de cor L^* , a^* e b^* devido ao colorímetro da empresa estar fora de serviço.

Ainda analisando os compostos “R” e “P” quanto a outros elementos de processabilidade, torque, caudal mássico, pressão, queda de pressão e temperatura das resistências, verificou-se que estes parâmetros teriam um comportamento diferente. Deste modo, pensamos que é possível a substituição do “processing aid” de modo a obter um comportamento semelhante, nas mesmas condições operacionais.

Relativamente à substituição do estabilizante verificou-se que, o composto “CZ” tem um comportamento reológico ligeiramente distinto que se traduz numa menor queda de pressão no viscosímetro e menor pressão à entrada do mesmo comparativamente ao usado, o Metil Estanho. Apesar desta vantagem verifica-se que, para as mesmas condições de extrusão, a cor das tiras dos compostos estabilizados a cálcio-zinco tendem para uma tonalidade amarelado/esverdeado, indicativas do início de degradação do composto. Por outro lado, com os compostos estabilizados a Metil Estanho não verificamos este problema, quer ao nível da cor quer ao nível da transparência. Este é um indicativo de que a formulação do composto “CZ” deve ser melhorada, para que, ao se extrudir, se obtenha tiras com a qualidade necessária.

5.3 Utilidade dos resultados

Este trabalho deu à CIRES Lda. um “guia” das condições operatórias de modo a que a nova extrusora duplo fuso possa substituir a já existente (monofuso) em caso de necessidade. Alerta, ainda, que para que o novo equipamento (duplo fuso) possa substituir o já existente será necessário um maior número de ensaios comparativos de teor de infundidos obtidos nos filmes produzidos em ambas as extrusoras. Segundo os resultados dos ensaios realizados, parece ser necessário melhorar os procedimentos de arranque e paragem uma vez que tais operações parecem aumentar o teor de géis no segundo dia de ensaios comparativos. Sugere-se a utilização de compostos de limpeza adequados de modo a garantir maior constância de resultados após paragem e arranques.

Para além disso elaborou-se um “guia” do procedimento base a utilizar para extrudir e estudar o comportamento reológico com o SDV. Este procedimento revelou-se bastante eficaz, conforme se mostra pelas qualidades dos resultados obtidos nos estudos reológicos dos compostos produzidos pela PREVINIL. Daqui para a frente a PREVINIL poderá utilizar os resultados deste estudo reológico para investigação de alterações necessárias às formulações testadas. Desde já a certeza que a formulação do composto “P” poderá substituir a do composto “R” e que, relativamente ao composto “CZ”, é necessário alterar a sua formulação para o mesmo procedimento de extrusão.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Conforme referido na introdução deste trabalho os dois objetivos do caso de estudo aqui apresentado, foram: a) a análise e otimização das condições de uma extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica adquirida pela empresa CIRES Lda. de tal forma que se consiga realizar estudos de FQA; b) otimização das condições de extrusão de tal forma que seja possível utilizar o SDV para realizar a pretendida análise reológica qualitativa de três compostos produzidos na empresa PREVINIL.

O primeiro destes objetivos, foi um objetivo alcançado. Conseguiu-se a análise e otimização das condições da nova extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica quando se processa um composto de PVC rígido por extrusão. Também se conseguiu a produção de um filme de alta qualidade visual em que seja possível avaliar o teor de infundidos por unidade de área do filme usando um analisador FQA. Desenvolveu-se um procedimento de operação de modo a que houvesse o mínimo de “fish-eyes” e contaminações possíveis.

O segundo objetivo, relacionado aos três compostos da PREVINIL, foi outro objetivo alcançado. Elaborou-se o procedimento necessário para os testes de reologia deu-se resposta às questões colocadas pela PREVINIL relativamente a estes compostos

Por tudo isto podemos afirmar que todos os objetivos definidos para este trabalho pela CIRES Lda. foram alcançados.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

De forma a complementar a informação necessária a uma boa extrusão dos compostos evitando a sua degradação, procedeu-se ao estudo da estabilidade térmica estática e dinâmica assim como o tempo de fusão dos compostos. Esta informação adicional, permitiu concluir existirem diferenças significativas nos tempos de fusão e de degradação dos compostos. Embora não tenha sido necessário proceder a ajustes significativos das condições de operação da extrusora quando se utiliza o viscosímetro.

6.3 Apreciação Final

Esta tese de mestrado foi importante para a CIRES Lda., no sentido que o estudo efetuado permite um ponto de partida para futuro trabalho com a nova extrusora, quer seja usada a fieira quer seja usado o SDV.

Bibliografia

- [1] Almeida, A.I., Avaliação de oportunidades de redução do consumo energético numa unidade de produção de S-PVC, Dissertação de Mestrado, FEUP, Porto, 2019
- [2] Barry, C. M., Orroth, S.A., Processing of Thermoplastics. In Harper, C.A. (Ed.) Modern Plastics Handbook, vol. 119, no. 7, 1999.
- [3] Berard, M.T., PVC Applications, their Standards and Regulation, and Starting Formulations. In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 619-639, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005.
- [4] Cowfer, J.A. Vinyl, Chloride Monomer. In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 19-47, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005.
- [4] George, K.E., Non-Newtonian Fluid Mechanics And Polymer Rheology. In Thomas S. Thomas, Weimin Y. (Ed.). Advances In Polymer Processing - From Macro To Nano Scales, pp. 13-44, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009.
- [5] Jennings, T., Starnes, W., PVC Stabilizers and Lubricants In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 95-166, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005.
- [6] John Goff, J., Whelan, T., Extrusion Processors Handbook, In DeLaney, D. (Ed.). Dinisco (https://www.dynisco.com/userfiles/files/27429_Legacy_Txt.pdf)
- [7] Krauskopf, L., Godwin, A., Plasticizers, In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 174-197, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005
- [8] Marques, R.P.S., Influência das Características Morfológicas e Estruturais de Resinas de PVC na Extrusão de Perfis Rígidos, Dissertação apresentada à Universidade do Minho, 2000.
- [9] Martinez, P.A.P., Projeto de uma Extrusora para processamento de Polímeros em Escala Laboratorial, Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Campina Grande, 2018.
- [10] Rodolfo, A., Luciano, N., Ormanji, W., Tecnologia do PVC., Braskem, Brasil, 2006.
- [11] Rauwendaal, C., Polymer Extrusion, Carl Hanser Verlag, Munique, Alemanha, 2014.

