

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

USO DE LALLS *IN-LINE* NA EXTRUSÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
BIFÁSICOS

Lidiane Cristina Costa

São Carlos
2007

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

**USO DE LALLS *IN-LINE* NA EXTRUSÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
BIFÁSICOS**

Lidiane Cristina Costa

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

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2007

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

C837ul

Costa, Lidiane Cristina.

Uso de LALLS *in-line* na extrusão de sistemas poliméricos bifásicos / Lidiane Cristina Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

141 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Extrusão LALLS. 2. Sistema polimérico bifásico. 3. Detector óptico. 4. Tempo real. 5. Luz – espalhamento. 6. Luz – difração. I. Título.

CDD: 620.11(20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus dois grandes companheiros: João Pedro e Ariano.

Ao João Pedro que para minha felicidade é meu filho e apesar da pouca idade meu melhor amigo e cúmplice.

Pê, muito obrigada pela compreensão em relação à minha ausência em alguns momentos e pela paciência que você teve com a mamãe durante estes anos, valeu filhão!

Ao Ariano por toda dedicação, atenção, paciência, orientação e amor durante todo o tempo.

Back, obrigada por tudo!

Dedico também este trabalho a meus pais, Angela e Zezinho, por todo apoio moral, intelectual, financeiro, emocional.... e agradeço por terem feito de mim quem sou.

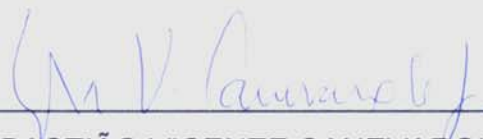
VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LIDIANE CRISTINA COSTA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE JULHO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA



SEBASTIÃO VICENTE CANEVAROLO JR.

Orientador/ DEMa/ UFSCar



CARLOS ALBERTO F. CORRÊA

Universidade São Francisco – USF



ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS

DEMa/ UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus

Ao professor Canevarolo, pela orientação.

A todos os demais professores pelos conhecimentos transmitidos. Ao programa de pós-graduação (PPGCEM) pela oportunidade e acolhida.

Aos técnicos do NRPP, Sebastião, Lourival e Carlinhos pelo auxílio durante os experimentos.

Aos mecânicos Sr. Marcos e Leomar pela ajuda prestada durante a construção do suporte para o laser.

Ao pessoal da Microscopia, Helena e Jonatas, pelo recobrimento das amostras e análises de MEV.

A toda minha família, principalmente minhas irmãs Tatona e Ana, minhas tias Cidoca, Deuzinha e Lita pela amizade, apoio e paciência e por estarem sempre prontas a compartilharem minhas conquistas e ouvirem minhas reclamações.

Com grande intensidade agradeço meus colegas e amigos:

Muito obrigada aos colegas de grupo atuais, aos que passaram e/ou deixaram saudades, Carlos, Kinglston, Leonardo, Marcelo, Celina, Fábio, Amadeu, Luís, Juliano, Maskavo, Rodrigo e Vincenzo, pela amizade, pelas discussões sobre a pesquisa, pelos cafés (e pingas), risadas, pelos conselhos e todo carinho.

Ao Rubens, Jana, Dani, Tatu, Donato e Alessandra pelo apoio e confiança.

À Angela, a mais verdadeira, amiga e companheira, de longa data, que encontrei neste meio. MUITO OBRIGADA, pelo que você é, e pelo que me ajudou ser.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

RESUMO

Equipamentos de análise *in-line* exercem um papel importante no estudo de extrusão de blendas poliméricas por fornecer informações dinâmicas a respeito da morfologia das fases dispersas, tais como razão de aspecto e distribuição de tamanho de partículas. Entre eles, os aparatos cujo princípio de funcionamento baseia-se em espalhamento de luz, destacam-se por sua versatilidade, rapidez na aquisição de dados e pelo seu caráter não invasivo.

Sabendo que as características morfológicas da blenda polimérica são de suma importância nas propriedades do material, apresentamos neste trabalho o aprimoramento de um detector óptico baseado em espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS), mostrando sua eficácia na caracterização morfológica de fases minoritárias em dispersões poliméricas.

Os sistemas estudados foram compostos por PS, PA6, Al₂O₃ e TiO₂ imersos em uma matriz de PP. Durante a extrusão utilizamos várias concentrações de fase dispersa em modo transiente. Vimos que o protótipo do detector LALLS desenvolvido mostrou eficácia e reprodutibilidade tanto na caracterização de fases dispersas poliméricas, cujo princípio de funcionamento é baseado em espalhamento de luz, quanto para fases cerâmicas, onde os fenômenos envolvidos são governados por efeitos de difração de luz.

Através do aprimoramento na coleta (*hardware* e *software*) e da interpretação dos dados, mostramos o quanto o protótipo apresenta-se sensível a concentrações, distribuição de tamanho das partículas com diferentes índices de refração de fase dispersa.

ABSTRACT

In-line analysis equipments play an important role in the study of polymer blends extrusion for supplying dynamic information concerning to the morphology of the dispersed phases, such as aspect ratio and size distribution of particles. Among them, the device whose operation is based on light scattering stand out for the versatility, fast data acquisition and for its non destructive operation.

Since the morphologic characteristics of the polymer blends affects directly the properties of the material, we presented in this work an improvement of an optical detector based on low angle laser light scattering (LALLS), showing that this equipment is effective in the morphologic characterization of the dispersed phase in diluted polymer dispersions.

The studied systems were composed by PS, PA6, Al₂O₃ and TiO₂ embedded in PP matrix. During the extrusion several concentrations of dispersed phase were used in transient state. The LALLS prototype detector developed is effective in the characterization of polymer dispersed phases, based in their light scattering, as well as for ceramic dispersed phases, where the light extinction phenomena are governed by light diffraction.

By improving the original acquisition system (hardware and software) and the interpretation of the data, we showed that the prototype is sensitive to the concentrations, particle size distribution and differences in the refraction indexes of the dispersed phase.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Interação da Radiação com a Matéria	3
2.2 Teoria de Mie	4
2.3 Difração	9
2.4 LALLS (Low Angle Laser Light Scattering) – Espalhamento de luz laser de baixo ângulo	11
2.5 Espalhamento Único e Múltiplo de Luz.....	12
2.6 Laser.....	14
2.7 Fotodetector.....	15
2.7.1 Foto-resistores	15
2.8 Microreologia	19
2.9 Comportamento do Fluxo na Fenda da Matriz.....	22
2.10 Distribuição de Tempos de Residência em Extrusora	25
2.11 Método de Caracterização off-line: Microscopias Eletrônicas.....	28
2.11.1 Microscópio Eletrônico de Varredura	28
3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	33
3.1 Estudos Baseados em LALLS e Métodos de Caracterização em Tempo Real.....	33
4 OBJETIVO DO TRABALHO PROPOSTO	49

5	MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	51
5.1	Materiais utilizados.....	51
5.1.1	Materiais utilizados em bancada.....	51
5.1.2	Materiais utilizados na extrusora	52
5.2	Equipamentos	52
5.2.1	Extrusora Dupla Rosca.....	52
5.2.2	Detector óptico.....	53
5.2.2.1	Matriz de Extrusão.....	54
5.2.2.2	Fonte de luz Laser.....	54
5.2.2.3	Sistema de suporte e alinhamento do Laser	579
5.2.2.4	Cone Refrigerado	60
5.2.2.5	Placa Detectora de Radiação Espalhada / Difratada.....	63
5.2.2.6	Caixa de medida da Voltagem.....	65
5.2.2.7	Seletores de canais	66
5.2.2.8	Placa Coletora de Dados.....	67
5.2.2.9	Computador Portátil.....	68
5.2.2.10	Software	68
5.3	Métodos	68
5.3.1	Armazenamento das fotocélulas.....	68
5.3.2	Homogeneidade da iluminação dos LEDs.....	69
5.3.3	Método de separação dos particulados cerâmicos [17].....	69
5.3.4	Método para ajuste do sistema em bancada	71
5.3.5	Traçadores para estudo preliminar.....	73
5.3.6	Traçadores para extrusão in-line	73
5.3.7	Seleção do parâmetro variável durante a extrusão	74
5.3.8	Posição da placa detectora no sistema	74
5.3.9	Centralização do laser	74
5.3.10	Extrusão em estado transiente	75
5.3.11	Caracterização off-line – Microscopia Eletrônica de Varredura	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
6.1	Estudos em bancada.....	77

6.2	Extrusão preliminar: resultados e conseqüentes modificações	82
6.3	Estudo da variável de processo.....	93
6.4	Controle de variáveis para extrusão em tempo real.....	94
6.5	Extrusão em tempo real – pulsos e considerações durante o processamento	95
6.6	Comparação entre espectros gerados por difração e espalhamento de luz medidos paralela e perpendicularmente em relação ao fluxo polimérico na matriz.....	99
6.7	Análise dos espectros obtidos através do detector LALLS por traçadores poliméricos a diferentes concentrações e temperaturas.....	102
6.8	Análise dos espectros obtidos por difração da radiação, através do detector LALLS, por traçadores cerâmicos a diferentes concentrações e temperaturas	120
6.9	Estudo da concentração máxima do traçador no pulso para que ocorra predominantemente espalhamento simples de luz.....	129
6.10	Considerações Gerais	131
7	CONCLUSÃO.....	133
8	SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS.....	135
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Traçadores utilizados na extrusão preliminar em tempo real

Tabela 2: Traçadores utilizados na extrusão *in-line*

Tabela 3: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,1g de PS processados a duas temperaturas diferentes.

Tabela 4: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,1g de PA6 processados a duas temperaturas diferentes. As morfologias são apresentadas em duas escalas de aumento.

Tabela 5: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,025g de Al₂O₃ ou TiO₂ com duas distribuições de tamanho de partículas. A barra de escala não é a mesma para todas as micrografias

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Espalhamento de luz por um obstáculo [2].	3
Figura 2.2 Difração da luz por uma esfera de raio a [4].	5
Figura 2.3 Frente de onda plana segundo o princípio de Huygens.	9
Figura 2.4 Espalhamento dos raios de luz ao atravessarem um orifício.	10
Figura 2.5 (A) Espalhamento Simples de Luz e (B) Espalhamento Múltiplo de Luz.	13
Figura 2.6 Estrutura de um fotoresistor (A) e um fotoresistor tipo serpentina ou zig-zag (B) [12].	16
Figura 2.7 (a) Símbolo de circuito do foto-resistor, ou LDR; (b) Circuito simples utilizado para polarizar um LDR [11].	18
Figura 2.8 Distorções senoidais e quebras das fibrilas [13].	19
Figura 2.9 Mecanismo de estiramento e dobradura (“baker’s transformation”) [14].	21
Figura 2.10 Instabilidades geradas nas fibrilas [15].	21
Figura 2.11 Desenvolvimento do perfil de temperatura [16].	25
Figura 2.12 Esquemas de análise em tempo real durante o processo de extrusão (a) on-line, (b) in-line [17].	27
Figura 2.13 Curva de Distribuição de Tempos de Residência na extrusão, medida pela fotocélula central do detector LALLS [18].	28
Figura 2.14 Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura [20].	29
Figura 2.15 Volume de interação e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X [20].	31
Figura 3.1 Esquema fotômetro em (A) espalhamento de luz e em (B) microscopia [22].	33
Figura 3.2 Par espalhamento de luz/ microcrafiavídeo-digital para uma extrusão de PE disperso em uma matriz de PS (a) e PS disperso em uma matriz de PE (b) [22].	34
Figura 3.3 Representação esquemática dos três estágios da quebra de um filamento estendido. R_0 – raio do cilindro; l – comprimento do cilindro; \bar{R} -	

raio do cilindro ondulado; λ_R – comprimento de onda; α – amplitude, R_{drop} – raio da esfera [7].	35
Figura 3.4 Reômetro modificado usado para capturar parâmetros LALS em blendas [7].	35
Figura 3.5 Evolução dos padrões LALS para 1% PDMS/PIB durante cisalhamento e relaxação [7].	36
Figura 3.6 Vista lateral do sistema, mostrando célula óptica e o final da rosca [23].	36
Figura 3.7 Microscopia Óptica da deformação da fase dispersa em função da tensão de cisalhamento na parede, mostrando a transição da morfologia elipsoidal para maiores razões de aspecto e depois novamente à elipsoidal: A) $\sigma = 1,5 \pm 0,2$ kPa. B) $\sigma = 11 \pm 1$ kPa. C) $\sigma = 18 \pm 2$ kPa. D) $\sigma = 44 \pm 5$ kPa. E) $\sigma = 64 \pm 6$ kPa [23].	37
Figura 3.8 Espalhamento de luz como função do aumento da tensão de cisalhamento na parede. A: Elipsóides $\sigma_w = 2,6$ kPa; B: Elipsóides e estrias $\sigma_w = 15$ kPa; C: $\sigma_w = 41$ kPa; D: Retorna a elipsóides $\sigma_w = 68$ kPa; E: $\sigma_w = 89$ kPa [23].	37
Figura 3.9 Esquema do sistema que mede tamanho de partícula para regime de baixa concentração. Onde: 1 = Caixa Eletrônica; 2 = Laser Diodo; 3 = Lentes; 4 = Objetiva do microscópio; 5 = Orifício para calibração; 6 = Tubo protetor; 7 = Lentes coletoras; 8 = Concha metálica; 9 = Fileira de sensor; 10 = Cartão de pré-amplificação [24].	38
Figura 3.10 Esquema óptico desenvolvido para monitorar fluxo carregado com alta concentração de partículas [24].	38
Figura 3.11 Esquema óptico da técnica de extinção de múltiplo comprimento de onda [24].	39
Figura 3.12 Aparato óptico para determinação de tamanho de partículas por espalhamento de luz em blendas [3].	39
Figura 3.13 Perfil de intensidade de luz normalizada. Teórico (linha com círculos grandes) comparado com resultado experimental (círculos pequenos) [3].	40

Figura 3.14 Efeito da composição da blenda (matriz – copolímero de etileno e bulilacrilato; fase dispersa – copolímero amida).	41
Figura 3.15 Efeito da composição da blenda (matriz – copolímero de etileno e bulilacrilato; fase dispersa – copolímero amida): a) Polímero matriz puro escala: 2 μ m; b) 99.2/0.8 escala: 2 μ m; c) 96/4 escala: 2 μ m; e d) 80/20 escala: 10 μ m (extrudados a 3kg/h, 150 rpm e 150°C).....	42
Figura 3.16 Montagem de equipamento de LALLS [25]......	43
Figura 3.17 Espalhamento de LASER obtido com blenda PMMA 3% / SAN 97%, intensidade crescente de acordo com a seqüência: amarelo, vermelho, violeta e azul [25].	43
Figura 3.18 Diferentes morfologias ao longo do tempo decorrido após a parada do fluxo [25].	44
Figura 3.19 Diagrama esquemático do sistema de medidas in-line de DTR, da matriz e cabeçote montados na extrusora [26].	44
Figura 3.20 DTR medida com pulso de poliestireno (PS) [27].	45
Figura 3.21 LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5 g de PA6 em fluxo de PP [18].	46
Figura 3.22 Micrografias por MO após tratamento de imagem para blenda com 20% de PS, processada em EDR, a 240°C, 2kg/h e 100rpm (a) e com 10% de PS, processada em EDR, a 200°C, 5kg/h e 100rpm (b) [28].	47
Figura 5.1 Perfil de rosca utilizado [17].	53
Figura 5.2 Esquema do sistema LALLS de medidas in-line acoplado à extrusora.	53
Figura 5.3 Matriz de extrusão tipo fenda mostrando a janela transparente e o sistema duplo de travamento e vedação. Medidas em mm [18].	54
Figura 5.4 Espectros do laser pointer - Protótipo I. Em (a) é apresentado um espectro mais amplo do laser. Em (b) e (c) são apresentados espectros de regiões mais restritas mostrando que há respostas em vários comprimentos de onda e não apresenta reprodutibilidade, evidenciando que não se trata de um laser estável e monocromático.....	56

Figura 5.5: Espectros do laser - Protótipo II. Em (a) apresenta-se um região espectral mais abrangente enquanto que em (b) tem-se uma região mais estreita e intensa de medida do laser.....	57
Figura 5.6 (a) Desenho e cotas do suporte para fixação e alinhamento (desenhado em preto) da fonte de LASER (vermelho).	59
Figura 5.6 (b) Foto do laser atual e seu suporte já construído em comparação com o sistema antigo.....	60
Figura 5.7 Desenho e foto do conjunto de detecção constituído por um cone metálico refrigerado (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral; (c) foto do cone. .	61
Figura 5.8 (a) Esquema do sistema de detecção LALLS com o feixe fora do centro do extrudado – deslocado a 3/4. (b) Outra forma de apresentação do posicionamento do feixe de luz LASER em relação ao extrudado [18].	62
Figura 5.9 Vista lateral do sistema, mostrando o final da rosca e o detector óptico.	63
Figura 5.10 (a) Detector de radiação espalhada, composto por 64 fotocélulas dispostas de forma raiada com ângulo de $33,75^\circ$ entre cada raio e uma LDR central para alinhamento do LASER; (b) Vista lateral do detector, ressaltando a cobertura da fotocélula central [18]......	64
Figura 5.11 Ângulo que cada fotocélula de um determinado raio forma com o centro óptico do laser. As dimensões são dadas em cm.....	65
Figura 5.12 Seletor de canais.....	66
Figura 5.13 Diagrama da disposição radial das fotocélulas no detector e sua nomeação através das letras (A – G) e dos raios (1 – 9) [18].	67
Figura 5.14 Posição da placa detectora, (a) Protótipo I; (b) Protótipo II	74
Figura 6.1 Resposta da fotocélula 6D exposta a condições variadas de armazenamento, mostrando baixa relação sinal/ruído.....	78
Figura 6.2 Arquivo de imagem salvo pelo software de aquisição de dados durante extusão in-line, mostrando redução considerável de ruído, obtido após alterações no hardware.	79
Figura 6.3 Comportamento típico das fotocélulas do raio 6 em diferentes posições da placa detectora. Nível de ruído aceitável frente á escala Voltagem Lida que está magnificada.	80

