

Análise comparativa da curva de viscosidade e do índice de fluidez de dois grades de polipropileno utilizando reometria capilar

Agmar José de Jesus Silva ⁽¹⁾

Data de submissão: 24/2/2020. Data de aprovação: 31/3/2020.

Resumo – Neste artigo, dois diferentes grades de polipropileno, denominados de PP01 e PP02, foram recebidos como proposta de trabalho experimental em uma disciplina do curso de especialização em processamento de plásticos e borrachas do IMA/UFRJ. Tal proposta questionou como os autores poderiam determinar a melhor técnica de processamento para cada polímero utilizando apenas conceitos de reometria capilar. Para tal, os polímeros foram avaliados comparativamente em relação aos perfis de suas curvas de viscosidade e ao índice de fluidez (IF ou MFI), com o intuito de avaliar a dependência da viscosidade e do MFI frente à relação estrutura e propriedades desses materiais. Em particular, a medida indireta do peso molecular (prevista pelo valor do MFI) foi utilizada como parâmetro de comparação do comportamento em fluxo dos materiais. Observou-se que ambos os polipropilenos apresentaram uma curva de viscosidade composta apenas pelo platô de região não newtoniana, evidenciando um forte regime de pseudoplasticidade. Adicionalmente, foi possível notar que a curva de viscosidade do PP02 assumiu valores superiores em relação ao PP01 (60,4 a 1924,7 Pa.s contra 50,3 a 1435 Pa.s, respectivamente), implicando a geração de tensões cisalhantes também superiores em relação ao PP01 ($1,7 \times 10^5$ a $2,2 \times 10^4$ Pa contra $1,4 \times 10^5$ a $1,6 \times 10^4$ Pa, respectivamente). Quando viscosidade e MFI foram comparados conjuntamente, constatou-se que o PP01 apresentou MFI maior ($20,52 \pm 5,64$ g/10min com pistão de 5 kg ou $4,24 \pm 0,15$ g/10min com pistão de 2,16 kg) e, portanto, viscosidade menor em relação ao PP02 (MFI de $12,84 \pm 1,72$ g/10min com pistão de 5 kg ou $2,72 \pm 0,20$ g/10min com pistão de 2,16 kg). Os resultados de MFI foram coerentes com os perfis das curvas de viscosidade, sugerindo um maior peso molecular para o PP02 comparativamente ao PP01. Dessa forma, a técnica sugerida para o processamento do PP02 foi extrusão, enquanto para o PP01, moldagem por injeção.

Palavras-chave: Polipropileno. Curva de viscosidade. Índice de fluidez. Reometria capilar.

Comparative analysis of the viscosity flow curve and of melt flow index of two polypropylene grades using capillary rheometry

Abstract – In this paper, two different grades of polypropylene, called PP01 and PP02, were received as a proposal of an experimental work in a course of the *Lato Sensu* Course on Specialization and Capacitation in Plastics and Rubber Processing at IMA/UFRJ. This proposal questioned how the authors could determine the most adequate processing technique for each polymer in question using only capillary rheometry concepts. For this, the polymers were evaluated comparatively regarding to the profiles of their viscosity curves and melt flow index (MFI), in order to evaluate the dependence of the viscosity and MFI with the structure and properties relationships of these materials. Particularity, the indirect measurement of the molecular weight (predicted by MFI) was used as a parameter for comparison the flow behavior of the materials. It was observed that both polypropylenes presented a viscosity curve composed by only a non-Newtonian plateau, indicating a strong pseudoplasticity regime for both

¹ Químico Industrial, licenciado em Química, especialista em Processamento de Plásticos, mestre e doutor em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ). *agmarster@gmail.com

materials. Furthermore, it was possible to see that PP02 viscosity curve assumed values higher than PP01 (60.4 to 1924.7 Pa.s versus 50.3 to 1435 Pa.s, respectively), resulting in shear stresses values also higher than those developed by PP01 flow curve (1.7×10^5 to 2.2×10^4 Pa versus 1.4×10^5 to 1.6×10^4 Pa, respectively). When viscosity and MFI were compared together, it was shown that PP01 had a higher MFI (20.52 ± 5.64 g/10min with 5 kg piston or 4.24 ± 0.15 g/10min with 2.16 kg piston) and, therefore, lower viscosity compared to the PP02 (MFI of 12.84 ± 1.72 g/10min with 5 kg piston or 2.72 ± 0.20 g/10min with 2.16 kg piston). These results were consistent with the profiles of the viscosity curves, suggesting a higher molecular weight for PP02 compared to PP01. Thus, the processing technique suggested for PP02 is extrusion, while for PP01, injection molding.

Keywords: Polypropylene. Viscosity flow curve. Melt flow index. Molecular weight. Capillary rheometry.