-
- [12] Roesler, F. , et. al, Mixing and Compounding Equipment. In Nass, L. (Ed.). Encyclopedia of PVC, vol. 2, pp. 1030-1120, Marcel Dekker inc, EUA, 1977.
- [13] Summers, J.W., Introduction. In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 1-47, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005.
- [14] Schoff, C.K., Kamarchik Jr, P., Rheological Measurements. In Kirk-Othmer (Ed.). Encyclopedia Of Chemical Technology, pp. 166-203, Wiley-Interscience. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, EUA, 1999.
- [15] Tester, D.A., The processing of Rigid PVC. In Burgess, R.H. (Ed.). Manufacture and Processing of PVC, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido, 2005.
- [16] Tomás, A.J.C., POLIMERIZAÇÃO DE CLORETO DE VINILO EM FASE DISPERSA: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS E OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO, Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, na especialidade de Sistemas e Processos Químicos. Coimbra, 2009
- [17] Throne, J.L., Fabrication Processes. In Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Ed.). PVC Handbook, pp. 511-600, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA, 2005.
- [18] Verrier, P. , Dry Blending. In Wickson, E.J. (Ed.) Handbook of PVC Formulating, pp. 747-770, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, EUA, 1993.
- [19] Vlachopoulos, J., Polychronopoulos, N., Basic Concepts In Polymer Melt Rheology And Their Importance In Processing. In Kontopoulou M (Ed.) Applied Polymer Rheology. Polymeric Fluids With Industrial Applications, pp. 2-26, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, EUA, 2012.
- [20] Wypych, G., PVC Degradation & Stabilization, pp. 17, ChemTec Publishing, Toronto, 2008
- [21] *COMPANHIA INDUSTRIAL DE RESINAS SINTÉTICAS - CIRES, LDA.* (n.d.). <https://www.cires.pt/c%C3%B3pia-de-apresenta%C3%A7%C3%A3o-da-empresa>, consultado em 02.07.2023 [22] https://www.shinetsu.co.jp/en/sustainability/assets/pdf/sustainability/esg_environment/management/ISO2022E.pdf, consultado em 03.05.2023.
- [23] The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM), "PVC's physical properties", consultado em 16.05.2023 (<https://pvc.org/about-pvc/pvcs-physical-properties/>).
- [24] Plastics the Facts Final 2022, in [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/03/PE- PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-5.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/03/PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-5.pdf) , consultado em 15.05.2023
- [25] Ceresana, "Polyvinyl Chloride (PVC) Market Report", consultado em 12.05.2023 (<https://ceresana.com/en/produkt/polyvinyl-chloride-market-report>)
-

- [26] https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a21_717.pub2, consultado em 30.04.2023
- [27] Universidade Federal Fluminense, “Pigmentos & Corantes”, consultado em 30.04.2023 (<https://prouc.uff.br/pigmentos-corantes/>)
- [28] https://www.mecano-technique.com/compression_ratio, consultado em 12.05.2023
- [29] https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Elementos-principais-de-uma-extrusora-de-alimentacao-a-frio-Fonte-Adaptado-de_fig1_370760385, consultado em 12.05.2023
- [30] <https://www.cowinextrusion.com/4-types-of-fwin-screw-extruders/>, consultado em 12.05.2023
- [31] <https://www.cowinextrusion.com/5-minutes-to-understand-the-extruder/> consultado em 12.05.2023
- [32] <https://www.brookfieldengineering.com/brookfield-university/learning-center/learn-about-viscosity/what-is-viscosity>, consultado em 27.04.2023
- [33] https://support.moldex3d.com/2020/en/4-7-1-1_viscositymodelforthermoplastic.html; consultado em 28.04.2023