Figura 6.4 Comportamento típico das fotocélulas com a variação da intensidade de luz	81
Figura 6.5 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,025g de TiO ₂ (master 5%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD).	83
Figura 6.6 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,025g de TiO ₂ (master 20%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD).	84
Figura 6.7 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,0025g de TiO ₂ (master 20%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD), mostrando a alta sensibilidade de detecção.....	84
Figura 6.8 Resultado obtido com pulso de 0,1 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).....	85
Figura 6.9 Resultado obtido com pulso de 0,05 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).....	85
Figura 6.10 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).....	86
Figura 6.11 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).....	86
Figura 6.12 Esquema de comparação entre padrões de espalhamento de luz (câmara CCD) e placa detectora (Protótipo II). Em (a) está representado o padrão de espalhamento quando detectada partículas esféricas dispersas e em (b) quando partículas alongadas são detectadas.	89
Figura 6.13 Seqüência de resposta das fotocélulas A, B, C, D, E, F, G para analisar sensibilidade das fotocélulas. Em (a) comportamento típico das fotocélulas sem recobrimento, (b) sem recobrimento, espalhando luz com o uso de um filme padrão de espalhamento, (c) fotocélulas recobertas com o mesmo filme padrão.	92
Figura 6.14 Aumento do ruído com o tempo de coleta, mostrando erro acumulativo no tratamento dos dados pelo software.	93
Figura 6.15 Reometria de torque de PP e PS a diferentes temperaturas, como indicadas.....	94
Figura 6.16 Perfil do feixe incidente após atravessar as janelas de vidro	97

Figura 6.17 Comportamento de resposta de uma fotocélula posicionada a 5,77° (B) juntamente com as adjacentes (Central, C, D, E, F, G), pela passagem de um pulso aleatório.	98
Figura 6.18 Resultados obtidos em dois pulsos de Al ₂ O ₃ (2,0μm) mostrando a boa reprodutibilidade do detector óptico, das fotocélulas Central, C, D, E, F, G de um dado raio	99
Figura 6.19 Comparação entre medidas em tempo real obtidas pelos raios paralelo (traço contínuo) e perpendicular (traço tracejado) ao fluxo polimérico (0,0125g de Al ₂ O ₃ (2μ)).	100
Figura 6.20 Comparação entre medidas em tempo real obtidas pelos raios paralelo e perpendicular ao fluxo polimérico, com fase dispersa polimérica (0,05g PS 200).	101
Figura 6.21 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PS a 200°C.	104
Figura 6.22 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PS a 200°C.	106
Figura 6.23 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,033g de PS a 200°C.	107
Figura 6.24 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,025g de PS a 200°C.	107
Figura 6.25 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PS a 240°C. Circulo mostra a diferença de tempo entre a resposta das diferentes FCs.	109
Figura 6.26 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PS a 240°C.	109
Figura 6.27 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PA6 a 220°C.	111
Figura 6.28 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PA6 a 220°C.	111
Figura 6.29 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PA6 a 240°C.	112

Figura 6.30 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PA6 a 240°C.	112
Figura 6.31 Distribuição de tamanho de partículas geradas durante o processo de extrusão com traçadores de PS e PA6 a diferentes temperaturas. ...	114
Figura 6.32 Suposição do desenvolvimento da morfologia do pulso com a variação do tempo. Em (a) passagem apenas do polímero de fluxo pelo detector; (b) resposta do detector óptico com a chegada da primeira porção do pulso pouco concentrado e composto pelas partículas menores; (c) chegada da porção mais concentrada do pulso no detector com maior distribuição de tamanho de partículas; (d) resposta do detector ao passar a porção final do pulso novamente mais diluído e com partículas em média maiores que o início do pulso.	116
Figura 6.33 Efeito de difração gerada por partículas opacas imersas em meio transparente.	121
Figura 6.34 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de Al ₂ O ₃ (2μm) na direção do fluxo polimérico.	123
Figura 6.35 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de Al ₂ O ₃ (2μm) na direção do fluxo polimérico.	123
Figura 6.36 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de Al ₂ O ₃ (0,5μm) na direção do fluxo polimérico.	124
Figura 6.37 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de Al ₂ O ₃ (0,5μm) na direção do fluxo polimérico.	124
Figura 6.38 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de TiO ₂ (2 μm) na direção do fluxo polimérico.	125
Figura 6.39 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de TiO ₂ (2 μm) na direção do fluxo polimérico.	125
Figura 6.40 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de TiO ₂ (0,5 μm) na direção do fluxo polimérico.	126
Figura 6.41 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de TiO ₂ (0,5 μm) na direção do fluxo polimérico.	126
Figura 6.42 Variação da intensidade máxima com a concentração. (a) Al ₂ O ₃ (2μm) a 200°C; (b) PS a 200°C.	130

SÍMBOLOS E ABREVIações

- a – raio da esfera
 $E^{(i)}$ – vetor campo elétrico
 $H^{(i)}$ – vetor campo magnético
 ε – constante dielétrica
 k – número de onda
 θ – ângulo de espalhamento
 r – distância do centro da partícula ao detector
 σ – condutividade elétrica
 σ – tensão interfacial
 ω – frequência de oscilação dos campos elétrico e magnético
 ω – velocidade angular
 c – velocidade da luz
 $P_1^{(1)}(\cos \theta)$ – polinômio associado de Legendre de grau 1
 $J_n(x)$ – Função de Bessel
 $N_n(x)$ – Função de Neumann
 ζ – combinação das funções de Bessel e Neumann
 λ – comprimento de onda
 c_{vol} – fração em volume das partículas esféricas
 h – espessura do sistema observado
 α – coeficiente de absorção do material na frequência da luz
 $I(x)$ – variação da intensidade da luz ao longo da direção x de penetração
 I_0 – intensidade da luz na superfície
 d – espessura do material
 V – voltagem
 $\Delta \sigma$ – condutividade elétrica do meio
 μ_n – movimento dos elétrons
 μ_p – movimento dos buracos livres
 τ_n – vida dos elétrons
 τ_p – vida dos buracos livres
 τ – tensão de cisalhamento
 e – mudança de um elétrons

f - número de portadores gerados por segundo por unidade de volume

b – sensibilidade de um fotoresistor através do número de elétrons gerados por um fóton

t_t – tempo de transição do elétron entre os eletrodos do sensor

l = distância entre os eletrodos

d – largura do sensor

R_L – carga do resistor

R_D – resistência do resistor

R_0 – raio de um líquido cilíndrico arbitrário

Ca – número capilar

α – amplitude da distorção

F – força de contato

t_{int} – tempo de interação

μ_0 – viscosidade do meio dispersor

ρ – densidade da partícula

ρ_0 – densidade do meio dispersor

L – distância de sedimentação

D – tamanho da partícula

g – aceleração da gravidade

t – tempo de sedimentação

χ_1 – distância entre o centro de rotação e os planos de sedimentação

χ_2 – plano correspondente à superfície do líquido em contato com a atmosfera

n – índice de refração

Al_2O_3 – óxido de alumínio ou alumina

TiO_2 – dióxido de titânio ou titânia

PP – polipropileno

PS – poliestireno

PA6 – poliamida 6

MEV – microscopia eletrônica de varredura

RPM – rotações por minuto

LDR – resistor dependente da intensidade luminosa

FC – fotocélula

DTR – distribuição de tempo de resistência

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais poliméricos é cada vez mais ampla e diversificada. Em processamento de polímeros, compósitos e blendas de polímeros fundidos tem sido uma rota comum para obter materiais com propriedades específicas e superiores a de seus constituintes. Visto que muitos polímeros são imiscíveis no estado fundido, no processo de formação de uma blenda obtém-se uma morfologia heterogênea que é caracterizada pela forma, tamanho e distribuição dos constituintes minoritários. Um dos equipamentos mais utilizados para o processamento destes materiais é a extrusora dupla rosca, por ser um equipamento que concilia flexibilidade operacional e grande capacidade de mistura.

Propriedades intrínsecas dos materiais, bem como os parâmetros de processamento, influenciam na interação entre os componentes e afetam diretamente a morfologia, compondo as propriedades finais do material para uma determinada aplicação, por isso o interesse no estudo destes materiais bifásicos. A investigação desta distribuição de fases é comumente relatada na literatura através de técnicas microscópicas (óptica, eletrônica, etc), espectroscópicas e de interação de radiação com a matéria, como espalhamento de luz. Estes métodos são chamados *off-line*, pois necessitam de amostras retiradas da extrusora para serem realizados. A preparação e análise destas amostras demandam tempo, além do controle das propriedades desejadas não ser realizado durante o processamento, e sim pós produção. Isto causa certa deficiência, pois qualquer irregularidade de processo só será averiguada após as análises. Diante deste fato, a pesquisa nos últimos anos tem se preocupado com a aquisição de dados instantâneos, durante o processamento de blendas e compósitos, chamados estudos *in-line*. Dentre a literatura disponível, boa parte relata este processo em tempo real baseado no princípio de espalhamento de luz.

Impulsionado pelo ritmo e exigências tecnológicas e pelo desafio de construir, este grupo de pesquisa vem nos últimos anos se dedicando ao

desenvolvimento de equipamentos, *hardware* e *software*, que tem também como princípio físico o espalhamento de luz. Partiu-se de um sistema onde a fonte de luz é incandescente e a luz espalhada é detectada por um fotoreistor, para medir a distribuição de tempo de residência do polímero na extrusora, chamado de *Turbidímetro*. Este sistema já está bastante evoluído, produzindo dados reprodutíveis; assim em conformidade com os apresentados pela literatura. Decidiu-se partir para um projeto bem mais complexo, conseqüentemente mais abrangente, que baseado em LALLS (espalhamento de luz Laser de baixo ângulo), utiliza fonte de radiação laser e a detecção da luz espalhada/difratada é realizada não por uma, mas por um conjunto de 64 fotocélulas, onde a fotocélula central se comporta como o *Turbidímetro*. A resposta das demais fotocélulas é responsável pela caracterização da morfologia da blenda polimérica.

A conclusão do equipamento de detecção LLALS requer ainda um desenvolvimento do *software* para que este possa ser responsável também pela calibração automática dos dados e cálculos fundamentados na teoria que prevê o fenômeno de espalhamento de baixo ângulo, e algumas mudanças no *hardware*. Desta forma o dispositivo poderá fornecer dados, em tempo real, da morfologia do sistema durante a extrusão.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Interação da Radiação com a Matéria

Quando a superfície de um meio é atingida por uma onda eletromagnética, uma fração da luz é refletida pela superfície enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é transmitida na forma de luz espalhada [1]. Este espalhamento se dá da seguinte maneira: A matéria é composta por cargas elétricas distintas: elétrons e prótons. Se um obstáculo, que pode ser um único elétron, átomo ou molécula, uma partícula sólida ou líquida, é iluminado por uma onda eletromagnética (Figura 2.1), cargas elétricas são jogadas no obstáculo em movimento oscilatório pelo campo elétrico da onda incidente. Cargas elétricas aceleradas irradiam energia eletromagnética em todas as direções; esta é a *radiação secundária* que é chamada de *radiação espalhada* pelo obstáculo [2]

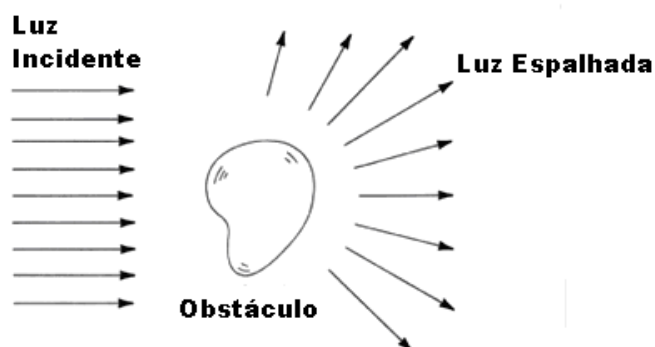


Figura 2.1 Espalhamento de luz por um obstáculo [2].

Se a luz espalhada tiver freqüência igual à da luz incidente, diz-se que o espalhamento é elástico e é chamado de *espalhamento Rayleigh*. Porém uma parcela da radiação pode ser espalhada com freqüência diferente da incidente, isto é, inelasticamente. Esse fenômeno é chamado de *espalhamento Raman*

ou *Brillouin* [1]. Os espalhamentos de luz que governam os fenômenos descritos neste trabalho são do tipo elástico.

Quando o tamanho de uma partícula iluminada é comparável com o comprimento de onda da luz e quando o índice de refração da partícula e do meio em que ela está imersa são diferentes, a luz é espalhada elasticamente. O fenômeno físico que melhor descreve o espalhamento de luz causado pela fase dispersa de uma blenda polimérica iluminada é a teoria do espalhamento de Mie.

2.2 Teoria de Mie [3,4]

Em 1908 Mie propôs uma rigorosa solução da teoria eletromagnética para a difração de uma onda monocromática plana, por uma esfera homogênea de qualquer diâmetro e composição, situada em um meio também homogêneo. Uma solução equivalente do mesmo problema foi publicada pouco tempo depois por Debye em um artigo preocupado com força mecânica exercida pela luz na esfera condutora, e desde então o assunto tem sido tratado em diferentes aspectos por vários escritores.

A solução de Mie, apesar de derivada do espalhamento de luz de uma única esfera, também se aplica ao espalhamento de qualquer número de esferas, contanto que elas sejam todas do mesmo diâmetro e composição e que também sejam aleatoriamente distribuídas e separadas umas das outras por distâncias que sejam grandes quando comparadas com o comprimento de onda. A energia total espalhada é então igual a energia que é espalhada por uma única esfera multiplicada pelo seu número total. É particularmente por este fato que a solução de Mie é de grande valor prático e pode ser aplicada a uma variedade de problemas como, por exemplo, suspensões coloidais diluídas.

Ainda que a teoria de Mie trate do espalhamento de luz gerado por uma esfera, pode prover uma descrição dos efeitos ópticos em partículas não esféricas. Por exemplo, considera-se partículas não esféricas, em que a solução de esfera é um excelente guia para as mudanças que ocorrem quando

diminui a absorção ou muda a dispersão de tamanho. Entretanto, aproximações são feitas para explorar completamente a teoria de Mie e os efeitos ópticos descritos precisam ser examinados criticamente e considerar as falhas no procedimento com partículas não esféricas. [2]

Antes de derivar a fórmula de Mie será útil expor resumidamente o método empregado. Parte-se de uma solução encontrada para as equações de Maxwell, as quais descrevem o surgimento do campo de uma onda plana monocromática incidente em uma superfície esférica, em que as propriedades do meio mudam abruptamente. Um sistema apropriado de coordenadas esféricas polares é introduzido e o campo é representado como a soma de dois “subcampos”, um elétrico e o outro magnético. As equações de Maxwell escritas em coordenadas polares esféricas, junto com as condições de contorno e separadas em uma coleção de equações diferenciais ordinárias, são resolvidas para os dois subcampos na forma de séries infinitas.

Para a solução matemática do problema considera-se a difração de uma onda plana, monocromática linearmente polarizada, por uma esfera de raio a , imersa em um meio isotrópico e homogêneo. Assume-se que o meio no qual a esfera está submersa é não condutor e que ambos, meio e esfera, são não magnéticos.

Tomando o sistema de coordenadas retangulares com a origem no centro da esfera, com z na direção de propagação da onda e x paralelo ao vetor campo elétrico, tem-se a figura:

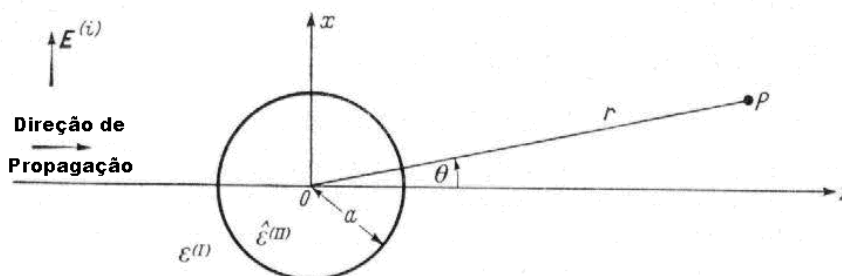


Figura 2.2 Difração da luz por uma esfera de raio a [4].

O índice I representa quantidades referentes ao meio em que a esfera está embebida e o índice II a quantidades intrínsecas da esfera. $\mathbf{E}^{(i)}$ é o vetor

campo elétrico, ε é a constante dielétrica, θ é o ângulo de espalhamento, r a distância do centro da esfera ao ponto P detector.

Normalizando a amplitude do campo elétrico à unidade

$$|E^{(i)}| = |e^{ik^{(I)}z}| = 1 \quad (4)$$

onde k é o número de onda; e utilizando convenientemente as equações de Maxwell, as seis componentes dos campos vetoriais são:

$$\begin{aligned} E_x^{(i)} &= e^{ik^{(I)}z} \\ H_y^{(i)} &= \frac{ik^{(I)}}{k_2^{(I)}} e^{ik^{(I)}z} \\ E_y^{(i)} &= E_z^{(i)} = H_x^{(i)} = H_z^{(i)} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Onde k_1 e k_2 são dados por:

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{i\omega}{c} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \\ k_2 &= \frac{i\omega}{c} \end{aligned} \quad (6)$$

O quadrado do número de onda total k é:

$$k^2 = -k_1 k_2 \quad (7)$$

com: índice I representando quantidades referentes ao meio em que a esfera está imersa e o índice II , quantidades inerentes à esfera.