Introdução

A reologia é a ciência que estuda as propriedades de deformação e o fluxo da matéria (AKCELRUD, 2007; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MANRICH, 2013). Sabe-se que todos os materiais fluem, com maior ou menor facilidade, necessitando para isso de pouco ou muito tempo. Ao se deformarem, os materiais podem se comportar como sólidos elásticos, viscosos, ou viscoelásticos (como é o caso dos materiais poliméricos). (AKCELRUD, 2007; BRETAS e D'ÁVILA, 2010; CANEVAROLO JR., 2002). A viscoelasticidade é um comportamento (ou resposta) à deformação, onde simultaneamente se observa o comportamento elástico (no qual ocorre uma total recuperação da deformação após a retirada da tensão aplicada), e o comportamento viscoso (onde a deformação é permanente, i.e., não recuperável). (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; CANEVAROLO JR., 2002, SILVA e COSTA, 2019).

O conhecimento do comportamento dos polímeros sob fluxo é decisivo para a seleção desses materiais para uma determinada aplicação ou processo. Nesse aspecto está inserida a ciência da reometria, a qual consiste em técnicas experimentais especializadas que são utilizadas para determinar as propriedades de um material (por exemplo, polímeros fundidos) durante seu escoamento (relação entre tensão de cisalhamento e deformação cisalhante). (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; CANEVAROLO JR., 2002). Há várias técnicas de reometria, entre as quais a reometria de placas paralelas, a cone-placa e a capilar. Todas elas são exemplos de técnicas muito aplicadas ao estudo de materiais poliméricos. (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MANRICH, 2013).

A reometria capilar, em específico, é uma técnica muito utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos, e consiste basicamente na medida da pressão ou vazão volumétrica (volume/tempo) em um tubo capilar, a uma dada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) ou tensão (σ). Este fluxo é chamado capilar quando o raio do tubo é muito pequeno se comparado ao comprimento do mesmo. Há dois tipos de reometria capilar, a reometria capilar sob tensão constante e a reometria capilar a cisalhamento constante. (BRETAS e D'ÁVILA, 2010).

A reometria capilar a tensão constante representa o índice de fluidez (MFI) do polímero, sendo definida como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar em condições controladas de temperatura e pressão, i.e., a massa do polímero fundido que escoar pelo capilar em um determinado intervalo de tempo sob condições operacionais específicas. Dessa forma, o MFI é dependente de propriedades moleculares tais como o peso molecular e ramificações de cadeia, assim como da distribuição dessas propriedades e, adicionalmente, é também influenciado pelas condições de realização da medida. (MANRICH, 2013; ROCHA *et al.*, 1994).

O MFI é um método de ensaio particularmente utilizado para indicar a uniformidade da taxa de fluxo do polímero em um processo, sendo por isso um indicativo de outras propriedades,

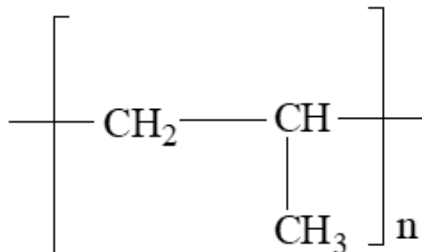
tais como o peso molecular e a viscosidade, oferecendo, portanto, uma noção do nível de processabilidade do material. Por este motivo, o MFI é bastante utilizado na caracterização tecnológica de polímeros termoplásticos e como ferramenta de controle de qualidade na indústria de transformação. (ARAÚJO *et al.*, 2009, SOARES, 2014; DORNA, 2016).

Já a reometria capilar a cisalhamento constante é uma técnica baseada na determinação da pressão durante a extrusão do polímero a uma taxa de cisalhamento constante. Neste caso, o ensaio pode ser feito em diversas temperaturas e em uma ampla faixa de taxas de cisalhamento constantes em um mesmo ensaio. Também é possível variar as razões L/D (comprimento/diâmetro) do capilar, possibilitando estudos de tensão, taxa de cisalhamento e viscosidade envolvidos no teste reométrico do material polimérico. (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MANRICH, 2013).

Entre os polímeros comuns do mercado das “*commodities*” (polímeros de uso geral, baratos e de elevado consumo em nível mundial), o polipropileno (sigla PP) (Figura 1) é um termoplástico de interesse especial devido tanto a sua facilidade de processamento quanto ao seu amplo rol de aplicações industriais. (ALMEIDA, 2010; MANO e MENDES, 1999; WIEBECK e HARADA, 2012).

O polipropileno pode existir em formas variadas, tais como PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. O PP homopolímero contém apenas o monômero propileno em sua cadeia molecular e tem configuração isotática; portanto, pode atingir elevados graus de cristalinidade (~60–70%). (BATALIOTTI, 2016; MANO e MENDES, 1999). Suas aplicações são diversas, abrangendo recipientes em geral, brinquedos, sacarias, tubos, válvulas, carcaças de eletrodomésticos e até para-choque de carros. (MANO e MENDES, 1999).

Figura 1 – Estrutura molecular do PP.



Fonte: Adaptado de MANO e MENDES, (1999).