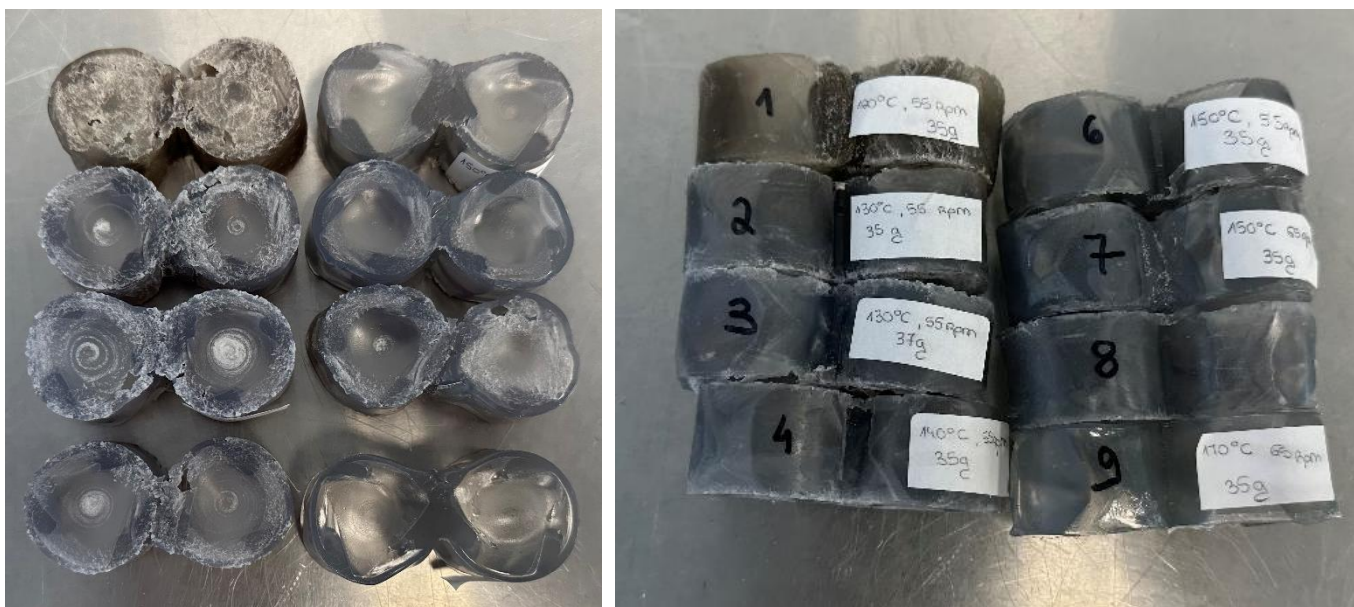
ANEXOS

Tabela A: Diferentes grades de S-PVC produzidos na CIRES Lda. e suas aplicações

VICIR	VALOR K I SO 1628-2	Densidade Aparente (g/cm ³) ISO 60	Principais aplicações
S700	57	0,560	É recomendada para o fabrico de filmes ou chapas rígidas, transparentes ou opacas, por extrusão ou calandragem, extrusão de tubos e de perfis, compactos ou expandidos, injeção de acessórios de tubagens e outros artigos. É indicada para produtos onde se pretenda uma boa cor inicial e excelente transparência, tais como chapa para artigos termoformados, garrafas e outras embalagens decorativas e alimentares.
S800	62	0,560	É recomendada para o fabrico de produtos rígidos, tais como extrusão de filmes, perfis, tubos elétricos e corrugados. É indicada para calandragem de filmes e chapas e moldação por injeção de acessórios de tubagem. É recomendada para aplicações que requeiram uma boa cor inicial e excelente transparência.
S1000W	67	0,560	É recomendada para o fabrico de produtos rígidos, particularmente para a extrusão de perfis de janelas e perfis diversos, designadamente perfis elétricos. É adequada para o fabrico de tubagens para abastecimento de água sob pressão, drenagem, saneamento e condução de cabos.
S1000S	67	0,570	É recomendada para o fabrico de perfis e tubos rígidos diversos, nomeadamente para tubagens para abastecimento de água sob pressão, drenagem, saneamento e condução de cabos.
S1200	70	0,480	É indicada para o fabrico de produtos transparentes ou opacos, flexíveis ou semirrígidos, como filmes para embalagem, chapas, tubos extrudidos, de produtos produzidos por calandragem e moldação por injeção, revestimentos e isolamentos de cabos elétricos. Recomendada para produtos que requeiram boa cor inicial e transparência, com boas propriedades mecânicas e dielétricas.
PVC suspensão de Elevado Peso Molecular			
S1500	74	0,470	É indicada para o fabrico de produtos flexíveis, transparentes ou opacos, tais como filmes e chapas calandradas, perfis e tubos extrudidos e produtos moldados por injeção. Em virtude das suas características dielétricas, é especialmente recomendada para revestimentos e isolamentos de cabos elétricos. É recomendada para produtos que requeiram uma boa cor inicial e transparência ou excelentes propriedades físico-mecânicas.
S2000	80	0,450	É indicada para o fabrico de produtos flexíveis, transparentes ou opacos, obtidos por extrusão, injeção por moldação ou calandragem, que requeiram superiores propriedades mecânicas, a par de elevada flexibilidade. Foi desenvolvida para isolamentos de cabos elétricos, indústria automóvel e outras aplicações onde a resistência térmica a elevadas temperaturas, à fadiga e à abrasão sejam características relevantes para os produtos. É adequada para aplicações com baixo "compression set".
S5000	99	0,430	É indicada para o fabrico de produtos flexíveis, e produtos semelhantes a elastómeros, obtidos por extrusão, tais como perfis de elevada qualidade (interior de automóveis e aplicações exteriores), revestimentos e isolamentos de cabos elétricos, vedantes estáticos e dinâmicos para perfis de janelas. É recomendada para produtos com superiores propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, elasticidade elevada, resistência ao rasgamento, à abrasão e à fadiga e baixo "compression set".
* Os valores indicados foram obtidos a partir de amostras representativas. Estes valores são típicos e apenas devem ser considerados como orientação, não podendo ser usados como especificação.			

APÊNDICES

Apêndice A - Otimização das condições usadas nos testes do tempo de fusão



Como se pode observar na Figura as condições para realização dos ensaios no Reômetro tiveram de ser ajustadas. Como se nota pela cor na amostra 1, não houve boa gelificação tendo isto em conta aumentou-se a temperatura em 2. Em 3 aumentou-se o peso da amostra introduzida, sem que houvesse grande diferença. Devido à referida pouca diferença de resultados manteve-se a massa usada no teste 2. Posteriormente, aumentou-se a temperatura até que houvesse melhor gelificação, a mudança da gelificação é evidente pela da base amostra (lado esquerdo da figura)

Apêndice B - Método de funcionamento: Extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica: PVC-U.

1. Objetivo

Método de funcionamento de uma extrusora de duplo fuso contra-rotativa cônica e extrusão de um filme rígido com base em compostos de PVC.