$E^{(i)}$ = campo elétrico incidente

$H^{(i)}$ = campo magnético incidente

ε = constante dielétrica da esfera ou do meio em que está imersa ($\varepsilon \sim n^2$, onde n é o índice de refração)

σ = condutividade elétrica

ω = freqüência de oscilação dos campos \vec{E} e \vec{H}

c = velocidade da luz no vácuo

Utilizando condições de contorno nas fronteiras da esfera ($r = a$), escrevendo as expressões em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) e manipulando matematicamente o sistema de equações dadas pela expressão 5, podemos escrever as componentes vetoriais dos campos elétrico e magnético da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 E_r^{(s)} &= \frac{1}{k^{(l)^2}} \frac{\cos\phi}{r^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1) B_l^e \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \\
 E_\theta^{(s)} &= -\frac{1}{k^{(l)}} \frac{\cos\phi}{r} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ B_l^e \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \text{sen}\theta - i B_l^m \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \frac{1}{\text{sen}\theta} \right\} \\
 E_\phi^{(s)} &= -\frac{1}{k^{(l)}} \frac{\text{sen}\phi}{r} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ B_l^e \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \frac{1}{\text{sen}\theta} - i B_l^m \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)'}(\cos\theta) \text{sen}\theta \right\} \\
 H_r^{(s)} &= \frac{i}{k^{(l)} k_2^{(l)}} \frac{\text{sen}\phi}{r^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1) B_l^m \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \\
 H_\theta^{(s)} &= -\frac{1}{k_2^{(l)}} \frac{\text{sen}\phi}{r} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ B_l^e \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \frac{1}{\text{sen}\theta} + i B_l^m \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} r) P_l^{(1)'}(\cos\theta) \text{sen}\theta \right\} \\
 H_\phi^{(s)} &= \frac{1}{k_2^{(l)}} \frac{\cos\phi}{r} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ B_l^e \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} r) P_l^{(1)'}(\cos\theta) \text{sen}\theta + i B_l^m \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} r) P_l^{(1)}(\cos\theta) \frac{1}{\text{sen}\theta} \right\}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Sendo:

- O sobrescrito **s** referente à componente espalhada do campo elétrico (**E**) e magnético (**H**),

- $P_l^{(1)}(\cos\theta)$ o polinômio associado de Legendre de grau 1, dado por

$$P_l^{(1)}(\cos\theta) = (-1)^l \left[1 - (\cos\theta)^2 \right]^{1/2} \frac{d}{d(\cos\theta)} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d(\cos\theta)^l} \left[(\cos\theta)^2 - 1 \right]^l, \tag{9}$$

- B_l^e e B_l^m os coeficientes que caracterizam a onda espalhada, dados por

$$\begin{aligned}
B_l^e &= i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{k_2^{(l)} k^{(ll)} \psi_l'(k^{(ll)} a) \psi_l(k^{(ll)} a) - k_2^{(ll)} k^{(l)} \psi_l'(k^{(ll)} a) \psi_l(k^{(l)} a)}{k_2^{(l)} k^{(ll)} \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} a) \psi_l(k^{(ll)} a) - k_2^{(ll)} k^{(l)} \psi_l'(k^{(ll)} a) \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} a)} \\
B_l^m &= i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \frac{k_2^{(l)} k^{(ll)} \psi_l(k^{(l)} a) \psi_l'(k^{(ll)} a) - k_2^{(ll)} k^{(l)} \psi_l'(k^{(l)} a) \psi_l(k^{(ll)} a)}{k_2^{(l)} k^{(ll)} \zeta_l^{(1)}(k^{(l)} a) \psi_l'(k^{(ll)} a) - k_2^{(ll)} k^{(l)} \zeta_l^{(1)'}(k^{(l)} a) \psi_l(k^{(ll)} a)}
\end{aligned} \tag{10}$$

em que os sobre-índices e e m referem-se às ondas elétricas e magnéticas respectivamente.

Na expressão (10)

$$\zeta_l^{(1)}(\rho) = \psi_l(\rho) - i\chi_l(\rho) \tag{11}$$

sendo

$$\psi_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{l+1/2}(\rho) \quad \text{e} \quad \chi_l(\rho) = -\sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} N_{l+1/2}(\rho) \tag{12}$$

As funções $J_n(x)$ e $N_n(x)$ são as conhecidas funções de Bessel e de Neumann. Essas funções expressam matematicamente a diminuição da intensidade da luz com o aumento da distância.

Para obter valores relativos à intensidade pode-se tomar como uma medida desta o quadrado da amplitude real do vetor campo elétrico. Considera-se somente o campo distante ($r \gg \lambda$) e substituem-se as funções $\zeta_l^{(1)}$ e $\zeta_l^{(1)'}$ em (8). Assim a intensidade da radiação espalhada por uma esfera, polarizada paralelamente à radiação incidente, é dada por:

$$I(\theta) = \frac{\lambda^{(l)2}}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left({}^e B_l P_l^{(1)}(\cos\theta) \text{sen}\theta - {}^m B_l \frac{P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\text{sen}\theta} \right) \right|^2 \tag{13}$$

2.3 Difração [31]

As primeiras descrições teóricas sobre a propagação da luz a consideravam como constituída por um feixe de partículas que emanava da fonte luminosa e, ao encontrarem os olhos, excitavam o sentido da visão. Um dos maiores expoentes desse pensamento foi Isaac Newton em sua obra *Optics*, na qual, usando esta modelagem, conseguia descrever efeitos como reflexão e refração.

Em uma experiência realizada no século XVII o padre jesuíta Francesco Grimaldi (1618-1663) observou que quando a luz solar entrava em uma sala escura, passando por uma pequena fenda em uma parede, a imagem formada na parede iluminada era maior do que a prevista pela teoria que concebia a luz como a propagação de partículas em linha reta. Este evento foi então atribuído a um fenômeno que mais tarde seria chamado de *difração*.

A difração da luz pode ser explicada através do princípio de Huygens que considera que cada frente de onda é formada por um conjunto infinito de ondas esféricas, cuja soma geométrica resulta em uma frente de onda plana, conforme ilustrado na Figura 2.3.

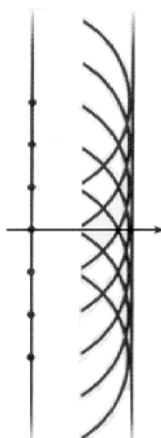


Figura 2.3 Frente de onda plana segundo o princípio de Huygens.

Quando a fonte luminosa encontra-se razoavelmente afastada, a luz propaga-se aproximadamente em forma de ondas planas. Se esta frente de onda deparar-se com uma barreira contendo um pequeno orifício, seria como se apenas uma das pequenas ondas esféricas passasse pelo furo, permitindo

que só esta se propague a partir daí. Do outro lado do anteparo veríamos uma onda esférica que se propaga radialmente a partir do orifício. Em outras palavras o anteparo com um orifício filtraria a frente de onda plana, selecionando uma única ondícula esférica. Este fenômeno recebe o nome de *difração*.

Apenas a teoria ondulatória da luz explicaria tal fenômeno. Porém, se pensarmos que os raios de luz são perpendiculares às frentes de onda, o que estaria ocorrendo no processo descrito seria o espalhamento dos raios de luz que atravessam o orifício, conforme mostrado na Figura 2.4.

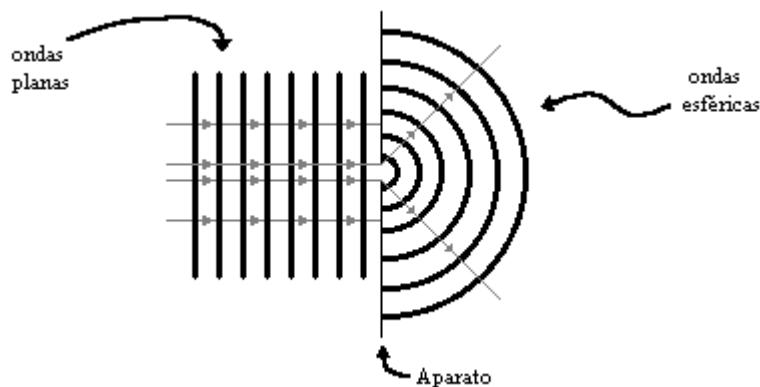


Figura 2.4 Espalhamento dos raios de luz ao atravessarem um orifício.

A explicação de Huygens nos faz ver que quanto menor o orifício, maior o espalhamento dos raios de luz, isto é, se filtrarmos a frente de onda plana de maneira que deixemos passar uma quantidade significativa de ondículas esféricas, elas se somariam do outro lado do anteparo, formando uma onda tão plana quanto for a quantidade das pequenas ondas esféricas. Por outro lado, se o diâmetro do orifício permitir a passagem de apenas uma única onda esférica, a parcela que atravessa o obstáculo comportar-se-ia como uma onda esférica originada no orifício. Em termos de representações geométricas no segundo caso teríamos raios de luz mais divergentes que o no primeiro.

2.4 LALLS (Low Angle Laser Light Scattering) – Espalhamento de luz laser de baixo ângulo [5,6]

Espalhamento de luz de baixo ângulo (LALS) é uma técnica usual para caracterização da morfologia em polímeros. Esta técnica não destrutiva complementa as microscopias pelos seguintes caminhos:

- i) Espalhamento de luz promove uma avaliação estatística das formas e tamanhos das entidades espalhadas.
- ii) Espalhamento de luz permite o estudo da morfologia que não tem forma perfeitamente definida visto de um ponto geométrico, por causa de uma quantidade significativa de desordem interna.
- iii) A técnica LALS pode ser empregada para mudanças ocorrendo durante a cristalização, fusão ou deformação, mesmo se estas mudanças forem rápidas.

O intervalo de aplicação desta técnica segundo a ISO13320 é de 0,1 a 3000 μm . O método se apóia nos fatos do ângulo de espalhamento ser inversamente proporcional ao tamanho de partícula, isto significa que partículas menores espalham a luz através de ângulos maiores, enquanto que as partículas maiores espalham a luz através de ângulos menores; e no fato da intensidade de luz espalhada diminuir com a distância, ou seja, para ângulos menores a intensidade da luz espalhada é maior enquanto que para ângulos maiores a intensidade espalhada é menor. Partículas não esféricas são medidas em cima de todas as orientações e isto causa um alargamento na medida da distribuição de tamanho.

De acordo com estas possibilidades vislumbrou-se a aplicação de tal técnica não mais em polímero no estado sólido e estacionário, mas agora em estado fundido e em “movimento”, em tempo real (*in-line*) em uma extrusora, tendo como fonte de luz um LASER, designando-se, portanto esta técnica como LALLS (Low Angle Laser Light Scattering), em português, Espalhamento de luz Laser de Baixo Ângulo ou ainda SALLS (Small Angle Laser Light Scattering). Mewis e colaboradores [7] consideram baixo ângulo de 0° a 11° , sendo o máximo aceitável 15° .

O possível alcance de tamanho de um instrumento LALLS é linearmente dependente do comprimento de onda λ e da distância focal das lentes. O limite inferior para uma fonte de He-Ne 632.8 nm é 0.1 μm e este pode ser estendido para 0.05 μm com uma fonte de 325 nm He-Cd; no entanto esta é 30 vezes mais cara.

2.5 Espalhamento Único e Múltiplo de Luz

Quando um feixe de luz atinge um material, parte desta luz, conforme já mencionado, é espalhada. Se as partículas do meio forem expostas somente à radiação do feixe original, o espalhamento causado por esta partícula é dito *espalhamento único (single scattering)*. Desta forma existe uma proporcionalidade entre a intensidade da radiação espalhada e incidente. Já se cada partícula é também exposta à luz espalhada por outras é dito *espalhamento múltiplo (multiple scattering)*. Isto significa que a intensidade espalhada por uma partícula atinge suas vizinhas. Por isso, tais sistemas espalham a luz a grandes ângulos (espalhamento aditivo). Então uma simples proporcionalidade entre radiação incidente e espalhada não existe, podendo chegar à extinção do raio incidente. Estes dois tipos de espalhamento são ilustrados na Figura 2.5.

A grosso modo para verificar a ausência de espalhamento múltiplo dobra-se a concentração de partículas na amostra investigada. Se a intensidade espalhada é dobrada, o espalhamento único é predominante. [8]

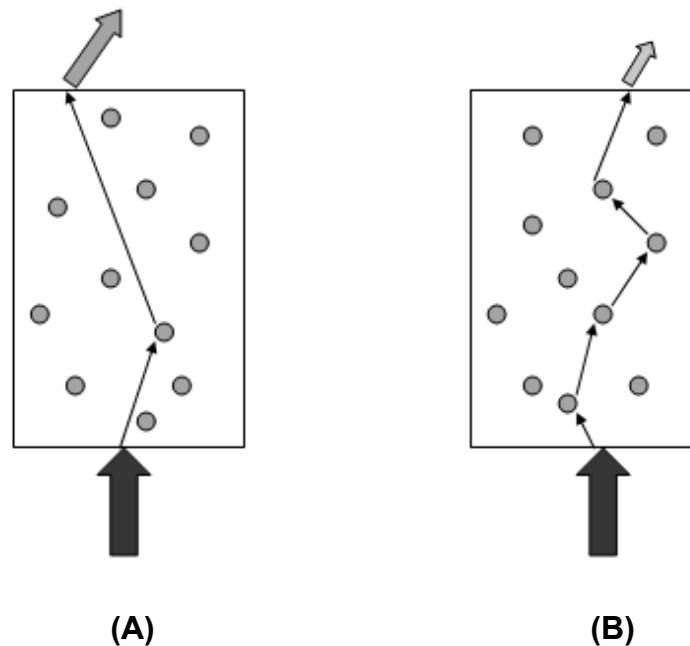


Figura 2.5 (A) Espalhamento Simples de Luz e (B) Espalhamento Múltiplo de Luz.

Para o caso de blendas poliméricas, Bélanger e colaboradores [9,10], relatam que para sistemas com concentração muito baixa da fase dispersa, ocorre somente o espalhamento único de luz. Algumas técnicas para caracterizar o tamanho dos esferulitos cristalinos de polímeros foram desenvolvidas para esta condição, como a técnica de espalhamento de luz de baixo ângulo. Já para blendas com alta concentração da fase dispersa ocorre o espalhamento múltiplo de luz.

Rusu [3] propôs o seguinte critério para avaliar quando o espalhamento múltiplo de luz pode ser negligenciado :

$$c_{vol} \frac{h}{8a} \leq 0.2 \quad (14)$$

c_{vol} = fração em volume das partículas esféricas;

h = espessura do sistema observado;

a = raio da partícula.

A teoria e a interpretação do espalhamento múltiplo são bastante complicadas, por isso neste trabalho desejou-se evitar esta condição usando baixas concentrações da fase minoritária.

2.6 Laser [11]

A radiação produzida por uma fonte tradicional de luz, como as lâmpadas incandescentes e fluorescentes, ou por um LED (diodo emissor de luz), é composta por fótons emitidos espontaneamente por átomos ou moléculas independentes. No processo de **emissão espontânea**, um sistema quântico passa de um certo nível de energia para outro de menor energia devido a flutuações aleatórias. Em consequência, a fase do campo resultante varia aleatoriamente no espaço e no tempo, fazendo com que a radiação seja incoerente. Outro tipo de radiação é aquela produzida por um laser, nome adotado em português, para os dispositivos de amplificação por emissão estimulada de radiação (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

A radiação de um laser resulta das emissões de átomos ou moléculas induzidas, ou estimuladas, por um campo eletromagnético macroscópico. Neste processo as fases dos campos dos fótons emitidos são correlacionadas, e em consequência a radiação é coerente. Além de coerente, a radiação do laser é altamente monocromática, isto é, tem frequências numa estreita faixa do espectro. A intensidade depende do tipo de laser e da magnitude da excitação, podendo variar numa ampla faixa de valores.

Os principais componentes de um laser são: o ressoador ou cavidade óptica; o meio ativo; e o mecanismo de bombeamento. A cavidade é formada por dois espelhos parciais que refletem a maior parte da radiação emitida de volta para a região do meio ativo. A estrutura entra em ressonância em certos comprimentos de onda, resultando num campo eletromagnético macroscópico que produz a emissão estimulada nos átomos ou moléculas do meio. Esta emissão amplifica o campo na cavidade e mantém a radiação do laser. As principais características do laser são determinadas pela natureza do meio ativo. Os lasers mais comuns são de gás, de líquidos orgânicos, de sólidos com níveis de impurezas luminescentes e de diodos semicondutores.

2.7 Fotodetector [11,12]

Fotodetectores são dispositivos que convertem luz num sinal elétrico. Quando fótons incidem num fotocatodo, os elétrons emitidos pelo efeito fotoelétrico são acelerados para o anodo produzindo uma corrente elétrica. Com a colocação de eletrodos entre o fotocatodo e o anodo é possível multiplicar o número de elétrons e amplificar a corrente. Os fotodetectores mais utilizados atualmente nas regiões visível e infravermelho próximo são os fotodiodos e os fotoresistores de semicondutor. Nestes dois dispositivos, o mecanismo fundamental de conversão de luz em corrente elétrica é a geração de pares elétron-buraco por absorção de fótons. Este processo provoca uma diminuição na intensidade da luz à medida que esta penetra no material. Sendo α o coeficiente de absorção do material na frequência da luz, a variação da intensidade ao longo da direção x de penetração é dada pela equação:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (15)$$

onde I_0 é a intensidade na superfície. Como a intensidade da radiação cai exponencialmente com a distância, para assegurar que todos os fótons incidentes sejam absorvidos, é preciso que a espessura d do material seja muito maior que α^{-1} .

2.7.1 Foto-resistores

Fotocondutividade é o fenômeno pelo qual a condutividade de um material varia quando a intensidade da luz que incide sobre ele é alterada. A fotocondutividade é a base de funcionamento de um fotodetector mais simples que existe, o foto-resistor. Ele é também chamado de célula ou dispositivo de fotocondução, ou simplesmente LDR (das iniciais de *Light Dependent Resistor*). A estrutura mais simples de um LDR é constituída de uma pequena placa de um semicondutor intrínseco, ou com uma dopagem muito pequena, tendo nas extremidades dois eletrodos metálicos para a aplicação de uma tensão externa, Figura 2.6. Na ausência de luz a resistência do LDR é grande

porque o número de portadores é pequeno. Quando ele é iluminado o número de portadores aumenta muito, podendo fazer a resistência cair para um décimo de seu valor inicial, o que resulta num grande aumento da corrente entre os eletrodos. Ao aplicar uma voltagem, V , resulta em uma pequena corrente de escuro que está atribuída ao efeito da temperatura.