Para a fabricação de seus diversos produtos, o PP é processado em praticamente todos os processos utilizados na indústria de plásticos, tais como injeção, extrusão, termoformagem, rotomoldagem e sopro. (BATALIOTTI, 2016; MANRICH, 2013). Portanto, o conhecimento do comportamento reológico do polímero é um fator crucial tanto do ponto de vista das propriedades finais do produto quanto da viabilidade de processamento e de custo. (WIEBECK e HARADA, 2012).

Tendo em vista essa abrangência e versatilidade do PP do ponto de vista de sua processabilidade e aplicações, este trabalho, que se originou de uma atividade prática do curso de Especialização em Processamento de Plásticos e Borrachas do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), teve por objetivo avaliar dois materiais recebidos (diferentes grades de polipropileno, denominados de PP01 e PP02), e recomendar qual seria uma técnica de processamento mais adequada para cada amostra-teste de polímero, utilizando para tal apenas conceitos e equipamentos de reometria capilar.

Materiais e métodos

Materiais

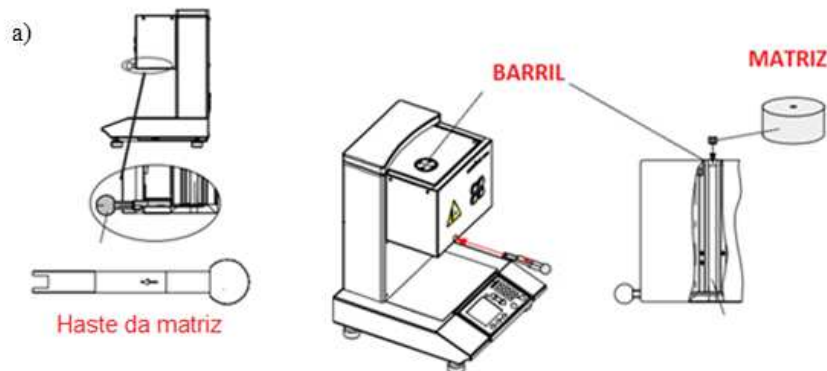
Foram utilizados como matéria-prima dois tipos de polipropileno, o Polipropileno 1 ou PP01 (da fabricante Polibrasil), e o Polipropileno 2 ou PP02 (da fabricante Braskem). Não foram revelados demais dados técnicos de fabricação sobre os dois polímeros, nem foram fornecidas quaisquer informações adicionais sobre caracterizações físico-químicas feitas em relação a esses materiais. Apenas foram disponibilizados ao autor dois béqueres contendo amostras de ambos os materiais e, adicionalmente, dois equipamentos de reometria básica, sendo um deles um aparelho de MFI e o outro um reômetro capilar, ambos descritos a seguir.

Metodologia

Para atingir os objetivos propostos no trabalho, foram planejados e realizados ensaios de reometria capilar em tensão constante (ensaio de MFI) e em taxa de cisalhamento constante (reometria com cisalhamento constante).

O índice de fluidez (g/10min) das amostras foi determinado em duas diferentes tensões, com o auxílio dos pesos de 2,16 e 5 kg, e na temperatura de 230 °C, seguindo estritamente procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D 1238–10 (ASTM D 1238, 2010). Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento de MFI modelo LMI 4000 da *Dynisco Instruments* (Figura 2). Foi utilizada uma matriz metálica cilíndrica, que representa o capilar por onde o polímero fundido escoar. Tal matriz possuía um diâmetro do capilar igual a $2,09 \pm 0,01$ mm; comprimento de $8,0 \pm 0,02$ mm e diâmetro externo de $9,47 \pm 0,01$ mm.

Figura 2 – Ilustração representativa das partes principais (a), e fotografia real (b) do equipamento de reometria capilar a tensão constante utilizado (medidor de MFI).



Fonte: Autor (2020).

Já os ensaios de reometria capilar a cisalhamento constante foram realizados em um reômetro capilar *Reograph 25* da *Gottfert* (Figura 3). Utilizou-se um capilar com uma relação $L/D = 30/1$ (mm/mm) e 300 segundos como tempo de fusão. Nesse ensaio, o polímero era forçado a escoar em uma matriz dentro de um barril aquecido, empregando-se diferentes velocidades de avanço do pistão (0,01 a 2,5 mm/s). A cada velocidade observou-se a taxa de cisalhamento correspondente após a estabilização da pressão correspondente. Em paralelo, foram determinadas também as diferenças de pressão (ΔP) na matriz a cada velocidade. Foram calculadas então a viscosidade (η), pela Equação (1), a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), pela Equação (2) juntamente com a área da seção do capilar, e a tensão cisalhante (σ), pela Equação (3). (BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MANRICH, 2013; CHANDA, 2017).

$$\eta = \pi R_c^4 \Delta P / 8 L_c Q \quad (\text{Equação 1})$$

onde ΔP é a diferença de pressão no capilar a partir da cabeça do pistão, L_c é o comprimento do capilar, Q é a vazão volumétrica (área do capilar multiplicada pela velocidade média do pistão) e R_c é o raio do capilar.

$$\dot{\gamma} = 4Q / \pi R_c^3 \quad (\text{Equação 2})$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, dada em s^{-1} , Q é a vazão volumétrica e R_c é o raio do capilar.