Determinação da viscosidade de compostos de PVC destinados a aplicações rígidas através de um viscosímetro (*"Slit Die Viscometer", SDV*).

2. Princípio do método

Extrusão de compostos de PVC, em condições controladas, de um filme transparente.

Determinação da viscosidade de compostos de PVC através da pesagem do extrudido durante 1 minuto a diferentes velocidades de rotação dos fusos.

3. Aparelho, utensílios e materiais

- Extrusora Brabender, composta por:
 - Extrusora duplo fuso cônica contra-rotativa, com a referência KDSE Mark III (ID no. 8 346 07).
 - Unidade de tracção (drive unit): Plastograph EC Plus.
 - Tremonha com escoamento gravitacional.
 - Tremonha dotada de um parafuso vertical com velocidade variável (ID no. 6 28 458.004) e respectiva unidade de controlo (ID no. 6 70 311).
 - Fieira em aço com abertura de 100 x 0,5 mm.
 - Viscosímetro para determinação da viscosidade do fundido com abertura de 20 x 2,0 mm (*Rheometric slot capillary die head*, ID no. 6 29 222).
 - Tapete de transporte com velocidade ajustável (*transportband*, ID no. 8 461 02)
 - Uma unidade de comando do equipamento constituída por um computador, com *software* para tratamento de resultados.
- Cronómetro.
- Balança de precisão 0,01g.
- Espátula de latão.
- Composto de PVC rígido em dry-blend.

4. Procedimento de extrusão para a fieira

4.1 Procedimento de arranque e ensaio

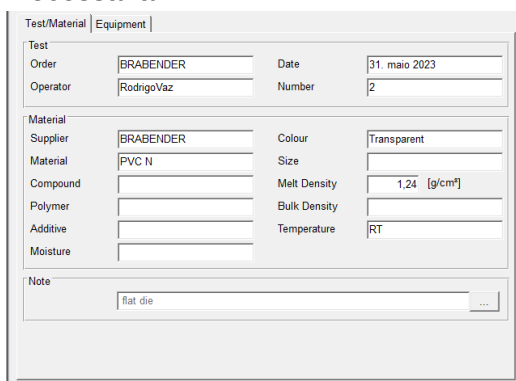
a) Ligar os equipamentos pela ordem seguinte:

- i. Ar.
- ii. Água de arrefecimento.
- iii. Extrusora (parte eléctrica).
- iv. Tapete de transporte (puxo) (parte eléctrica).
- v. Unidade de controlo da tremonha (parte eléctrica).
- vi. Computador.

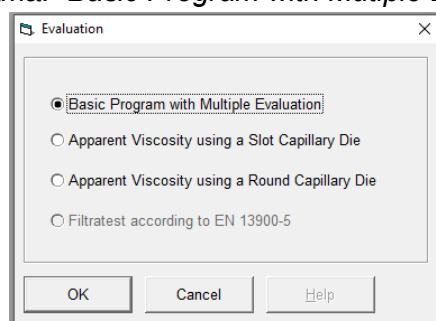
b) Na unidade de tracção Plastograph EC Plus (drive unit): premir o botão  e de seguida premir o botão  de forma a ativar o controlo remoto.

c) No computador da extrusora efectuar o seguinte procedimento.

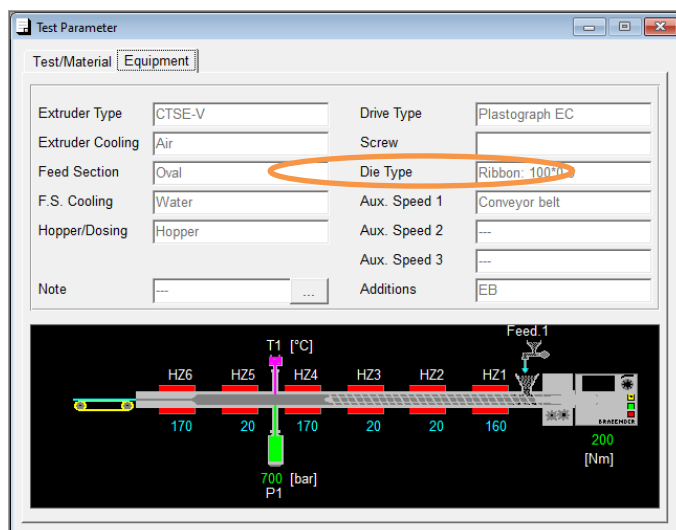
- i. Abrir o programa *WinExt*.
- ii. Após iniciar o *software*, a barra de menu irá aparecer no monitor.
- iii. Premir o botão  New Test
- iv. A seguinte janela de parâmetros “*Test/Material*” irá aparecer. Introduzir a informação necessária.



- v. Seleccionar no menu *Options - Evaluation*. Para a fieira deve-se escolher o seguinte programa: “*Basic Program with Mutiple Evaluation*”.



- vi. Na mesma janela de parâmetros seleccionar “*Equipment*” e seleccionar as resistências elétricas da temperatura pela ordem Z1 a Z6 de forma a ativar o seu controlo (a vermelho), de seguida o medidor de pressão P1 (a verde) e por fim o medidor da temperatura do fundido T1 (a magenta).
- vii. Seleccionar o Die Type: Ribbon: 100*0.5.



- d) Premir o botão  na barra de ferramentas para iniciar o teste. O monitor irá mostrar um diagrama on-line e a janela do equipamento, bem como o painel de controlo.
- e) O procedimento de aquecimento da extrusora é detalhado :
- Premindo o botão  disponibiliza-se uma janela para editar os valores nominais da temperatura.
 - Introduzir o perfil de temperaturas pretendido (primeiramente Tabela B3 e Tabela B4 e por fim Tabela B1).