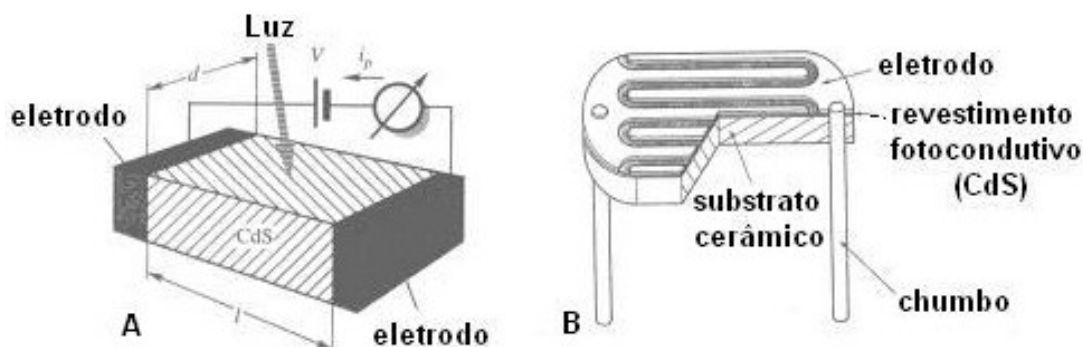


Figura 2.6 Estrutura de um fotoresistor (A) e um fotoresistor tipo serpentina ou zig-zag (B) [12].

A razão para a corrente aumentar é a seguinte. Diretamente abaixo da banda de condução do cristal existe um nível fornecedor e há um nível receptor acima da banda de valência. No escuro, os elétrons e buracos em cada nível são quase que totalmente preenchidos no cristal, resultando em uma alta resistência do semiconductor.

Quando a luz ilumina o cristal fotocondutivo, fótons são absorvidos o que resulta em um acréscimo de energia nos elétrons da banda de valência. Isto os move na banda de condução, criando buracos livres na banda de valência e aumentando a condutividade do material. Desde que próximo, a banda de valência é um nível receptor separado que pode capturar elétrons livres não tão facilmente quanto os buracos livres, a probabilidade de recombinação dos pares elétrons buracos é reduzida e o número de elétrons livres na banda de condução é alto. Os materiais mais comuns para sua fabricação são sulfeto de cádmio (CdS) e selênio de cádmio (CdSe) os quais são semicondutores cujas resistências mudam com a incidência de luz sobre a superfície. CdS tem um *gap* de banda de 2,41 eV, o comprimento de onda de absorção está na faixa de $\lambda = c/v \approx 515\text{nm}$, o qual está em um intervalo espectral visível. Então, o CdS detecta luz de comprimento de onda menor que 515nm.

A condutividade de um semiconductor é dada por:

$$\Delta\sigma = ef(\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p) \quad (16)$$

onde μ_n e μ_p são os movimentos dos elétrons e buracos livres (cm/V•séc), τ_n e τ_p são as vidas dos elétron buraco livres (s), e é a mudança de um elétron, e f é o número de portadores gerados por segundo por unidade de volume. Para o caso de CdS $\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$, então a condutividade por buracos livres pode ser ignorada. O sensor torna-se um semiconductor do tipo n . Assim

$$\Delta\sigma = ef\mu_n \tau_n. \quad (17)$$

Nós podemos definir sensibilidade b de um fotoresistor através do número de elétrons gerados por um fóton:

$$b = \frac{\tau_n}{t_t} \quad (18)$$

onde $t_t = l^2/V\mu_n$ é o tempo de transição do elétron entre os eletrodos do sensor, l é a distancia entre os eletrodos e V é a voltagem aplicada. Isto resulta em:

$$b = \frac{\mu_n \tau_n V}{l^2} \quad (19)$$

Por exemplo, se $\mu_n=300$ cm²/V•s, $\tau_n=10^{-3}$ s, $l=0,2$ mm, e $V=1,2$ V, então a sensibilidade é 900, o que significa que um único fóton libera para condução 900 elétrons, fazendo um fotoresistor trabalhar como um fotomultiplicador. Certamente, um fotoresistor é um dispositivo muito sensível.

Pode-se mostrar que para melhorar a sensibilidade e baixar a resistência da célula, a distancia l entre os eletrodos teria que ser reduzida, enquanto que a largura d do sensor seria aumentada. Isto sugere que o sensor poderia ser muito pequeno e largo. Para questões praticas, isto é realizado fabricando um sensor do tipo serpentina ou zigue-zague (Figura 2.6 B) onde os eletrodos são conectados ao condutor (chumbo). O elemento fotocondutivo é formado por uma pastilha de material isolante, com diâmetro que varia de alguns mm a vários cm. Sobre a pastilha é depositada uma camada policristalina do semiconductor foto-sensível (CdS , $CdSe$, PbS , $InSb$, $Hg_xCd_{1-x}Te$, entre outros) e sobre ela um filme metálico (Al , Ag ou Au) para formar os eletrodos. O filme metálico é evaporado através de uma mascara que deixa o material

fotocondutivo na forma de uma serpentina ou zig-zag. Isto resulta numa grande área de iluminação do semiconductor, combinada com um pequeno valor da distância entre os eletrodos, de modo a produzir um alto ganho da fotocondutividade.

Uma consideração importante em qualquer dispositivo fotodetector diz respeito ao ruído que ele gera na ausência de radiação. A amplitude deste ruído determina o nível mínimo da radiação que pode ser detectada. No caso dos foto-resistores, a principal fonte de ruído é a geração térmica de pares elétron-buraco. O ruído depende do material utilizado e da temperatura de operação. Para diminuir o ruído dos fotodetectores é comum resfriar o elemento fotocondutivo.

A Figura 2.7 apresenta um circuito simples de polarização de um foto-resistor. O fotoresistor, ou LDR, representado no circuito através de seu símbolo mais comum, é colocado em série com o resistor de carga R_L . Quando a intensidade da luz incidente varia, a corrente do circuito acompanha a variação da luz. Isto produz uma tensão através de R_L , cuja variação fornece uma medida da intensidade da luz. O valor utilizado para R_L depende do valor da resistência R_D do LDR e também de sua variação relativa com a máxima intensidade de luz incidente. No caso da variação relativa de R_D ser pequena (até 10%), a maior variação de V_L é obtida com $R_L = R_D$. Por outro lado, quando a variação de R_D é muito grande, a linearidade entre as variações da intensidade da luz e de V_L ocorre aproximadamente com $R_D \gg R_L$. Por esta razão, para que a tensão de saída seja alta, deve-se fabricar foto-resistor com o maior valor possível de R_D . Este é outro motivo para que a geometria do foto-resistor tenha a forma de uma longa fita em zig-zag.

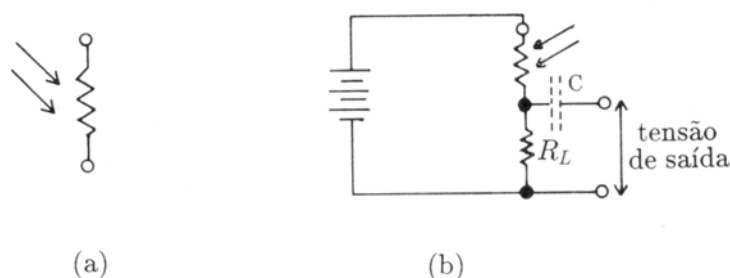


Figura 2.7 (a) Símbolo de circuito do foto-resistor, ou LDR; (b) Circuito simples utilizado para polarizar um LDR [11].

2.8 Microreologia

A microreologia é uma área da reologia que estuda o comportamento de fluxo e a processabilidade das blendas poliméricas relacionando essas características reológicas de fluxo com a morfologia. A morfologia, por sua vez, é determinada pela composição ou concentração dos componentes, razão de viscosidades, elasticidade e tensão interfacial entre os fluídos e, também, taxa e tensão de cisalhamento. Esses fatores em conjunto determinam qual das fases é dispersa e contínua descrevendo a deformação, tamanho e dispersão da fase minoritária.

Durante o fluxo a fase dispersa é distribuída em domínios que sofrem deformações e se rompem quando sujeitos a tensão de cisalhamento ou alongacional. Por outro lado, a tensão interfacial, oferece resistência a essas deformações. Então, os principais fatores que influenciam no processo de mistura de polímeros incompatíveis no estado fundido, e por isso, no desenvolvimento da morfologia da blenda, e quebra das partículas são: razão de viscosidade, tensão interfacial e tipo de fluxo. [7]

É conhecido que durante a mistura de dois fluidos incompatíveis, p.e., em um fluxo cisalhante, gotas são altamente estendidas em partículas bastante alongadas. Na seção acima do fluxo (superfície), estas partículas alongadas líquidas exibem distorções senoidais que finalmente causam a quebra dos alongamentos em numerosas gotas menores (Figura 2.8).

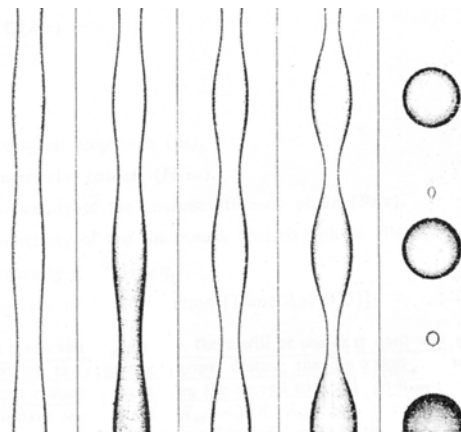


Figura 2.8 Distorções senoidais e quebras das fibrilas [13].

Analisando este processo de desintegração das fibrilas em uma matriz líquida, é possível determinar a tensão interfacial entre as duas fases líquidas. Para isso analisa-se inicialmente um líquido cilíndrico de raio R_0 que está sujeito a distorções senoidais muito pequenas com, em princípio, comprimento de onda arbitrário λ (ver Figura 2.10). Como uma consequência da diminuição da área interfacial total com a amplitude aumentando, somente distorções com comprimento de onda maior que a circunferência original do cilindro crescem. A amplitude cresce exponencialmente com o tempo. Então para uma dada razão de viscosidade, haverá um comprimento de onda dominante para o qual a amplitude cresce rapidamente; a distorção tendo este comprimento de onda conseqüentemente causa a quebra da linha em gotas [13].

Na mistura de líquidos imiscíveis, o componente minoritário está geralmente (mas não necessariamente) presente como a fase dispersa (gotas ou filamentos) em uma fase contínua de um componente majoritário. Um passo elementar no processo de mistura é a deformação da gota dispersa em um fluxo. A deformação da gota é principalmente governada pelo número capilar (Ca), a razão da tensão de cisalhamento, τ , exercida na gota pelo campo de fluxo externo, e a tensão interfacial σ/R (onde σ é a tensão interfacial e R o raio):

$$Ca = \frac{\tau R}{\sigma} \quad (20)$$

Se o número capilar é pequeno, a tensão interfacial predomina sobre a tensão de cisalhamento e a gota assume uma forma elipsoidal. Acima de um valor crítico, Ca_{crit} , a tensão de cisalhamento excede a tensão interfacial e não existe mais um estado de equilíbrio na forma da gota. A gota é esticada e finalmente se quebra em fragmentos.

Desta forma o processo de mistura pode ser baseado no valor do número capilar (local) com contínua redução durante o processo como um resultado da redução da escala de comprimento:

1. Estiramento das partículas (gotas) dispersas quando $Ca \gg Ca_{crit}$: tipicamente no estágio inicial da mistura, os domínios dispersos são grandes e as fibrilas (*threads*) são formadas. A eficiência da mistura

pode ser aumentada por uma combinação de sucessivos estiramentos, seguidos por dobraduras da porção estirada (*baker's transformation*), conforme se verifica na Figura 2.9. [14]

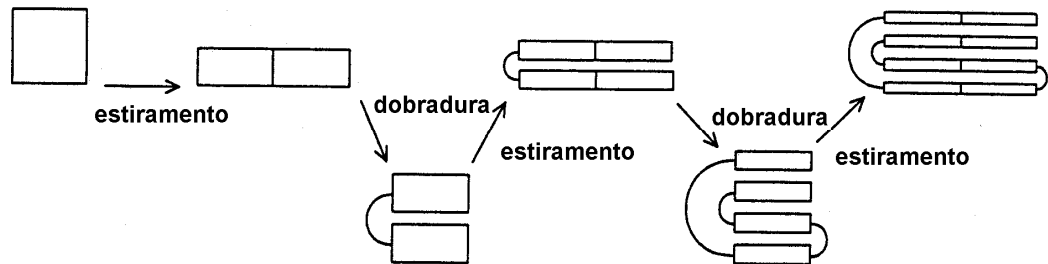


Figura 2.9 Mecanismo de estiramento e dobradura ("*baker's transformation*") [14].

Este mecanismo muda a eficiência da mistura de uma dependência linear para uma dependência exponencial, uma vez que se verifica que o número de filamentos é dobrado a cada etapa.

- Ocorre quebra destas fibrilas quando $Ca \sim 1$: A tensão interfacial σ/R não predomina e é favorecido o rompimento. Dependendo do seu tamanho, as partículas formadas podem quebrar novamente. Quando uma gota é alongada na forma de um filamento longo, o raio local diminui e a tensão interfacial começa a ser um fator determinante, pois há a tendência de minimizar a área interfacial entre as duas fases. A quebra das fibrilas em gotas é originada a partir de instabilidades existentes entre as duas fases, tal como mostra a Figura 2.10.

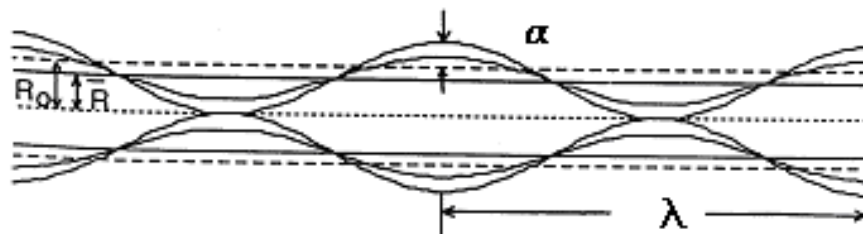


Figura 2.10 Instabilidades geradas nas fibrilas [15].

onde R_0 é o raio da fibrila antes da instabilidade, \bar{R} é o raio médio da fibrila após a instabilidade, α é a amplitude da distorção e λ , o comprimento de onda da distorção. Estas instabilidades foram estudadas por Tomotika e Elmendorp [15], que obteve a relação mostrada na Equação 21, em que fase dispersa e matriz apresentam comportamento newtoniano:

$$R_{(z)} = \bar{R} + \alpha \cdot \text{sen}\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot z}{\lambda}\right) \quad (21)$$

onde z é uma coordenada ao longo da fibrila.

3. Coalescência das gotas dispersas se dá quando $Ca \ll 1$: Coalescência preferencialmente tem lugar com gotas pequenas e em regiões sem grande perturbação da mistura.

Existem dois momentos distintos durante a etapa de coalescência: colisão das gotas, cuja frequência é diretamente proporcional à fração volumétrica e à taxa de cisalhamento; drenagem do filme líquido entre as gotas, cuja força motriz é a força de contato F (força de empuxo de Stokes) que age durante certo tempo de interação, t_{int} , diretamente proporcional a F , viscosidade da matriz e tamanho da partícula que são inversamente proporcionais à tensão superficial e à distância de separação entre as gotas [14].

2.9 Comportamento do Fluxo na Fenda da Matriz [16]

A modelagem de um processo consiste na correlação das variáveis de operação, geométricas e das propriedades do polímero. A microreologia da blenda é importante para ter conhecimento do que acontece com os materiais quando misturados na extrusora a fim de possuir informação prévia da morfologia da blenda e seu comportamento. Como neste trabalho, o detector é

colocado na matriz da extrusora e sabe-se que, nesta região é grande a deformação do material, é necessário um estudo desta região para ter domínio sobre as considerações a serem feitas no detector assim como nas análises e teoria assumidas.

A matriz é uma das partes mais críticas da extrusora. É nesta zona funcional que o polímero toma forma. A pressão na entrada da matriz é a pressão requerida para forçar o polímero fundido através dela. A pressão na entrada desta zona não é determinada pela extrusora, mas por ela própria. As variáveis que afetam a pressão na entrada da matriz são:

1. A geometria do canal de fluxo na matriz;
2. As propriedades de fluxo do polímero fundido;
3. A distribuição de temperatura no polímero fundido;
4. A vazão através da matriz

A principal função da extrusora é fornecer uma fusão homogênea do polímero à matriz na vazão e pressão requeridas na sua entrada. A vazão e pressão da entrada são constantes e o polímero fundido é homogêneo em termos de temperatura e consistência. O projeto da matriz e a análise do fluxo neste local são os dois elementos mais complicados no processamento de polímero devido à natureza viscoelástica deste. Mesmo se é assumido que o polímero fundido é puramente viscoso (desconsiderando efeitos como inchamento do extrudado, por exemplo) a análise ainda é bastante complicada porque muitas matrizes têm canal de fluxo de forma complexa. A análise rigorosa do fluxo através da matriz de uma extrusora requer geralmente análise de fluxo tridimensional.

Os perfis de velocidade e temperatura na matriz de uma extrusora estão intimamente relacionados devido à alta viscosidade do polímero fundido que é inversamente proporcional ao aumento de temperatura. É importante assimilar esta relação para entender o processo através da matriz e as variáveis que influenciam neste processo.