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 3})$$

Ao final das medidas foram plotadas e analisadas as curvas correspondentes aos gráficos de $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$ para os dois materiais avaliados.

Figura 3 – Reômetro capilar *Reograph 25* da *Gottfert*.



Fonte: Autor (2020).

Resultados e discussões

Curva de viscosidade

A Tabela 1 apresenta os resultados de reometria capilar em cisalhamento constante, os quais foram obtidos do software do equipamento de reometria capilar a cisalhamento constante, levando-se em consideração as condições de tempo de fusão, temperatura e velocidades de

deslocamento do pistão empregadas no ensaio reométrico. Os gráficos da Figura 4a–b possibilitam visualizar o comportamento da pressão em função do tempo para as diferentes velocidades do pistão que foram empregadas no ensaio. Observou-se que à medida que a velocidade de avanço do pistão aumentou de 0,01 até 2,5 mm/s, a pressão de extrusão aumentou de 19,6 para 174,1 Pa no caso do polipropileno 1 (PP01), e de 26,6 para 208,9 Pa para o polipropileno 2 (PP02). Para ambos os materiais, o aumento da velocidade de deslocamento do pistão resultou em tempos menores de resposta para o desemaranhamento (desenrosco) das cadeias poliméricas, elevando, conseqüentemente, a pressão necessária para o escoamento destas.

Adicionalmente, através da análise dos dados apresentados pela Tabela 1 e Figura 4a–b, é possível notar que os valores das pressões desenvolvidas para extrudar o PP02 foram superiores àqueles desenvolvidos para extrudar o PP01, em toda a faixa de valores de tempo e velocidades de avanço do pistão empregadas.

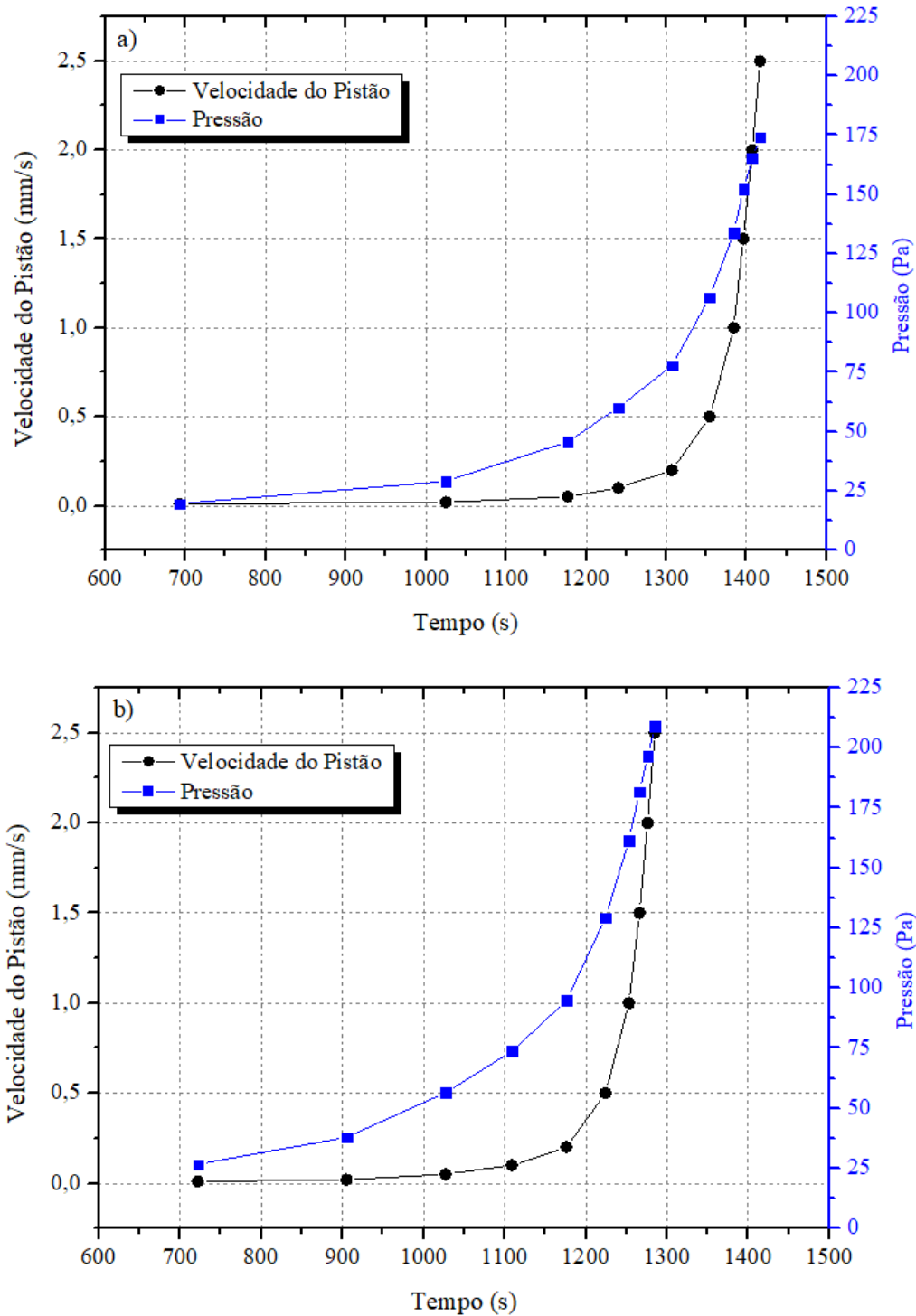
Em conseqüência das maiores pressões empregadas na extrusão do PP02, observou-se na Tabela 1 que a velocidade final (2,5 mm/s) foi atingida em 1285 segundos, i.e., um tempo menor do que aquele gasto na extrusão do PP01, que foi de 1417 segundos. Este resultado decorreu da maior resistência à deformação no estado fundido para o PP02, i.e., o PP02 apresentou um comportamento mais viscoso comparativamente ao PP01 e, portanto, demandou maiores pressões de extrusão. Essa informação foi confirmada na Tabela 1, onde se observam valores superiores de viscosidade para o PP02 em toda a faixa de velocidades do pistão.