Tabela B1- Condições de análise

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	170	175	175	175	180	195

- f) Acoplar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical.
- g) O início da extrusão é efetuado com um composto de PVC, dry-blend (produto de arranque), de formulação conhecida, previamente selecionado como referência e com especificações definidas. Esta extrusão garante a limpeza inicial da extrusora e estabilização das condições operatórias.
- h) Após atingidas as condições de análise premir o botão  indexando uma velocidade de rotação dos parafusos de 20 RPM e de seguida o  botão de forma a gravar o comando.
- i) Esperar que a velocidade dos fusos atinja o valor indexado e ligar a unidade de controlo da tremonha premindo “START” à velocidade de 8,7 RPM no programa (o que corresponde a 55 na unidade de controlo).
- j) Esperar que o filme saia isento de impurezas.
- k) Encaminhar o filme para o tapete de transporte. Seleccionar uma velocidade de puxo de 1,1 m/min. no programa, alterando no controlador de velocidade presente no tapete.
- l) Após o produto de arranque, colocar os restantes compostos a analisar.

4.2 Procedimento de paragem

- m) Uma vez terminadas as análises retirar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical (premir “STOP”, manter o botão “POWER” ligado).
- n) Colocar aproximadamente 20 g do produto de paragem/limpeza (de notar que a extrusora ainda deve conter composto de PVC).
- o) Quando começar a sair o produto de paragem/limpeza (de cor verde) diminuir o perfil de temperaturas para os valores apresentados na Tabela B2.

Tabela B2- Condições de paragem/limpeza

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	20	20	20	20	20	20

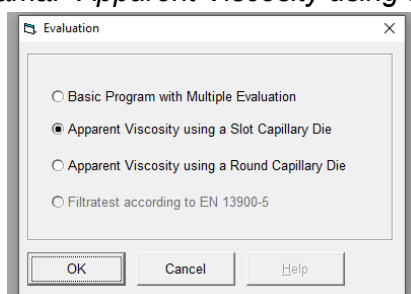
- p) Após a queda de pressão associada a este processo de limpeza irá verificar-se que a pressão estabiliza num valor inferior, neste momento deve-se desligar os fusos.
- q) Deixar arrefecer a extrusora até o perfil de temperatura se aproximar das condições apresentadas na Tabela B2, cerca de 1 hora de arrefecimento.
- r) Gravar os resultados premindo *File- Save- Save as:Slot multiple evaluation*.
- s) Desligar os equipamentos pela ordem seguinte:
 1. Computador *Software WinExt*.
 2. Unidade de controlo da tremonha (parte eléctrica).
 3. Tapete de transporte (puxo) (parte eléctrica).
 4. Extrusora (parte eléctrica).
 5. Água de arrefecimento.
 6. Ar.

5 . Procedimento de extrusão para o viscosímetro

Neste capítulo será explicitado o procedimento a efectuar de forma a determinar a viscosidade do fundido.

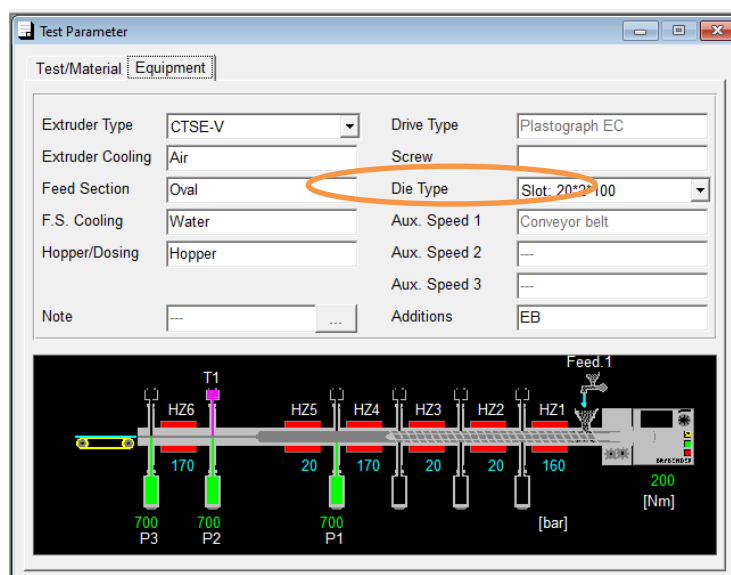
O procedimento de extrusão para a extrusora duplo fuso cónica contra-rotativa acoplada com o viscosímetro é similar ao apresentado anteriormente no “Capítulo 4 - Procedimento de extrusão para a feira”, sendo que os dois procedimentos apenas diferem no ponto v, vi e vii.

- v. Seleccionar no menu *Options - Evaluation*. Para o viscosímetro deve-se escolher o seguinte programa: “*Apparent Viscosity using a Slot Capillary Die*”.



- vi. Na mesma janela de parâmetros seleccionar “*Equipment*” e seleccionar as resistências elétricas da temperatura pela ordem Z1 a Z6 de forma a ativar o seu controlo (a vermelho), de seguida os medidores de pressão P1, P2 e P3 (a verde) e por fim o medidor da temperatura do fundido T1 (a magenta).

- vii. Seleccionar o Die Type: Slot 20*2*100.



Procedimento para determinar a viscosidade do fundido

1. Indexar o perfil de temperaturas para o composto a analisar.
2. Tendo em conta as condições de análise indexar a velocidade dos fusos.
3. Introduzir na tremonha o composto a analisar.
4. Esperar que a pressão e temperatura estabilizem para as condições de análise.
5. Premir o botão , o programa irá iniciar os cálculos.
6. Cortar a fita  junto à cabeça da extrusora utilizando a espátula de latão e iniciar a contagem de 1 minuto no cronómetro.
7. Após 1 minuto cortar a fita extrudida.
8. Pesar a fita.
9. Repetir este processo 3 vezes.
10. Introduzir no *software* a média dos 3 valores na janela “*Viscosity Measurement*”. O valor introduzido no *software* é referente ao caudal mássico do extrudido.