O perfil de velocidades para fluidos Newtonianos é uma parábola, enquanto que para fluidos não Newtonianos não é parabólico, tendo uma

região central plana e um grande gradiente na parede. Através do perfil de velocidades, pode-se obter o perfil da taxa de cisalhamento, determinando os gradientes locais deste perfil. A taxa de cisalhamento no centro do canal de fluxo é zero e o maior cisalhamento ocorre próximo à parede. Já que a maior taxa de cisalhamento ocorre perto da parede é claro que a maior dissipação viscosa também irá ocorrer neste local. A distribuição não uniforme da taxa de cisalhamento gera uma não uniformidade do calor viscoso, dando-se em maior quantidade próximo à parede. Como um resultado da geração de calor viscoso, a temperatura do polímero fundido irá aumentar de maneira não uniforme através do canal de fluxo. Então de acordo com o perfil de temperatura, inicialmente a temperatura máxima irá ocorrer perto da parede e mais tarde, este máximo será transferido para o centro.

A massa polimérica fundida que escoar na matriz gera calor por atrito e troca calor com as paredes desta. O aquecimento é bastante intenso perto das paredes da matriz, enquanto que no miolo da espessura o polímero mantém sua temperatura quase sempre inalterada [33], Figura 2.11. Quando o fluido torna-se mais pseudoplástico, o desenvolvimento do perfil de temperatura torna-se mais plano no centro. A temperatura permanece quase constante na região central, o que se estende para cerca da metade da altura do canal. O maior gradiente de temperatura ocorre em uma região relativamente fina na parede.

É importante considerar que a temperatura local pode ser consideravelmente maior que a temperatura média volumétrica. Como observado anteriormente a maior taxa de cisalhamento ocorre perto da parede e conseqüentemente a maior taxa de geração de calor viscoso também ocorre no mesmo local. Portanto o polímero próximo à parede será aquecido muito mais rapidamente que o polímero da região central do canal. Assim, é bastante provável que o aumento da temperatura local próximo à parede possa ser consideravelmente maior que o aumento da temperatura média volumétrica.

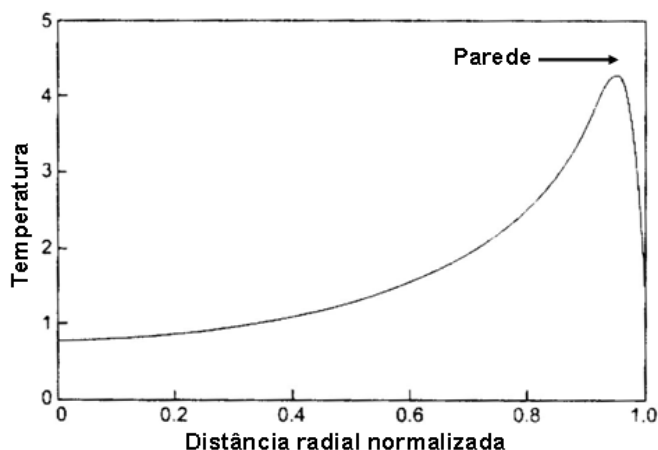


Figura 2.11 Desenvolvimento do perfil de temperatura [16].

Em extrusão, sempre se está interessado na uniformidade da temperatura. Um importante requisito na extrusão é encaminhar para a matriz um polímero fundido de consistência e temperatura uniformes. No entanto, considerando que o polímero entra na matriz com uma temperatura uniforme, uma não uniformidade na temperatura será desenvolvida neste local como resultado de um gradiente de velocidade não uniforme. Isto é inerente do fluxo da matriz. A não uniformidade da temperatura pode ser reduzida, diminuindo a taxa de cisalhamento. Uma das possibilidades de conseguir-se isto é pela redução da vazão ou abrindo o canal de fluxo na matriz. Também pode ser usado um lubrificante externo para reduzir o problema de fluxo na matriz, contudo isto pode introduzir outros problemas como perda de propriedades mecânicas.

2.10 Distribuição de Tempos de Residência em Extrusora [17,18]

Durante o fluxo, a massa fundida é subdividida pela rosca e muda de direção várias vezes, induzindo diferentes velocidades para as cadeias poliméricas, provocando o atraso ou adiantamento de algumas destas moléculas em relação ao todo, havendo então não somente um valor único de

tempo de residência, mas sim uma distribuição de tempo de residência (DTR) em torno de um valor médio.

O conhecimento da distribuição do tempo de residência em uma extrusora promove informações sobre detalhes do processo de transporte do polímero fundido na máquina. A DTR é determinada diretamente pelo perfil de velocidade na extrusora [16].

A DTR de um material, durante o processo de extrusão, é comumente determinada através da técnica de resposta a um estímulo pulsado, na qual um material de natureza diferente ao do material de fluxo, chamado marcador ou traçador, é alimentado instantaneamente em uma determinada posição do barril e a sua concentração é medida em função do tempo, por técnicas *off-line*, *on-line* ou *in-line*. A caracterização *off-line* constitui de técnicas onde amostras do material são tomadas de forma discreta e em intervalos pré-determinados na matriz da extrusora e a concentração do traçador medida por técnicas analíticas ou espectroscópicas. Na caracterização *on-line*, as medidas em tempo real, são realizadas em um fundido polimérico desviado do fluxo principal para um local adjacente ao barril. As medidas *in-line* são caracterizadas pela análise do fluxo principal de extrusão. Esta diferença está ilustrada na Figura 2.12. Nestas duas últimas a concentração do traçador é detectada como função de uma determinada propriedade particular, como por exemplo, espalhamento de luz.

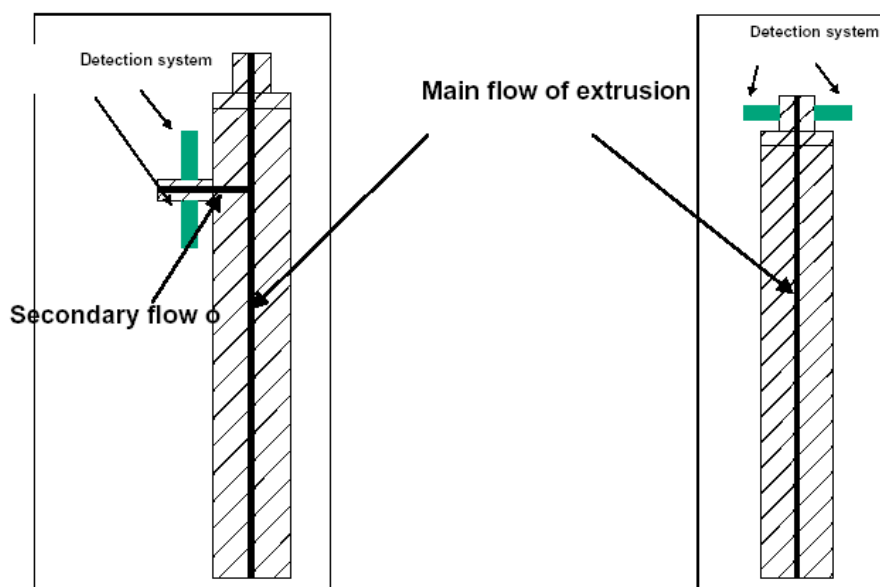


Figura 2.12 Esquemas de análise em tempo real durante o processo de extrusão (a) *on-line*, (b) *in-line* [17].

A determinação da distribuição do tempo de residência de polímeros utilizando-se métodos *on-line* e *in-line* é feita com a coleta de uma quantidade maior de dados, com maior rapidez e precisão quando comparados com técnicas *off-line*. Porém, medidas *on-line* e *in-line* necessitam de uma escolha criteriosa do tipo de traçador a ser utilizado e da técnica de medida para sua detecção.

Em experimentos utilizando detector LALLS a variação da concentração das partículas com o tempo de processo define a Curva de Distribuição de Tempos de Residência, mostrada na Figura 2.13. A linha base corresponde à luminosidade que passa pelo polímero fundido transparente e homogêneo. Quando o traçador chega ao detector é registrada uma alteração para mais ou para menos dependendo das características de resposta do detector utilizado.

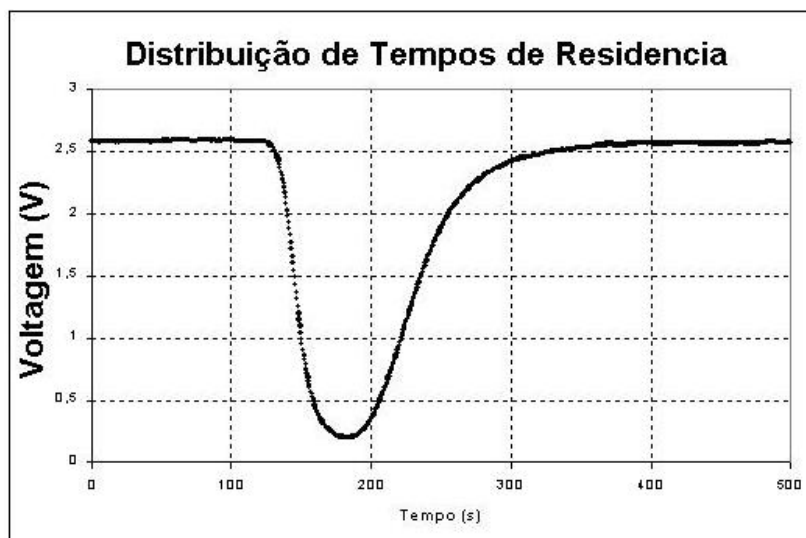


Figura 2.13 Curva de Distribuição de Tempos de Residência na extrusão, medida pela fotocélula central do detector LALLS [18].

2.11 Método de Caracterização off-line: Microscopias Eletrônicas

As várias técnicas de microscopia eletrônica são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo *off-line* da estrutura fina e da morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (MET), de varredura (MEV) e de transmissão com varredura.

Diferentemente do microscópio óptico (OM), que usa luz para formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Várias são as vantagens em se utilizar um microscópio eletrônico, a principal delas é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem.

Neste trabalho a técnica *off-line* utilizada foi MEV, que será descrita a seguir.

2.11.1 Microscópio Eletrônico de Varredura [20,21]

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com

dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, por isso são imagens com “aparência” tridimensional, mas na realidade são bidimensionais [21]. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez.

Na Figura 2.14 é apresentado um diagrama esquemático mostrando os componentes de um MEV.

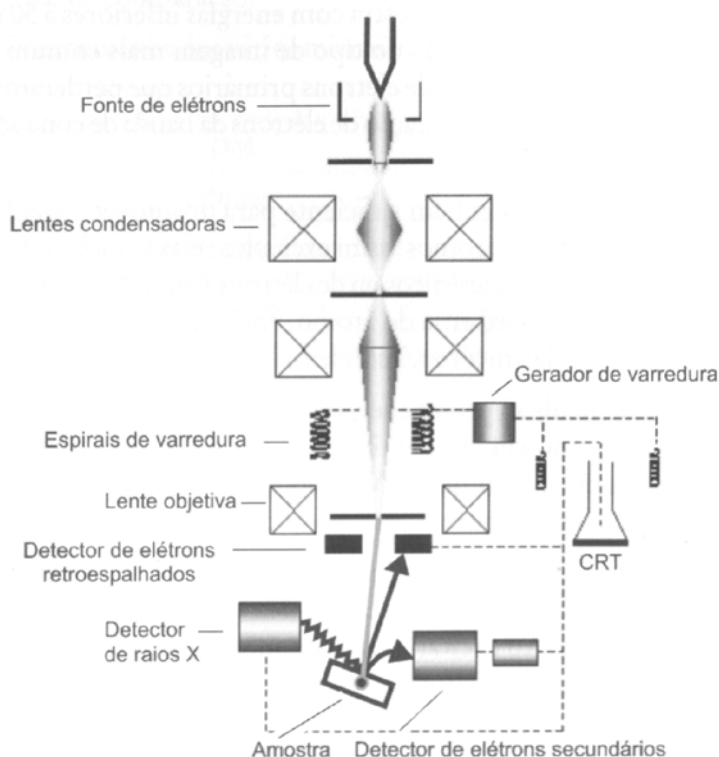


Figura 2.14 Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura [20].

A coluna do microscópio consiste de uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, operando sob vácuo. A fonte de elétrons, normalmente um tipo de filamento de tungstênio, produz elétrons que são acelerados a uma energia na faixa de 1 a 40 keV, com correntes entre 10^{-6} e 10^{-12} A. O diâmetro do feixe produzido diretamente pela fonte de elétrons convencional é muito grande para gerar uma imagem definida em alta ampliação. As lentes eletromagnéticas, em conjunto com os diafragmas, são

usadas para reduzir o diâmetro do feixe e focalizá-lo sobre a superfície da amostra. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons deve ter tamanho menor que 10 nm e corrente suficiente para formar uma imagem definida. As bobinas de varredura têm a função de defletir o feixe e controlar sua varredura sobre a superfície da amostra.

No microscópio eletrônico de varredura, a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos (CRT), enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no CRT, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem.

A determinação da ampliação da imagem é simples, uma vez que esta não envolve lentes. A ampliação linear é obtida pela razão entre o comprimento da varredura do sinal gerado no CRT e o comprimento da varredura do feixe sobre a amostra. Assim, uma área varrida na amostra de 100 μm de comprimento e apresentada em uma imagem com 10 cm de comprimento na tela de um monitor, corresponde a uma ampliação de 1.000 vezes.

A irradiação da amostra com elétrons provoca a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e de raios X, além de outros. Os SEM normalmente possuem detectores de elétrons secundários e retroespalhados para obtenção de imagens, que são os sinais rotineiramente usados no estudo de materiais. Já os detectores de raios X são usados mais especificamente para análise química.

Um aspecto importante na microscopia eletrônica de varredura é o volume de interação. Este está relacionado com o volume que o feixe efetivamente interage ao incidir sobre um ponto na superfície da amostra. Simulações Monte-Carlo e experimentos diretos mostram que os elétrons são espalhados dentro de regiões que têm formato de pêra, como a que é

apresentada esquematicamente na Figura 2.15. Cálculos da interação do feixe eletrônico com o sólido demonstram que o volume de interação aumenta com a voltagem de aceleração e com a diminuição do número atômico da amostra, podendo atingir dimensões de alguns microns. Entretanto, apenas a radiação que consegue escapar da superfície e ser detectada irá determinar a resolução espacial da imagem. Esta nova região da amostra define o volume de amostragem, que por sua vez depende do tipo de sinal e da composição da amostra.

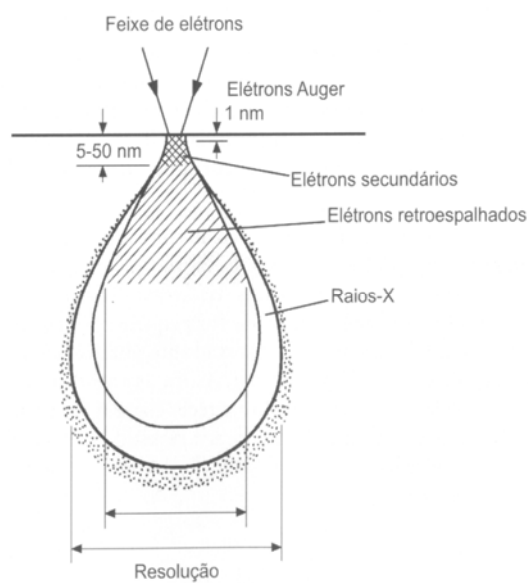


Figura 2.15 Volume de interação e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X [20].

3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 Estudos Baseados em LALLS e Métodos de Caracterização em Tempo Real

Li [22] e colaboradores (1997) publicaram estudo sobre o desenvolvimento de um fotômetro de espalhamento de luz e microscopia óptica para estudo in-line na extrusão de polímeros. O esquema do fotômetro é mostrado na Figura 3.1.

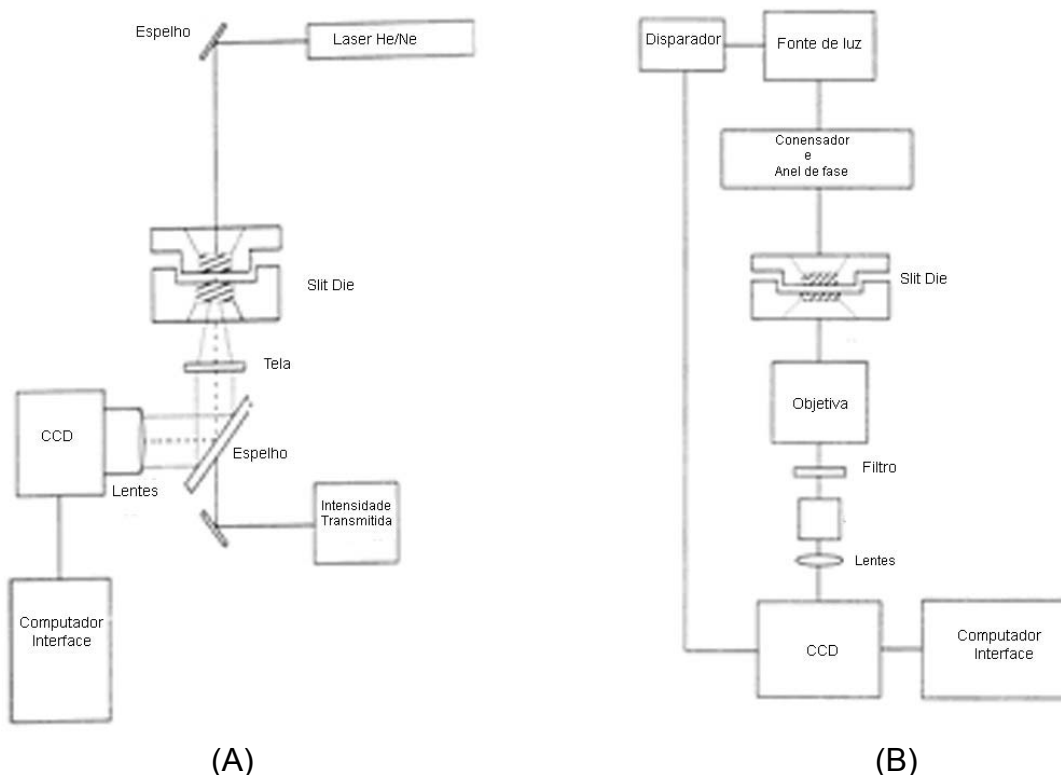


Figura 3.1 Esquema fotômetro em (A) espalhamento de luz e em (B) microscopia [22].