Tabela 1 – Dados reológicos do ensaio de reometria capilar em cisalhamento constante.

| PP01 | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------|---------------|---|------------------------|--------------------|---------------|------------|-----------------|
| Velocidade do pistão (mm/s) | Tempo (s) | Pressão (Bar) | Taxa de cisalhamento (s ⁻¹) | Tensão cisalhante (Pa) | Viscosidade (Pa.s) | Log Taxa Cis. | Log Tensão | Log Viscosidade |
| 0,01 | 693 | 19,6 | 11,5 | 16536,5 | 1435 | 1,1 | 4,2 | 3,2 |
| 0,02 | 1025 | 29,1 | 23 | 24268,5 | 1053,3 | 1,4 | 4,4 | 3,0 |
| 0,05 | 1177 | 45,7 | 57,6 | 38123,6 | 661,8 | 1,8 | 4,6 | 2,8 |
| 0,1 | 1240 | 60,1 | 115,2 | 50153,8 | 435,3 | 2,1 | 4,7 | 2,6 |
| 0,2 | 1307 | 77,8 | 230,4 | 64906,1 | 281,7 | 2,4 | 4,8 | 2,4 |
| 0,5 | 1354 | 106,5 | 576 | 88771,6 | 154,1 | 2,8 | 4,9 | 2,2 |
| 1 | 1384 | 133,9 | 1152 | 111656,7 | 96,9 | 3,1 | 5,0 | 2,0 |
| 1,5 | 1396 | 152,1 | 1728 | 126794,2 | 73,3 | 3,2 | 5,1 | 1,9 |
| 2 | 1407 | 165,1 | 2304 | 137595 | 59,7 | 3,4 | 5,1 | 1,8 |
| 2,5 | 1417 | 174,1 | 2880 | 145125,8 | 50,3 | 3,5 | 5,2 | 1,7 |
| PP02 | | | | | | | | |
| Velocidade do pistão (mm/s) | Tempo (s) | Pressão (Bar) | Taxa de cisalhamento (s ⁻¹) | Tensão cisalhante (Pa) | Viscosidade (Pa.s) | Log Taxa Cis. | Log Tensão | Log Viscosidade |
| 0,01 | 722 | 26,6 | 11,5 | 22173,5 | 1924,7 | 1,1 | 4,3 | 3,3 |
| 0,02 | 905 | 37,9 | 23 | 31633,5 | 1372,9 | 1,4 | 4,5 | 3,1 |
| 0,05 | 1027 | 56,4 | 57,6 | 47034,5 | 816,5 | 1,8 | 4,7 | 2,9 |
| 0,1 | 1109 | 73,7 | 115,2 | 61477,9 | 533,6 | 2,1 | 4,8 | 2,7 |
| 0,2 | 1176 | 94,8 | 230,4 | 79007,3 | 342,9 | 2,4 | 4,9 | 2,5 |
| 0,5 | 1224 | 129,3 | 576 | 107810 | 187,1 | 2,8 | 5,0 | 2,3 |
| 1 | 1253 | 161,6 | 1152 | 134700 | 116,9 | 3,1 | 5,1 | 2,1 |
| 1,5 | 1266 | 181,8 | 1728 | 151549,2 | 87,7 | 3,2 | 5,2 | 1,9 |
| 2 | 1276 | 196,6 | 2304 | 163895,4 | 71,1 | 3,4 | 5,2 | 1,9 |
| 2,5 | 1285 | 208,9 | 2880 | 174083,3 | 60,4 | 3,5 | 5,2 | 1,8 |

Fonte: Autor (2020).