De forma a determinar a viscosidade real do fundido procede-se a uma correção. Os valores para efetuar a correção são determinados variando a velocidade do fuso. Assim, se se pretender saber a viscosidade do fundido para uma velocidade de 10 RPM, deve-se também fazer a análise para 6 RPM, 8 RPM e 12 RPM, por exemplo, de forma a ser possível aplicar o factor de correcção.

De notar que a velocidade dos fusos deve ser igual à velocidade do parafuso da tremonha.

11. Premindo o botão  é possível aceder ao valor obtido para a viscosidade corrigida e não corrigida.

6. Procedimento de Aquecimento

O aquecimento da extrusora não é uniforme sendo que se observa que as zonas Z2, Z3 e Z5 têm um aquecimento demasiado rápido. Para evitar este facto efectuou-se um procedimento de aquecimento faseado, para que a estabilização da temperatura em todas as resistências ocorra na mesma altura.

Fase 1

- i. O aquecimento da extrusora inicia-se com o perfil de temperaturas apresentado na Tabela B3, introduzindo diretamente os valores nominais.

Tabela B3- Condições de aquecimento (I)

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	160	20	20	170	20	170

- ii. Premir o botão  na barra de ferramentas para iniciar o teste. O monitor irá mostrar um  diagrama on-line e a janela do equipamento, bem como o painel de controlo;

Fase 2

- iii. Uma vez atingida a temperatura de 100°C na zona Z6 indexar o perfil de temperaturas presente na Tabela B4, para tal premir  ;

Tabela B4- Condições de aquecimento (II)

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	160	170	170	170	170	170

- iv. Esperar que a temperatura atinja os valores indexados (Tabela B4) e acoplar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical.
- v. Adicionar o produto de arranque.
- vi. Premir o botão  indexando uma velocidade de rotação dos fusos de 20 RPM e de  seguida o botão  de forma a gravar o comando.
- vii. Esperar que a velocidade dos fusos atinja o valor indexado e ligar a unidade de controlo da tremonha premindo “START” à velocidade à velocidade de 8,7 RPM no programa (o que corresponde a 55 na unidade de controlo).

Fase 3

- viii. Indexar o perfil de temperaturas para o composto a analisar (Tabela B5).

Tabela B5- Condições de análise

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	170	175	175	175	180	195

Apêndice C - Determinação quantitativa de “olhos de peixe” em PVC rígido utilizando uma extrusora duplo fuso contra-rotativa cônica

1. Objetivo

Método de funcionamento de uma extrusora de duplo fuso contra-rotativa cônica e extrusão de um filme rígido transparente com base em compostos de PVC.

Determinação do número de *gels* ou “olhos de peixe” num filme produzido por extrusão com base em compostos de PVC destinados a aplicações rígidas transparentes.

2. Princípio do método

Preparação de um composto de PVC para posterior extrusão de um filme transparente, em condições controladas. Contagem e classificação do número de pontos não gelificados (*gels* ou “olhos de peixe”) numa determinada área de filme extrudido.

3. Aparelho, utensílios e materiais

- Extrusora Brabender, composta por:
 - Extrusora duplo fuso cônica contra-rotativa, com a referência KDSE Mark III (ID no. 8 346 07).
 - Unidade de tracção (drive unit): Plastograph EC Plus.
 - Tremonha com escoamento gravitacional.
 - Tremonha dotada de um parafuso vertical com velocidade variável (ID no. 6 28 458.004) e respectiva unidade de controlo (ID no. 6 70 311).
 - Fieira em aço com abertura de 100 x 0,5 mm.
 - Uma unidade de comando do equipamento constituída por um computador, com *software* para tratamento de resultados.
- Unidade de FQA (*film quality analyser*), composta por:
 - Sistema de arrefecimento e de recolha de filme constituído por três rolos cromados e dois rolos para recolha do filme para análise. Os cilindros cromados são termostatizados (temperatura indexada de 80°C), de velocidade variável.
 - Um banho termostatizado.
 - Uma unidade de comando do equipamento constituída por um computador, com *software* para tratamento de resultados e uma impressora.

- Misturador Planetário P-600.
- Cronômetro.
- Balança de precisão 0,01g.
- Copo de plástico de 2500 mL.
- Espátula.
- Ácido esteárico (para limpeza dos rolos no início e final de cada ensaio).

4. Condicionamento

Os aditivos estão armazenados no LAB a uma temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

5. Procedimento

5.1 Preparação de *premix* líquido, sólido e de pigmentos

Os *premix*s líquido, sólido e de pigmentos são preparados previamente segundo a formulação usada na empresa.

5.2 Formulação

As misturas são preparadas segundo a formulação usada na empresa

5.3 Preparação da mistura

Pesar para um recipiente de plástico os diferentes aditivos juntamente com a resina a analisar. Homogeneizar manualmente usando uma espátula.

Indexar uma temperatura de 110°C no banho termostático do misturador planetário.

Colocar o composto no misturador, indexando uma velocidade de 120 RPM, deixando misturar durante 6 minutos.