Para demonstrar a capacidade do instrumento, consideraram uma dispersão de poliestireno e polietileno (PS/PE). A Figura 3.2 mostra os pares de espalhamento de luz e micrografias para dispersões de 500:1 em peso (PS/PE) em (A) e 1:100 em peso (PS/PE) em (B). Concluíram que esta é uma

técnica conveniente e relativamente rápida para se estudar a morfologia de materiais não Newtonianos, sob alto cisalhamento.

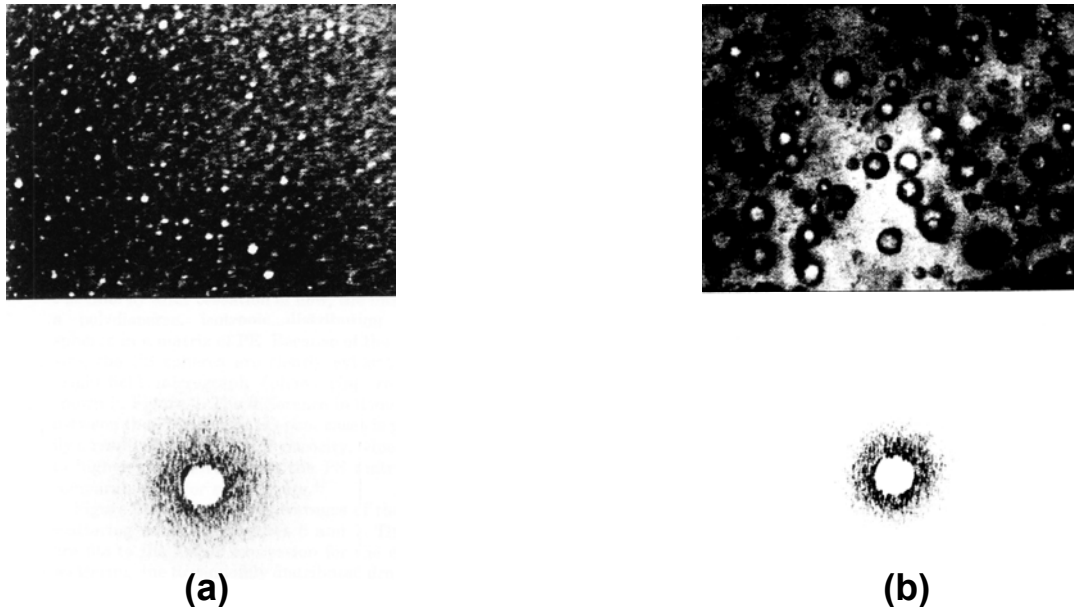


Figura 3.2 Par espalhamento de luz/ microcrafiavideo-digital para uma extrusão de PE disperso em uma matriz de PS (a) e PS disperso em uma matriz de PE (b) [22].

No ano de 1998, J. Mewis [7] e colaboradores, publicaram um estudo onde investigaram o potencial da técnica de espalhamento de luz de baixo ângulo para as mudanças morfológicas induzidas pelo fluxo em blendas poliméricas imiscíveis. As mudanças morfológicas são causadas pelo fluxo ou pelo aumento drástico da taxa de cisalhamento que causam o alongamento das partículas e subsequente quebra. Modelos de espalhamento foram desenvolvidos para calcular os padrões LALS iniciando de uma forma cilíndrica única, sem perturbações, passando por um estado de perturbação senoidal na superfície (ondulado) e resultando em uma série de esferas alinhadas (Figura 3.3).

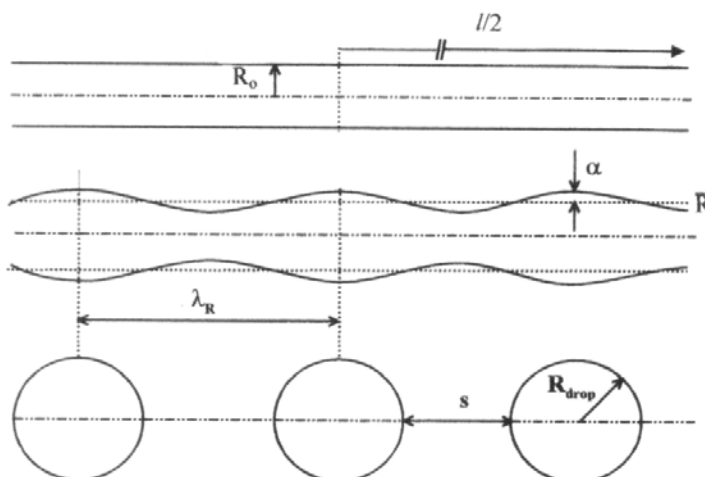


Figura 3.3 Representação esquemática dos três estágios da quebra de um filamento estendido. R_0 – raio do cilindro; l – comprimento do cilindro; \bar{R} - raio do cilindro ondulado; λ_R – comprimento de onda; α – amplitude, R_{drop} – raio da esfera [7].

Para o procedimento experimental utilizaram um *Rheometrics Optical Analyser* modificado, com uma fonte de luz laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm) polarizada de 10 mW. O ângulo máximo de espalhamento é de 15° e as imagens são capturadas em uma câmera CCD (Figura 3.4).

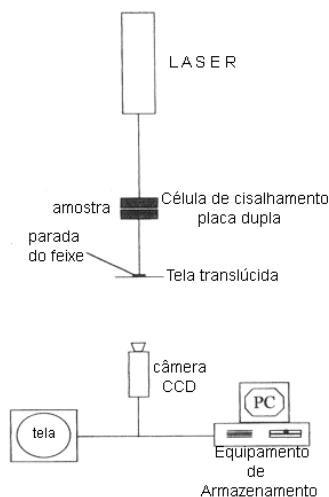


Figura 3.4 Reômetro modificado usado para capturar parâmetros LALS em blendas [7].

Os padrões de espalhamentos obtidos são mostrados na Figura 3.5. Concluíram que a técnica LALS é muito satisfatória para caracterização da morfologia de blendas imiscíveis .

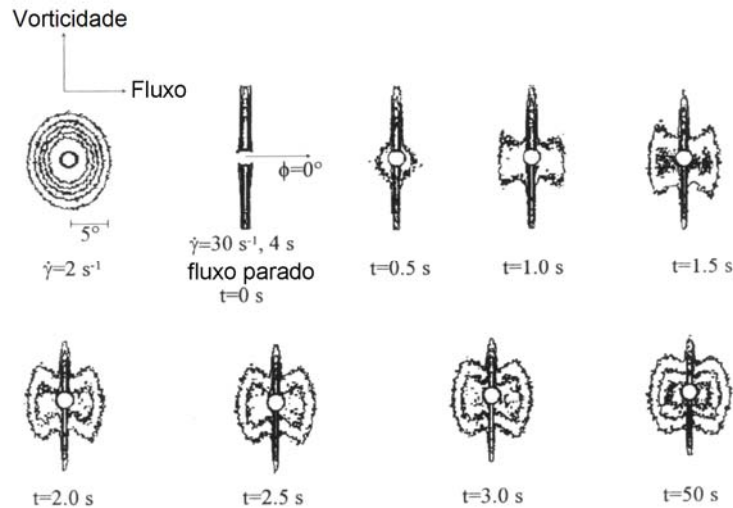


Figura 3.5 Evolução dos padrões LALS para 1% PDMS/PIB durante cisalhamento e relaxação [7].

Migler [23] e colaboradores publicaram em 1999, estudo in-line da deformação de partículas em blendas poliméricas no canal de fluxo, usando uma célula óptica localizada na saída da extrusora dupla rosca, Figura 3.6.

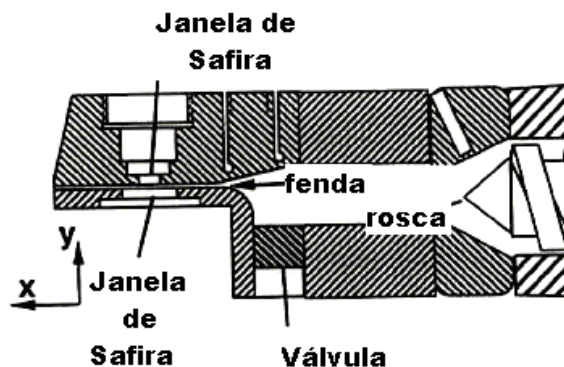


Figura 3.6 Vista lateral do sistema, mostrando célula óptica e o final da rosca [23].

Para uma baixa tensão de cisalhamento encontraram suaves deformações elipsoidais nas partículas, já para uma taxa de cisalhamento moderada encontraram a coexistência de filamentos com grande razão de

aspecto e partículas elipsoidais, Figura 3.7. Os resultados foram confirmados qualitativamente através da técnica de espalhamento de luz, Figura 3.8.

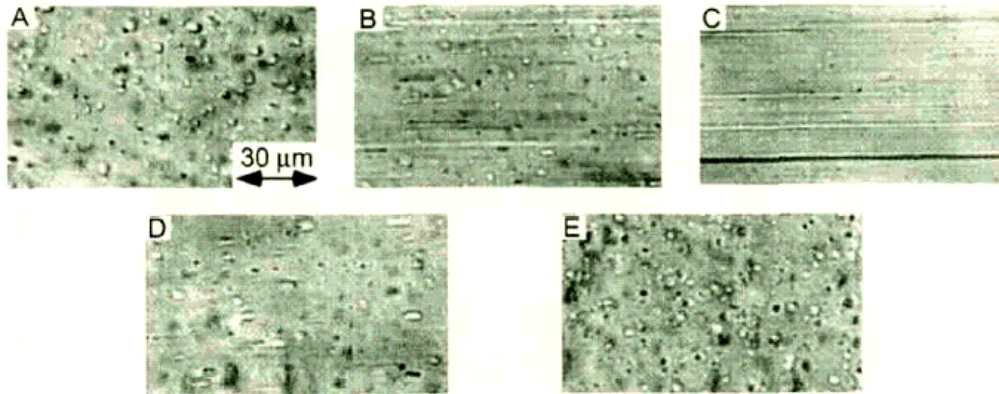


Figura 3.7 Microscopia Óptica da deformação da fase dispersa em função da tensão de cisalhamento na parede, mostrando a transição da morfologia elipsoidal para maiores razões de aspecto e depois novamente à elipsoidal: A) $\sigma = 1,5 \pm 0,2$ kPa. B) $\sigma = 11 \pm 1$ kPa. C) $\sigma = 18 \pm 2$ kPa. D) $\sigma = 44 \pm 5$ kPa. E) $\sigma = 64 \pm 6$ kPa [23].

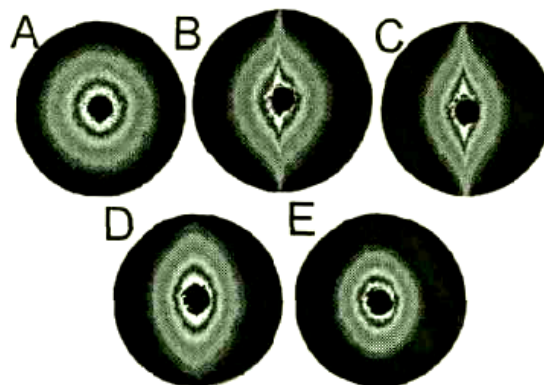


Figura 3.8 Espalhamento de luz como função do aumento da tensão de cisalhamento na parede. A: Elipsóides $\sigma_w = 2,6$ kPa; B: Elipsóides e estrias $\sigma_w = 15$ kPa; C: $\sigma_w = 41$ kPa; D: Retorna a elipsóides $\sigma_w = 68$ kPa; E: $\sigma_w = 89$ kPa [23].

Gianinoni [24] e colaboradores (2002) apresentaram 3 sistemas ópticos *on-line* desenvolvidos para medir tamanho de partícula em três aplicações industriais diferentes. Duas delas são baseadas no mesmo princípio de

operação, espalhamento de luz de baixo ângulo, e tem sido designada a monitorar, respectivamente, muito baixa (Figura 3.9) e muito alta (Figura 3.10) concentração de partículas em um fluxo carregado.

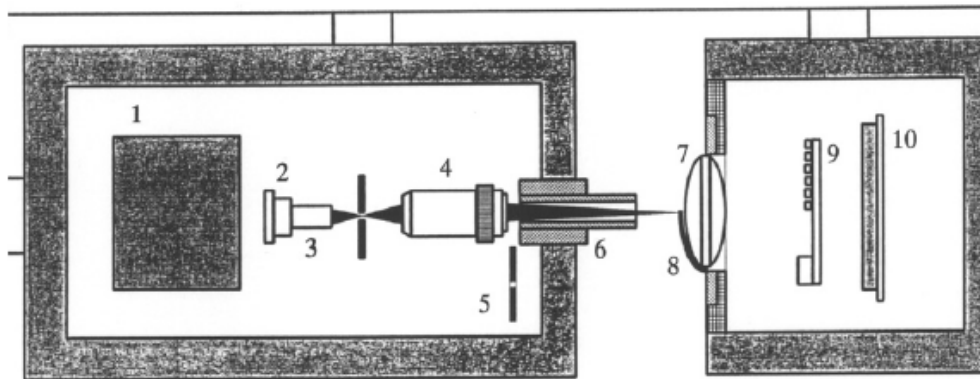


Figura 3.9 Esquema do sistema que mede tamanho de partícula para regime de baixa concentração. Onde: 1 = Caixa Eletrônica; 2 = Laser Diodo; 3 = Lentes; 4 = Objetiva do microscópio; 5 = Orifício para calibração; 6 = Tubo protetor; 7 = Lentes coletoras; 8 = Concha metálica; 9 = Fileira de sensor; 10 = Cartão de pré-amplificação [24].

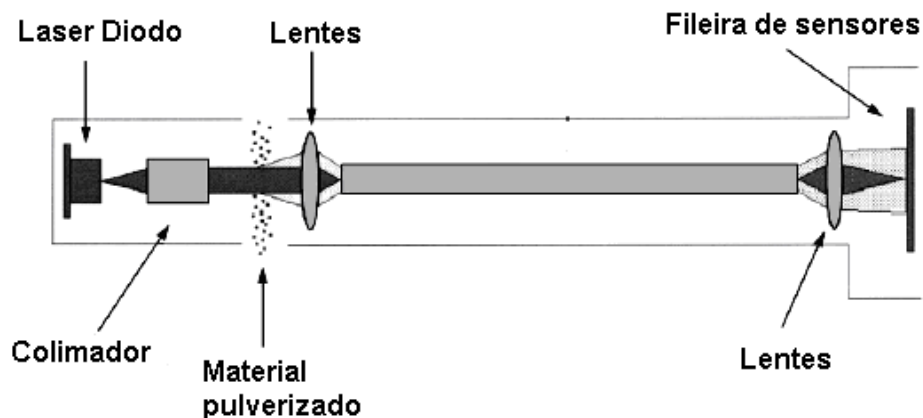


Figura 3.10 Esquema óptico desenvolvido para monitorar fluxo carregado com alta concentração de partículas [24].

O terceiro instrumento (Figura 3.11), que é baseado na técnica de extinção com múltiplos comprimentos de onda tem sido concebido para caracterização de quantidade de partículas de grandes regiões (superior a 10 m).

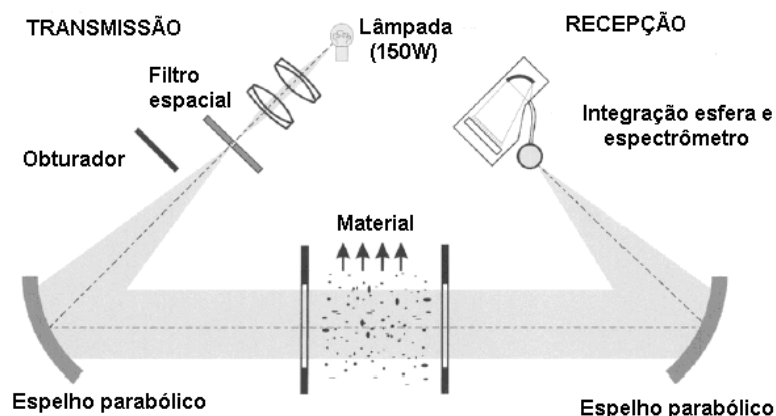


Figura 3.11 Esquema óptico da técnica de extinção de múltiplo comprimento de onda [24].

Em 2002, Schlatter [3] e colaboradores, publicaram um estudo sobre o desenvolvimento de um aparelho de espalhamento de luz usado para estudar a morfologia, em tempo real, de blendas poliméricas processadas em extrusora dupla rosca. Para apresentar a viabilidade de aplicação desta técnica mostram comparação entre dados experimentais e teóricos, fundamentados na teoria de Mie, para sistemas diluídos. E ainda neste mesmo estudo investigaram o efeito do fluxo cisalhante na deformação da partícula e a variação no padrão de espalhamento para blendas reativas. O sistema é conectado à zona de alta pressão ao longo do barril da extrusora e está mostrado na Figura 3.12.

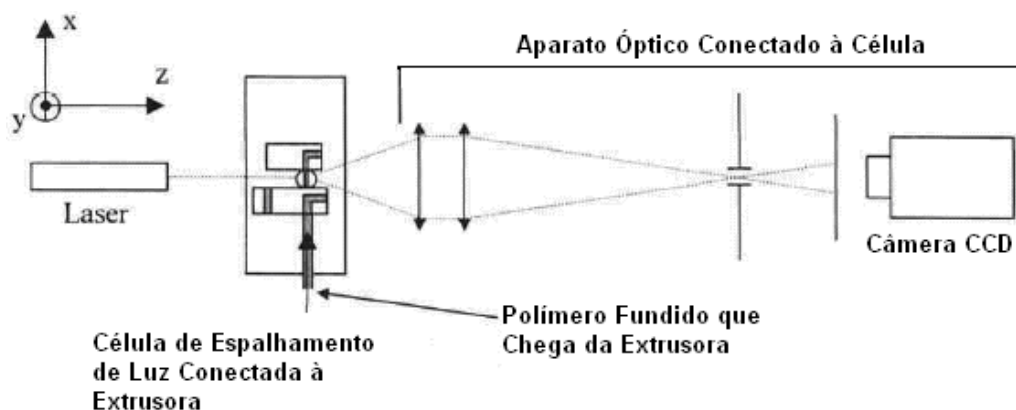


Figura 3.12 Aparato óptico para determinação de tamanho de partículas por espalhamento de luz em blendas [3].