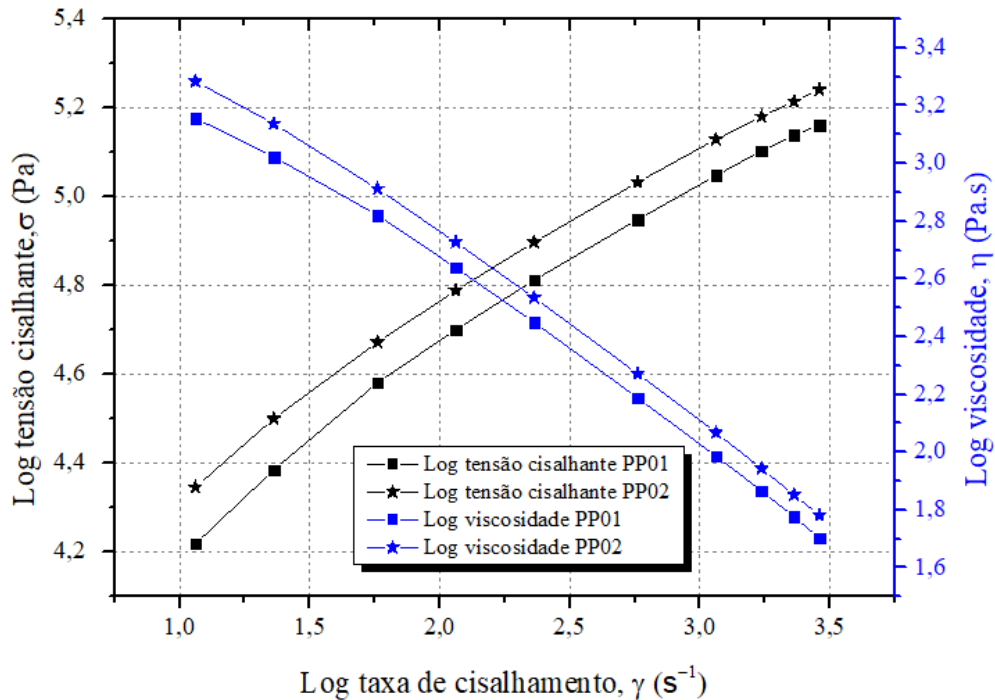
Figura 4 – Evolução da pressão em função do tempo e das velocidades do pistão no ensaio reológico das amostras dos polipropilenos PP01 (a) e PP02 (b).



Fonte: Autor (2020).

O gráfico da Figura 5 apresenta o comportamento da viscosidade (η), obtida pela Equação (1), e também das taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e das tensões cisalhantes (σ), obtidas pelo uso das Equações (2) e (3) juntamente com a área da seção do capilar.

Figura 5 – Gráfico conjunto do comportamento de $\log \eta$ e $\log \sigma$ versus $\log \dot{\gamma}$ para o PP01 e PP02.



Fonte: Autor (2020).

A Figura 5 mostra que os dois tipos de polipropilenos apresentaram uma curva de viscosidade composta apenas pelo platô de região não newtoniana, evidenciando um forte regime de pseudoplasticidade de ambos os materiais (região de $n < 1$ na Equação de Lei de potências, conforme descrito por BRETAS e D'ÁVILA, 2010; MANRICH, 2013), i.e., a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação. Em segundo lugar, é possível ver claramente que a curva de viscosidade do PP02 assumiu valores superiores aos valores da curva do PP01 em toda a janela de valores avaliada, implicando a geração de tensões cisalhantes também superiores em relação àquelas desenvolvidas no escoamento do PP01. Este resultado corrobora positivamente os dados de pressão apresentados na Tabela 1 e nos gráficos da Figura 4, os quais sugeriram previamente uma maior viscosidade do PP02.

Índice de fluidez (MFI)

Inicialmente o ensaio de MFI foi feito pesando-se 4,5 gramas do PP01. Essa massa de material foi então introduzida no canal do barril (Figura 2a) e, em seguida, comprimida com uma haste para que fosse retirado o ar presente no canal, pois este poderia influenciar o teste. Em seguida o barril foi aquecido juntamente com a matriz até a temperatura de 230 °C, a qual foi mantida durante todo o ensaio. Após, introduziu-se o pistão no canal acima do material. Depois de instalado o pistão, agregou-se ao mesmo o peso de 5 kg e aguardou-se um tempo necessário para que o material começasse a fluir espontaneamente pela matriz. Em seguida foi iniciada a descida do pistão dentro do canal, impelindo o material contra a matriz, até que fosse atingida uma demarcação no pistão que é estabelecida pela norma ASTM D1238 (ASTM D 1238, 2010), i.e., 46 ± 2 mm acima da face superior da matriz. A partir de então era feito o corte das amostras no tempo de 30 em 30 segundos. Observou-se que o material nesta condição estava fluindo muito rapidamente com o peso agregado (5 kg) e no tempo de corte estabelecido (30 s).