5.4 Extrusão

5.4.1 Procedimento de arranque e ensaio

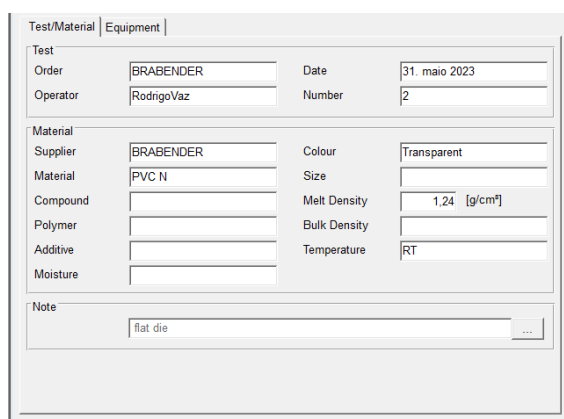
a) Ligar os equipamentos pela ordem seguinte:

- i. Ar.
- ii. Água de arrefecimento.
- iii. Extrusora (parte elétrica).
- iv. Tapete de transporte (puxo) (parte elétrica).
- v. Unidade de controlo da tremonha (parte elétrica).
- vi. Computador.

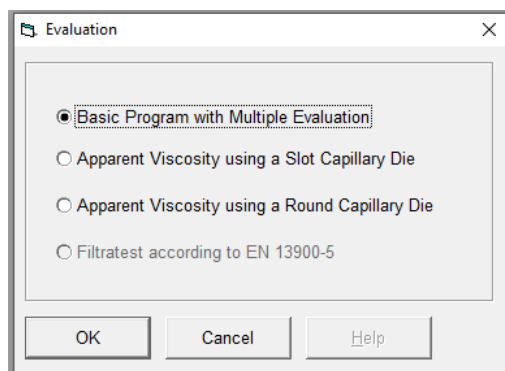
b) Na unidade de tracção Plastograph EC Plus (drive unit): premir o botão  e de seguida premir o botão  de forma a ativar o controlo remoto.

c) No computador da extrusora efectuar o seguinte procedimento.

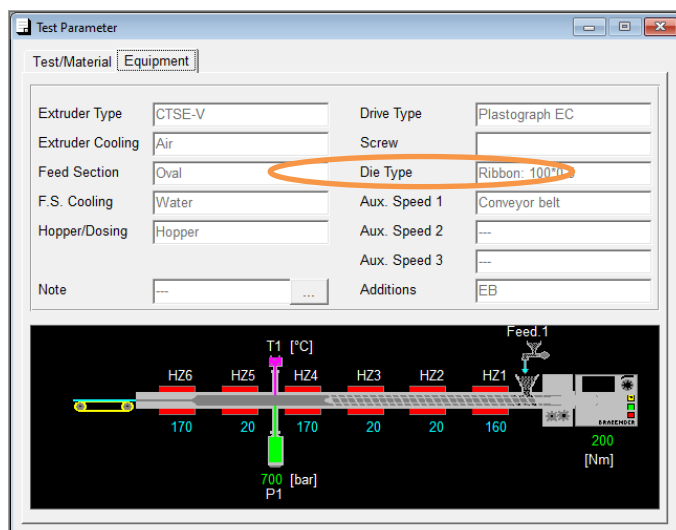
- I. Abrir o programa *WinExt*.
- II. Após iniciar o *software*, a barra de menu irá aparecer no monitor.
- III. Premir o botão  New Test
- IV. A seguinte janela de parâmetros “*Test/Material*” irá aparecer. Introduzir a informação necessária.



- V. Seleccionar no menu *Options - Evaluation*. Para a fieira deve-se escolher o seguinte programa: “*Basic Program with Mutiple Evaluation*”.



- VI. Na mesma janela de parâmetros seleccionar “*Equipment*” e seleccionar as resistências elétricas da temperatura pela ordem Z1 a Z6 de forma a ativar o seu controlo (a vermelho), de seguida o medidor de pressão P1 (a verde) e por fim o medidor da temperatura do fundido T1 (a magenta).
- VII. Seleccionar o Die Type: Ribbon: 100*0.5.



- d) Premir o botão  na barra de ferramentas para iniciar o teste. O monitor irá mostrar um diagrama on-line e a janela do equipamento, bem como o painel de controlo.
- O procedimento de aquecimento da extrusora é detalhado :
 - Premindo o botão  disponibiliza-se uma janela para editar os valores nominais da temperatura.
 - Introduzir o perfil de temperaturas pretendido (primeiramente Tabela C3 e Tabela C4 presentes e por fim Tabela C1).

Tabela C1- Condições de análise

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	170	175	175	175	180	195

- e) Acoplar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical.
- f) O início da extrusão é efetuado com um composto de PVC, dry-blend (produto de arranque), de formulação conhecida, previamente selecionado como referência e com especificações definidas. Esta extrusão garante a limpeza inicial da extrusora e a estabilização das condições operatórias.
- g) Após atingidas as condições de análise premir o botão  indexando uma velocidade de rotação dos parafusos de 20 RPM e de seguida o botão  de forma a gravar o comando.
- h) Esperar que a velocidade dos fusos atinja o valor indexado. No caso de usar a tremonha de escoamento forçado ligar a unidade de controlo da tremonha premindo "START" à velocidade de 8,7 RPM no programa (o que corresponde a 55 na unidade de controlo).
- i) Esperar que o filme saia isento de impurezas.
- j) Após o produto de arranque, colocar os restantes compostos a analisar.

5.4.2 Procedimento de análise FQA

- k) No computador do FQA, abrir o programa "FSA 100". Premir *Load config* escolhendo o ficheiro FQA NOVA CONF.set e premir *Open*.
- l) Premir *Access* e colocar a *password* "OCS"
- m) De seguida, premir *Calibration* e deixar estabilizar a linha base e premir o botão *Transparency Calibration* no menu principal, premir OK.
- n) Encaminhar o filme nos rolos previamente limpos com ácido esteárico, aproximando ao máximo a cabeça da extrusora dos rolos, centrando o filme relativamente à câmara (confirmar que o filme está correctamente colocado ajustando as linhas de leitura do equipamento).
- o) Premir *Back* e de seguida *Measurement* no menu principal e a janela do relatório será aberta. Preencher todos os campos necessários e premir OK.
- p) Seleccionar uma velocidade de puxo de 1,6 (m/min.) no controlador manual presente na unidade de FQA.
- q) Assim que as condições de pressão e temperatura estabilizarem iniciar a análise premindo *Start Measurement*.
- r) No final da análise imprimir a folha de rosto do relatório de análise. Para nova análise repetir este procedimento.