O aparelho consiste em uma fonte de luz laser (He/Ne, $\lambda=633$ nm), uma célula de espalhamento de luz acoplada a extrusora com uma esfera de vidro em seu interior. Esta possui um pequeno orifício por onde passa o polímero fundido. Esta parte do sistema controla se o fluxo analisado é o que está passando pela extrusora (*in-line*) ou o fluxo que é desviado (*on-line*) para um canal, neste caso tem-se a influência do relaxamento das moléculas poliméricas. E por fim um conjunto óptico que é composto por lentes e uma câmera CCD interfaceada a um computador. As blendas analisadas foram PS/PP (poliestireno/polipropileno), EBA/PA6 (copolímero de etileno butil acrilato/poliamida 6) e sua versão reativa (funcionalizada com anidrido maleico), REBA/PA6. Os autores compararam os resultados à microscopia eletrônica de varredura. Constataram que a blenda reativa apresenta sempre uma distribuição granulométrica menor que a não reativa. A Figura 3.13 mostra um perfil de espalhamento de luz experimental ocorrido na blenda PS/PP 0,8/99,2 % em peso, com tamanho de partícula de 0,2 μm a 4 μm , e valor médio de aproximadamente 0,8 μm , e teórico calculado para partículas de diâmetro de 1,5 μm a 4,5 μm .

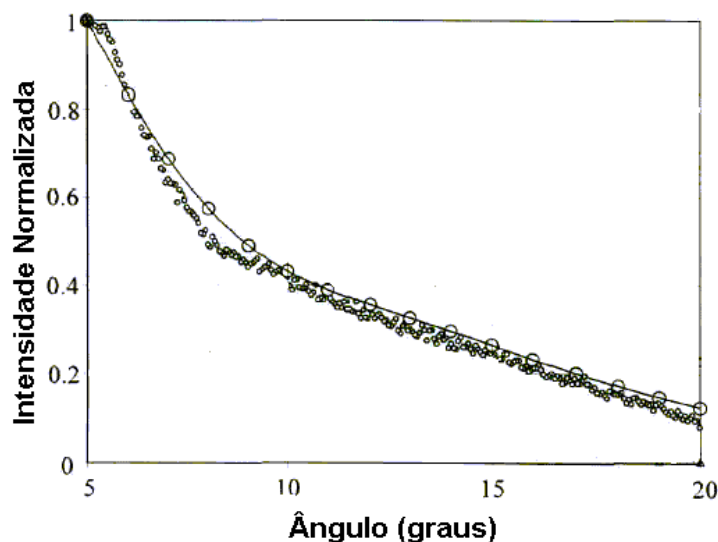


Figura 3.13 Perfil de intensidade de luz normalizada. Teórico (linha com círculos grandes) comparado com resultado experimental (círculos pequenos) [3].

Ainda em 2002, Serra [32] publicou um trabalho utilizando o mesmo equipamento de Schlatter [3]. Neste trabalho Serra apresenta resultados do efeito dos parâmetros de extrusão na morfologia de blendas poliméricas por análises *on-line* de medidas de espalhamento de luz. Os materiais utilizados neste estudo foram copolímero de etileno e butilacrilato (matriz) e copolímero amida (fase dispersa) com índices de refração 1,54 e 1,56 respectivamente. Os parâmetros estudados foram: perfil de intensidade experimental e teórico, velocidade de rotação da rosca, taxa de alimentação, composição das blendas e efeito do desenvolvimento da morfologia ao longo do barril da extrusora e perfil de rosca, alterando o detector de posição. Concluem que o parâmetro que tem maior influência no desenvolvimento da morfologia da blenda é a composição da mesma, Figura 3.14. Os resultados são comparados com micrografias (SEM). As imagens da composição da blenda são mostradas na Figura 3.15. Observaram também neste estudo que para a composição de maior concentração da blenda (80/20) ocorreu significativamente o espalhamento múltiplo de luz.

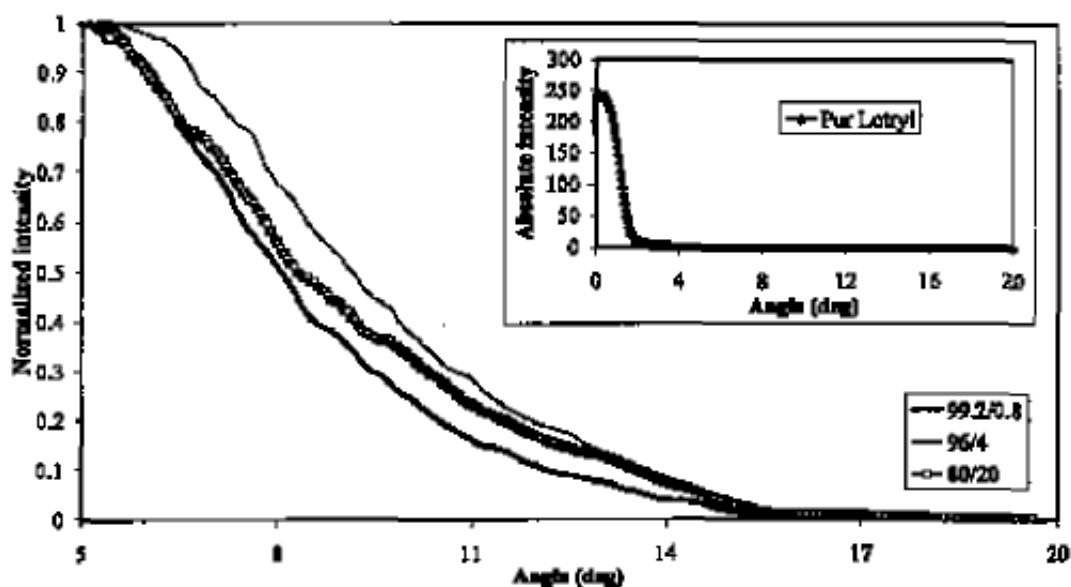


Figura 3.14 Efeito da composição da blenda (matriz – copolímero de etileno e butilacrilato; fase dispersa – copolímero amida).

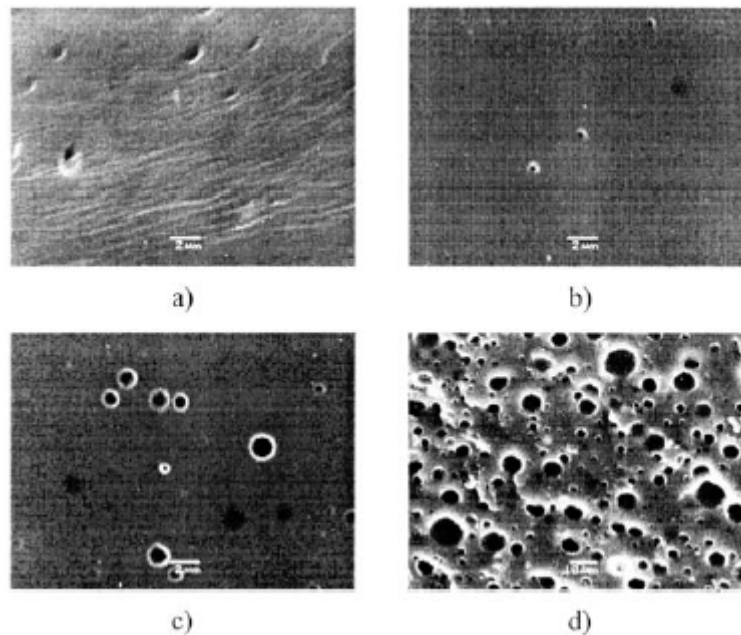


Figura 3.15 Efeito da composição da blenda (matriz – copolímero de etileno e bulilacrilato; fase dispersa – copolímero amida): a) Polímero matriz puro escala: $2\mu\text{m}$; b) 99.2/0.8 escala: $2\mu\text{m}$; c) 96/4 escala: $2\mu\text{m}$; e d) 80/20 escala: $10\mu\text{m}$ (extrudados a 3kg/h, 150 rpm e 150°C).

Lellinger [25] e colaboradores (2005) investigaram a morfologia de uma blenda de estireno acrilonitrila copolímero e polimetilmetacrilato, SAN(97%)/PMMA (3% em peso) , durante o processamento em extrusora monorosca, via espalhamento de luz de baixo ângulo *in-line*, e observaram a cinética de formação da fase dispersa. O extrudado é analisado na matriz, através de janelas de safira. O espaçamento entre as janelas é de apenas 1,5 mm a fim de minimizar ao máximo a influencia do espalhamento múltiplo. O esquema para medidas de espalhamento de luz é mostrado na Figura 3.16.

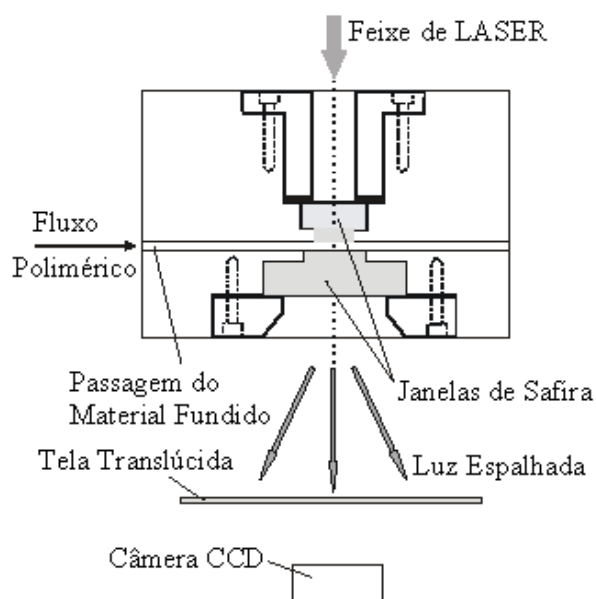


Figura 3.16 Montagem de equipamento de LALLS [25].

A fonte de luz é um laser de 4mW e comprimento de onda de 632,8 nm. A luz espalhada ilumina uma tela translúcida e a imagem de pequeno ângulo é recolhida por uma câmera CCD que faz interface com um computador. Apresentam resultados de processo de extrusão contínua a diferentes temperaturas, Figura 3.17, e a evolução das imagens de espalhamento com o tempo depois que a extrusora foi parada, Figura 3.18.

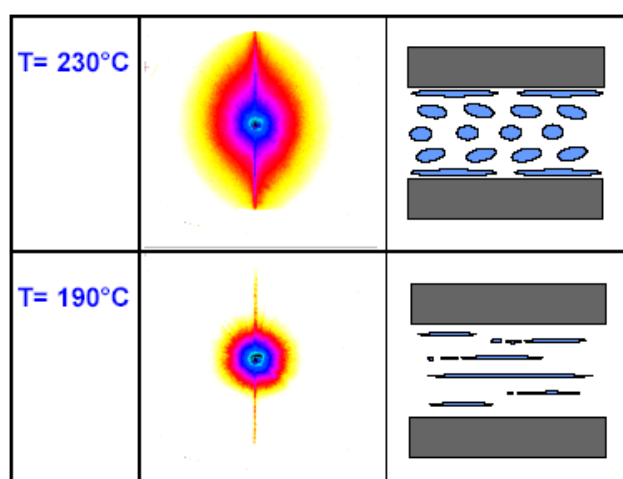


Figura 3.17 Espalhamento de LASER obtido com blenda PMMA 3% / SAN 97%, intensidade crescente de acordo com a seqüência: amarelo, vermelho, violeta e azul [25].

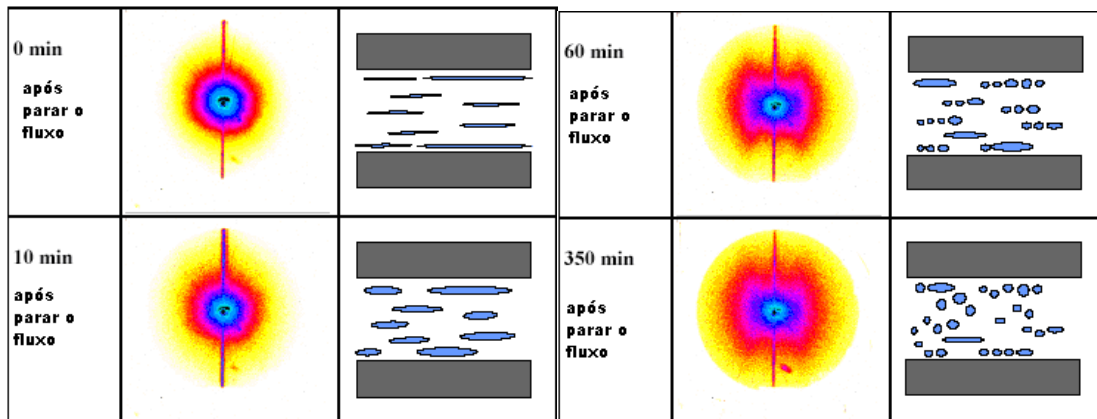


Figura 3.18 Diferentes morfologias ao longo do tempo decorrido após a parada do fluxo [25].

Melo e colaboradores [26, 27], usando um detector óptico, acompanharam no estado transiente *in-line*, blindas e compósitos, incluindo blenda reativa durante a extrusão. O sistema de detecção é composto por uma matriz tipo fenda, com janelas transparentes, acoplada a saída da extrusora, onde são fixados de um lado uma luz incandescente e do outro uma fotocélula de CdS. (Figura 3.19).

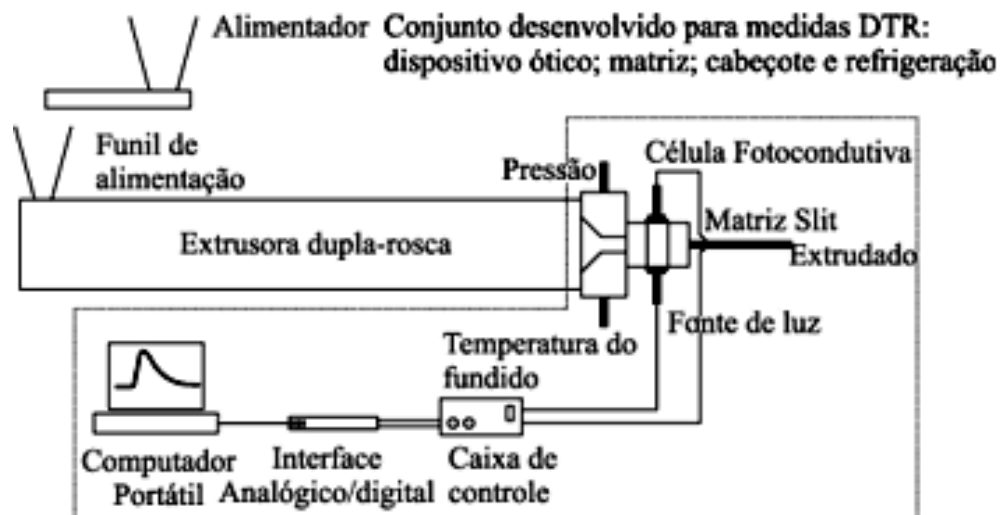


Figura 3.19 Diagrama esquemático do sistema de medidas *in-line* de DTR, da matriz e cabeçote montados na extrusora [26].

Como o traçador passa através da luz, parte dela é absorvida e outra parte espalhada, reduzindo a intensidade total de luz transmitida. Isto foi

acompanhado pelas mudanças de voltagem induzida pela fotocélula para um circuito elétrico. A resposta da fotocélula foi calibrada a temperatura ambiente, usando vários filmes com segunda fase dispersa e obteve-se uma relação logarítmica. Os traçadores foram particulados, como TiO_2 e fases poliméricas (PS, PA6), que absorvem e espalham luz, produzindo uma curva de distribuição de tempo de residência (RTD) do traçador. Medidas foram feitas em extrusora dupla rosca, operando em várias configurações de perfil de rosca, velocidade e taxa de alimentação. O estado transiente da blenda PP/PA6, Figura 3.20, pode ser detectado opticamente e registrado usando um dos componentes adicionado como um pulso em fluxo constante do outro componente. Com a adição simultânea de um compatibilizante (polipropileno grafitizado com ácido acrílico (PP-g-AA)) com o PA6, a intensidade do sinal no detector foi substancialmente aumentada, como resultado da reação do PA6/PP-g-AA. Uma análise quantitativa, *off-line*, por infravermelho, do total de grupos amida corroborou com as medidas *in-line*. Os autores sugerem que um detector óptico *in-line* pode ser um caminho rápido e simples para estudar o comportamento do fluxo de blendas e compósitos, incluindo processo reativo.

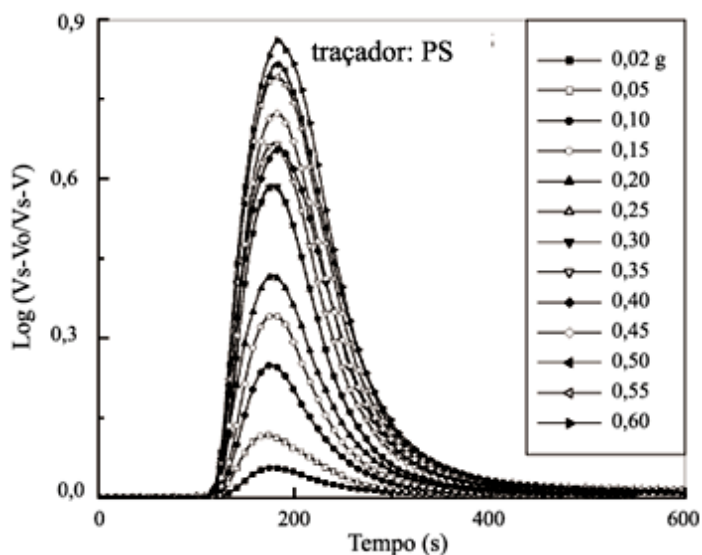


Figura 3.20 DTR medida com pulso de poliestireno (PS) [27].