Uma vez que no teste inicial a quantidade de material utilizado não estava adequada para permitir o corte das amostras, a massa de polímero foi aumentada para 6 gramas de material (PP01 e PP02), e o tempo de corte foi reduzido para 10 segundos. O material foi então fundido novamente à temperatura de 230 °C no sistema barril-matriz, permitindo assim ao polímero fundido fluir pela matriz, sendo cortado manualmente nos tempos de 10 em 10 segundos, com

o auxílio de um cronômetro e uma tesoura. O corte do material foi feito dentro do limite 46 ± 2 mm acima da face superior da matriz, tal como recomendado pela norma ASTM D1238 (ASTM D 1238, 2010). Ao “olho nu” foi possível observar a cristalização do material, onde o mesmo, ao fluir da matriz para meio externo, se apresentava inicialmente translúcido e, ao ser resfriado à temperatura ambiente, cristalizava-se, com conseqüente mudança de sua coloração de translúcido para opaco, conforme pode ser visto na Figura 6. Esse fenômeno é conseqüência da nucleação de modo aleatório dos esferulitos poliméricos. (CANEVAROLO JR., 2002). Nesse processo, chamado de cristalização primária, o conteúdo cristalino (%), que era inicialmente zero, cresce lentamente nos primeiros momentos da cristalização, depois acelera e finalmente, nos momentos finais, desacelera, podendo ficar constante ou crescer lentamente com o tempo.

Figura 6 – Saída de filamento de PP fundido da ponta da matriz aquecida e sua posterior cristalização.



Fonte: Autor (2020).

À medida que era obtida uma quantidade de 5 amostras, coletadas a partir dos cortes cronometrados do material que escoava da matriz, estas eram pesadas e os valores anotados. Esses valores eram então inseridos no software do próprio equipamento de MFI para que o mesmo executasse automaticamente os cálculos de obtenção do índice de fluidez de cada amostra de material avaliado. Os resultados dos grupos de amostras avaliadas dos polímeros PP01 e PP02 com os pistões de peso 5 e 2,16 kg podem ser vistos, respectivamente, nas Tabelas 2 e 3, a seguir. Juntamente com os resultados de MFI, essas mesmas tabelas reportam também as taxas de cisalhamento desenvolvidas dentro do capilar durante a extrusão de cada um dos polímeros ensaiados com os dois pesos, calculadas com base na Equação (2).

Tabela 2 – Valores de MFI e de taxa de cisalhamento desenvolvidos no capilar para os ensaios de índice de fluidez dos polímeros PP01 e PP02 com uso do pistão de peso 5 kg.

| Amostra: PP01 e Pistão de 5 kg | Massa (g) | MFI (g/10min) | Taxa de cisalhamento (seg^{-1}) |
|--------------------------------|-----------------|------------------|--|
| 1ª | 0,33 | 19,80 | |
| 2ª | 0,34 | 20,40 | |
| 3ª | 0,31 | 18,60 | |
| 4ª | 0,22 | 13,22 | $40,23 \pm 12,63$ |
| 5ª | 0,51 | 30,60 | |
| Média | $0,34 \pm 0,09$ | $20,52 \pm 5,64$ | |

| Amostra: PP02 e Pistão de 5 kg | Massa (g) | MFI (g/10min) | Taxa de cisalhamento (seg ⁻¹) |
|--------------------------------|-------------|---------------|---|
| 1 ^a | 0,20 | 12,00 | |
| 2 ^a | 0,27 | 16,20 | |
| 3 ^a | 0,20 | 12,00 | |
| 4 ^a | 0,19 | 11,40 | 25,17 ± 3,77 |
| 5 ^a | 0,21 | 12,60 | |
| Média | 0,21 ± 0,03 | 12,84 ± 1,72 | |

Fonte: Autor (2020).

Tabela 3 – Valores de MFI e de taxa de cisalhamento desenvolvidos no capilar para os ensaios de índice de fluidez dos polímeros PP01 e PP02 com uso do pistão de peso 2,16 kg.

| Amostra: PP01 e Pistão de 2,16 kg | Massa (g) | MFI (g/10min) | Taxa de cisalhamento (seg ⁻¹) |
|-----------------------------------|-------------|---------------|---|
| 1 ^a | 0,21 | 4,20 | |
| 2 ^a | 0,20 | 4,00 | |
| 3 ^a | 0,21 | 4,20 | |
| 4 ^a | 0,22 | 4,40 | 8,31 ± 0,32 |
| 5 ^a | 0,22 | 4,40 | |
| Média | 0,21 ± 0,01 | 4,24 ± 0,15 | |

| Amostra: PP02 e Pistão de 2,16 kg | Massa (g) | MFI (g/10min) | Taxa de cisalhamento (seg ⁻¹) |
|-----------------------------------|-------------|---------------|---|
| 1 ^a | 0,15 | 3,00 | |
| 2 ^a | 0,12 | 2,40 | |
| 3 ^a | 0,14 | 2,80 | |
| 4 ^a | 0,13 | 2,60 | 5,33 ± 0,45 |
| 5 ^a | 0,14 | 2,80 | |
| Média | 0,14 ± 0,01 | 2,72 ± 0,20 | |

Fonte: Autor (2020).