5.4.3 Procedimento de paragem

- s) Uma vez terminadas as análises retirar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical (premir “STOP”, manter o botão “POWER” ligado).
- t) Colocar aproximadamente 20 g do produto de paragem/limpeza (de notar que a extrusora ainda deve conter composto de PVC).
- u) Quando começar a sair o produto de paragem/limpeza (de cor verde) diminuir o perfil de temperaturas para os valores apresentados na Tabela C2.

Tabela C2- Condições de paragem/limpeza

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	20	20	20	20	20	20

- v) Após a queda de pressão associada a este processo de limpeza irá verificar-se que a pressão estabiliza num valor inferior, neste momento deve-se desligar os fusos.
- w) Deixar arrefecer a extrusora até o perfil de temperatura se aproximar das condições apresentadas na Tabela C2.
- x) Gravar os resultados premindo *File- Save- Save as: Slot multiple evaluation*. Desligar os equipamentos pela ordem seguinte:
 - 7. Computador *Software WinExt*.
 - 8. Unidade de controlo da tremonha (parte eléctrica).
 - 9. Tapete de transporte (puxo) (parte eléctrica).
 - 10. Extrusora (parte elétrica).
 - 11. Água de arrefecimento.
 - 12. Ar.

6. Procedimento de Aquecimento

O aquecimento da extrusora não é uniforme sendo que se observa que as zonas Z2, Z3 e Z5 têm um aquecimento demasiado rápido. Para evitar este facto efectuou-se um procedimento de aquecimento faseado, para que a estabilização da temperatura em todas as resistências ocorra na mesma altura.

Fase 1

- iv. O aquecimento da extrusora inicia-se com o perfil de temperaturas apresentado na Tabela C3, introduzindo diretamente os valores nominais.

Tabela C3 - Condições de aquecimento (I)

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	160	20	20	170	20	170

- v. Premir o botão  na barra de ferramentas para iniciar o teste. O monitor irá mostrar um diagrama on-line e a janela do equipamento, bem como o painel de controlo.

Fase 2

- vi. Uma vez atingida a temperatura de 100°C na zona Z6 indexar o perfil de temperaturas presente na Tabela C4, para tal premir .

Tabela C4 - Condições de aquecimento (II)

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	160	170	170	170	170	170

- vii. Esperar que a temperatura atinja os valores indexados (Tabela C4) e acoplar a tremonha com escoamento gravitacional ou a tremonha com parafuso vertical.
- viii. Adicionar o produto de arranque.
- ix. Premir o botão  indexando uma velocidade de rotação dos fusos de 20 RPM e de seguida o botão  de forma a gravar o comando.
- ix. Esperar que a velocidade dos fusos atinja o valor indexado e ligar a unidade de controlo da tremonha premindo "START" à velocidade à velocidade de 8,7 RPM no programa (o que corresponde a 55 na unidade de controlo).

Fase 3

- x. Indexar o perfil de temperaturas para o composto a analisar (Tabela C5).

Tabela C5- Condições de análise

S700	Z1 (alimentação)	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temperatura (°C)	170	175	175	175	180	195

Apêndice D – Relatório de Ensaio de FQA

FSA100 Protokoll: BRABENDER GmbH & Co. KG

Filmtest file statistics

Order	CIRE5	Parcel length	102.40 [mm]	Ø Grey value	168	Ø Film thickness	155.00 [µm]
Operator	Licinio	Parcel width	55.04 [mm]	Mean filter size	50 (50)	Ø Defect size	51.74 [µm]
Code Number	REF 1	Parcel area	5636.096 [mm²]	Ø Film speed	1.40 [m/min]	Ø Defect area	0.003 [mm²]
Material	TEST 2	Inspected parcels	178 (178)	Ø Exposure time	0.111 [ms]	Total defect area	7.108 [mm²]
Test	2023-05-24	Inspected area	1.063 [m²]	Ø Transp./noise	99.64 [%] / 0.61 [%]	Total defect PPM	7.685
		Inspected length	18.227 [m]	X resolution	20 [µm]	Y resolution	20 [µm]
		Start time	5/24/2023 12:07:07 PM	Stop time	5/24/2023 12:20:11 PM	Duration	0:13:04
		Levels	55%- 15%-	Volume	0.155 [cm³]	Weight	155.500 [g]

Standard report size classes [1/m²]

Size class	Minimum	Maximum	Average	StdDev.	Absolute	Percentage	Gel	Black Spec	Long Gel	Cumulative
1/m²										
-30µm	475.51	691.57	553.22	41.57	555	25.27	553.22	0.00	0.00	1635.72 (>30µm)
-100µm	1366.19	1557.62	1456.27	43.81	1471	66.59	723.67	0.00	742.61	165.45 (>100µm)
-200µm	106.46	158.07	147.52	21.05	145	6.74	44.58	0.00	102.67	21.93 (>200µm)
-300µm	7.10	26.19	18.94	5.75	19	0.87	12.58	0.00	5.58	2.99 (>300µm)
-500µm	0.00	7.10	2.99	2.05	3	0.14	2.99	0.00	0.00	0.00 (>500µm)
-700µm	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (>700µm)
-1000µm	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (>1000µm)
>1000µm	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	2033.32	2452.05	2188.94	78.25	2196	100.00	1337.69	0.00	851.25	2188.94