Os resultados das Tabelas 2 e 3 revelaram que o PP01 apresentou um índice de fluidez maior do que o PP02 no ensaio feito com os pistões de ambos os pesos. Ou seja, o PP01 apresentou uma viscosidade inferior à viscosidade do PP02, da forma semelhante ao resultado que já havia sido verificado pelo ensaio de reometria capilar em taxa de cisalhamento constante.

Esses resultados de MFI sugerem adicionalmente um maior peso molecular para o PP02 em relação ao PP01. Observou-se por fim que o PP01 desenvolveu taxas de cisalhamento maiores em relação ao PP02 quando foram comparados os resultados dos ensaios de MFI feitos nas mesmas cargas aplicadas (5 ou 2,16 kg). Tal comportamento se justifica pela menor viscosidade do PP01, o que permitiu o escoamento de uma quantidade maior desse material por unidade de tempo comparativamente ao PP02.

De forma conjunta, os resultados dos ensaios de MFI e de reometria capilar a cisalhamento constante sugerem que o PP02 seria melhor processado pela técnica de extrusão devido a sua maior viscosidade, enquanto que o PP1, menos viscoso, seria mais indicado para processamento via moldagem por injeção.

Contudo, é importante salientar que, apesar das análises reológicas realizadas terem indicado diferença no peso molecular, isso não significa que as estruturas dos dois polímeros sejam necessariamente diferentes. O que pode estar ocorrendo provavelmente é uma diferença no tamanho das cadeias poliméricas, o que pode aumentar o grau de emaranhamento destas. A

causa dessa diferença do peso molecular está relacionada às condições de polimerização, as quais podem mudar de um fabricante para outro.

Considerações finais

A reometria capilar se mostrou uma técnica eficaz para o estudo e a determinação da viscosidade e do índice de fluidez dos polímeros avaliados. Os resultados obtidos revelam uma dependência da viscosidade e, conseqüentemente do MFI, com a estrutura e propriedades dos materiais poliméricos.

A ordem dos pesos moleculares, que foi prevista indiretamente pelo ensaio de MFI, mostrou que quanto maior for o seu valor, maior será a viscosidade do polímero e, também, maiores serão as tensões cisalhantes necessárias para escoar esse polímero por um orifício, e vice-versa.

Como conclusão geral, observou-se que o PP01 apresentou MFI maior e, portanto, viscosidade menor em relação ao PP02. Dessa forma, as melhores técnicas indicadas para o processamento desses dois grades de PP (PP01 e PP02) poderiam ser, respectivamente, extrusão e moldagem por injeção.

Referências

AKCELRUD, L. **Fundamentos de ciência dos polímeros**. Barueri: Editora Manole, 1^a edição, 2007.

ALMEIDA, R. S. **Influência da velocidade de rotação no processo de extrusão do polipropileno virgem e reciclado**. 86 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, 2010.

ARAÚJO, R. S.; PITA, V. J. R. R.; FARAH, M.; CANTO, L. B. **Propriedades reológicas do polipropileno linear e ramificado**. In: Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1155.pdf>. Acesso em: 4 fev. 2020.

ASTM D 1238 – 10, **Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer**. American Society for Testing Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2010.

BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina, PR, 2016.

BRETAS, R. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: Editora EdUFSCAR, 2^a edição, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Editora Artliber, 2^a edição, 2002.

CHANDA, M. **Plastics technology handbook**. Boca Raton: CRC Press, 5th edition, 2017.

DORNA, M. Z. **Estudo da degradação da poliamida 11 pela técnica de índice de fluidez (MFI)**. 2016. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

SILVA, A. J. J.; COSTA, M. F. Avaliação mecânica de materiais poliméricos utilizando indentação instrumentada (TII): Revisão de conceitos e estudo de caso. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 212–224, 2019.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Bluncher, 2ª edição, 1999.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo: Editora Artliber, 2ª edição, 2013.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 3, pp. 33–37, 1994.

SOARES, E. P.; SILVA, P. M.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Efeito do índice de fluidez do polipropileno nas curvas de distribuição de tempos de residência em extrusora dupla rosca corrotacional**. In: 21º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, MT, 2014. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/403-018.pdf>. Acesso em: 4 fev. 2020.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Editora Artliber: 2ª edição, 2012.