Ainda em 2005, Damiani e colaboradores [18], desenvolveram um protótipo de um detector de espalhamento de LASER em baixo ângulo (LALLS)

in-line. Este equipamento usa um LASER pointer comum como fonte luminosa, que transpassa uma matriz de extrusão tipo fenda através de duas janelas de vidro que vedam o extrudado, e 64 fotocélulas do tipo LDR como detectores de luz.

Foi usado como fase dispersa poliestireno, nylon 6, dióxido de titânio e alumina, um dos resultados obtidos é mostrado na Figura 3.21. Concluem que o sistema de LALLS em tempo real é sensível às diferentes blendas e compósitos formados, pois as curvas resultantes dos diferentes tipos de pulsos são bem distintas entre si. Isso se atribui à alta sensibilidade luminosa do detector, pois mesmo pequenas atenuações do sinal lido na fotocélula central refletem em resposta nas curvas de espalhamento. O detector também é altamente sensível à concentração de segunda fase, diferenciando os perfis de espalhamento único e múltiplo, sendo que este último apresenta picos negativos nas curvas, indicando alto número de partículas no sistema óptico e, conseqüentemente, queda na resposta lida em todas as fotocélulas.

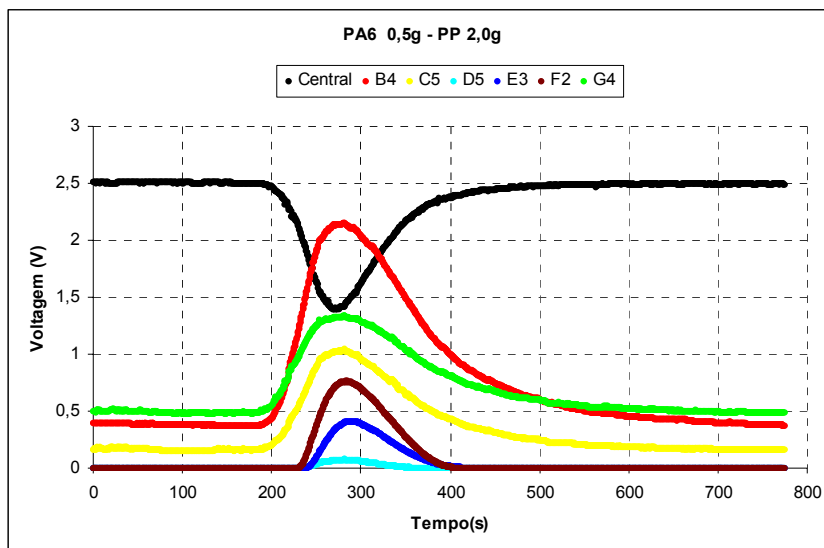


Figura 3.21 LALLS em tempo real obtido com pulso de 0,5 g de PA6 em fluxo de PP [18].

Sabe-se que a região da matriz provoca grande deformação no polímero fundido e que os parâmetros de processamento influenciam diretamente na morfologia da blenda. Isto foi estudado (2006) por Jakelaitis [28]. Este estudo

contribui para o atual projeto, pois apresenta resultados de processamento de blendas PP/PS em várias concentrações de fase dispersa e diferentes parâmetros de processamento. A Figura 3.22 mostra algumas micrografias tratadas coletadas na saída da matriz tipo fenda. Nota-se que o comportamento da morfologia é basicamente o mesmo para ambas as condições apresentadas e ainda que a fase minoritária assume geometria aproximadamente esférica, o que valida a aplicação da Teoria de Mie para fluxos poliméricos semelhantes a este, conforme se pretende neste projeto.

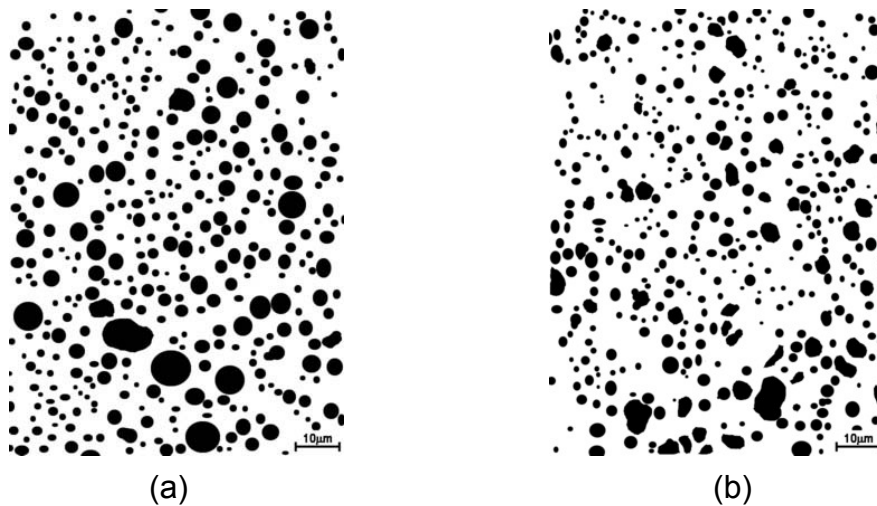


Figura 3.22 Micrografias por MO após tratamento de imagem para blenda com 20% de PS, processada em EDR, a 240°C, 2kg/h e 100rpm (a) e com 10% de PS, processada em EDR, a 200°C, 5kg/h e 100rpm (b) [28].

4 OBJETIVO DO TRABALHO PROPOSTO

O objetivo deste trabalho foi avançar no desenvolvimento do *Protótipo I* de um detector baseado em espalhamento de luz de baixo ângulo para acompanhar a morfologia de blendas poliméricas, em tempo real, durante o processo de extrusão, chegando ao chamado *Protótipo II*. Este equipamento, atualmente, inclui *hardware* (matriz tipo fenda com janelas transparentes, fonte de radiação laser, detector com um conjunto de 64 fotocélulas, interface de transferência de dados com multiplexador manual e computador portátil) e *software* (com programa para aquisição, armazenamento, apresentação em tela dos dados).

Uma grande mudança feita em relação ao *Protótipo I* é a substituição da fonte de radiação e construção do suporte para a mesma, além da distinção entre os fenômenos físicos envolvidos neste projeto.

5 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

5.1 Materiais utilizados

O parâmetro mais relevante na escolha dos materiais de pulso em relação ao de fluxo principal (polipropileno) foi a diferença entre os índices de refração dos dois materiais envolvidos uma vez que as teorias de espalhamento/difração de radiação por partículas assumem meios com índices de refração diferentes.

Os materiais utilizados neste projeto em bancada e/ou na extrusora foram:

- Polipropileno homopolímero (PP) – H - 301, Braskem
 - Massa específica = 0,905 g/cm³
 - Índice de refração (23°C) [30] = 1,49
- Poliestireno (PS) – Polystirol 168N, Basf
 - Massa específica = 1,04 g/cm³
 - Índice de refração (23°C) [30] = 1,59
- Poliamida 6 (PA6) – Technyl, Rhodia
 - Massa específica = 1,14 g/cm³
 - Índice de refração (23°C) [30] = 1,54
- Óxido de alumínio (Al₂O₃) – Alcoa
 - Massa específica = 3,99 g/cm³
- Dióxido de titânio na forma rutilo (TiO₂) – Millenium Chemicals
 - Massa específica = 4,25 g/cm³

5.1.1 Materiais utilizados em bancada

Para obter padrões de espalhamento foram utilizados, em bancada, filmes de polipropileno com partículas de óxido de alumínio (0,5 e 2,0 µm) e dióxido de titânio (0,5 e 2,0 µm), com distribuição estreita de tamanhos. A separação de tamanhos de partículas foi feita segundo a Lei de Stokes

(descrito em 5.3.2). Também foram utilizados filmes de PS com fase dispersa de PP nas concentrações de 0,25%, 0,5%, 1%, 5%, 10% e 20%.

5.1.2 Materiais utilizados na extrusora

Nesta etapa dos estudos em regime transiente, o material de fluxo selecionado foi PP. Os traçadores usados foram:

- Extrusão preliminar
 - PP/TiO₂ nas concentrações de 1%, 3%, 5%, 10%, 15% e 20%
 - PS
- Extrusão
 - PP / PS 33%
 - PP / PA 33% (Irganox 1010)
 - PP / Al₂O₃ (2 µm) 1%
 - PP / Al₂O₃ (0,5 µm) 1%
 - PP / TiO₂ (2 µm) 1%
 - PP / TiO₂ (0,5 µm) 1%

5.2 Equipamentos

5.2.1 Extrusora Dupla Rosca

Para o processamento dos materiais utilizou-se uma extrusora dupla rosca modular interpenetrante corrotativa, ZSK – 30 da Werner & Pfleiderer (DEMa – UFSCar). Em todos os ensaios foram mantidas constantes a taxa de alimentação em 2Kg/h; rotação da rosca em 75 rpm e perfil de rosca (2KB45), mostrado na Figura 5.1. Neste perfil é colocado a aproximadamente 28 cm do início da rosca dois elementos de malaxagem e um de passo reverso, com o intuito de garantir a total fusão do material a partir deste ponto. A cerca de 31 cm à frente da barreira do fundido é colocado um conjunto de dois elementos

de malaxagem KB 45/5/28 [17]. O perfil de temperatura foi mantido constante em todas as zonas, variando-se seu valor entre 200°C e 240°C.

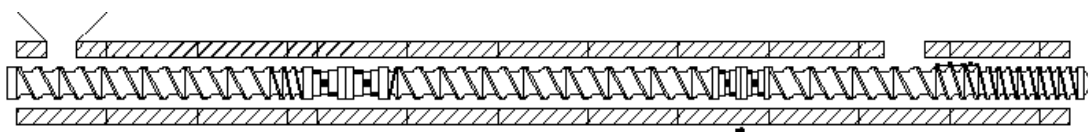


Figura 5.1 Perfil de rosca utilizado [17].

5.2.2 Detector óptico

O equipamento, em desenvolvimento, consiste em um detector constituído de um cone refrigerado, placa detectora com 64 fotocélulas, uma matriz tipo fenda, sistema de refrigeração, fonte de luz laser, LEDs, computador portátil, placa coletora de dados, Figura 5.2. Para a construção de um equipamento é de vital importância o conhecimento de cada componente bem como seu princípio de funcionamento, por isso foi descrito, em Fundamentos Teóricos, brevemente as teorias, ou princípios físicos mais relevantes. Descrevem-se aqui os elementos que constituem o *Protótipo II*.

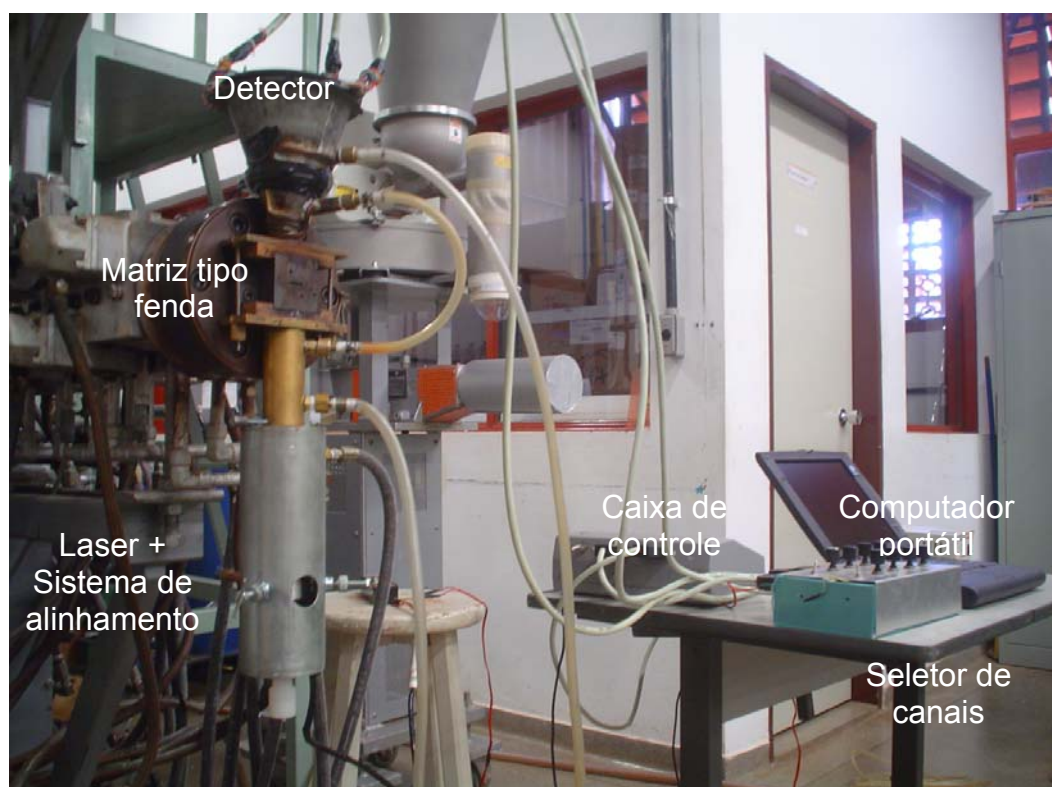


Figura 5.2 Esquema do sistema LALLS de medidas *in-line* acoplado à extrusora.

5.2.2.1 Matriz de Extrusão

A matriz de extrusão utilizada neste estudo, Figura 5.3, é do tipo fenda com janelas (cilindros) de vidro de borossilicato atravessando-a no sentido vertical [29]. Estas janelas são fixadas à matriz por um sistema duplo de travamento e vedadas com Teflon® para evitar o vazamento de material fundido para o exterior. Estas janelas permitem que o feixe de LASER atravesse o fluxo de polímero fundido e o espalhamento é captado pelo detector óptico posicionado no lado oposto.

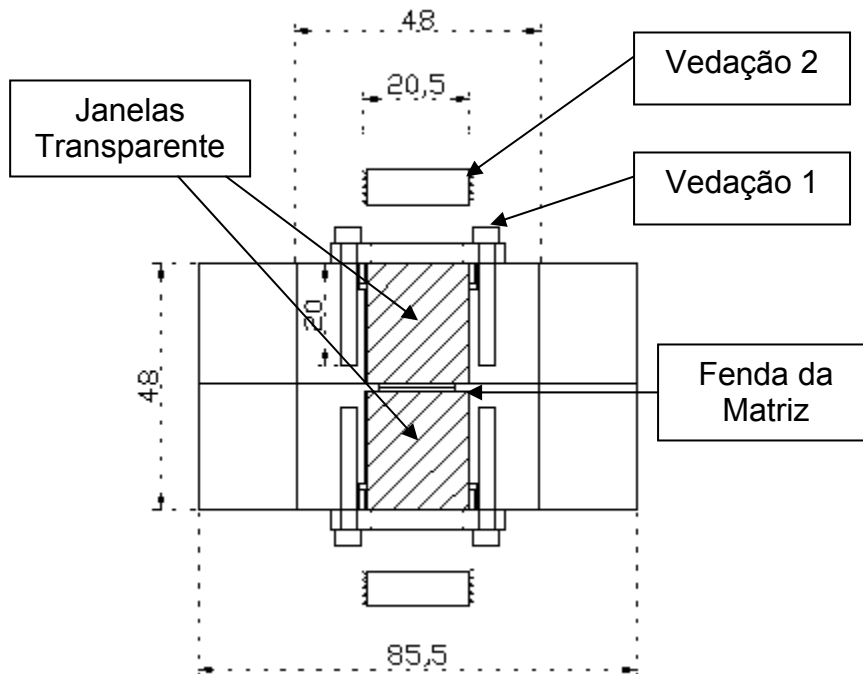


Figura 5.3 Matriz de extrusão tipo fenda mostrando a janela transparente e o sistema duplo de travamento e vedação. Medidas em mm [18].

5.2.2.2 Fonte de luz Laser

A fonte usada no *Protótipo I* era um *laser pointer* vermelho, produzido com um semicondutor sólido de baixa potência ($<7\mu\text{W}$), com comprimento de onda não definido e comportamento instável, conforme espectros mostrados na Figura 5.4. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro triplo Jobin Yvon

T64000 equipado com grades holográficas de 1800 linhas/mm e com um detector do tipo CCD, refrigerado por nitrogênio líquido. Analisando-os podemos ver que o espectro mais abrangente (Figura 5.4), é dominado por uma banda larga com comprimento de onda variando de 610 a 690 nm (vermelho) em que, junto com ela, podem-se notar algumas transições eletrônicas que contribuem significativamente para a emissão do dispositivo. Os espectros chamados de (b) e (c) destacam algumas contribuições para a emissão, que são referentes às transições eletrônicas típicas do GaAs. Nota-se também que o espectro (c) apresenta a mesma banda larga de emissão vermelha que é predominante no espectro (a), porém com sua amplitude muito menor que esse último e comparável com as intensidades das outras contribuições. Isto significa que não se trata de um laser monocromático e estável.

Após realização e análise destes espectros concluiu-se que para continuidade e reprodutibilidade do trabalho seria necessária a substituição do laser *pointer* por uma fonte estável e monocromática.

O *Protótipo II* possui então como fonte um LASER vermelho de hélio / neônio, MELLES GRIOT, modelo 05-LHP-401, com as seguintes especificações: potência nominal entre 0,5 e 1,0 mW (potência real = 57,3 μ W, medido por um Power Meter) e comprimento de onda 632,8 nm. Os espectros deste novo laser são apresentados na Figura 5.5. Em 5.5 (a) apresenta-se um região espectral mais abrangente enquanto que em 5.5 (b) tem-se uma região mais estreita e intensa de medida do laser. Ambos apresentam um pico de intensidade no comprimento de onda 632,8 nm, caracterizando assim um laser com comprimento de onda definido e de boa qualidade.

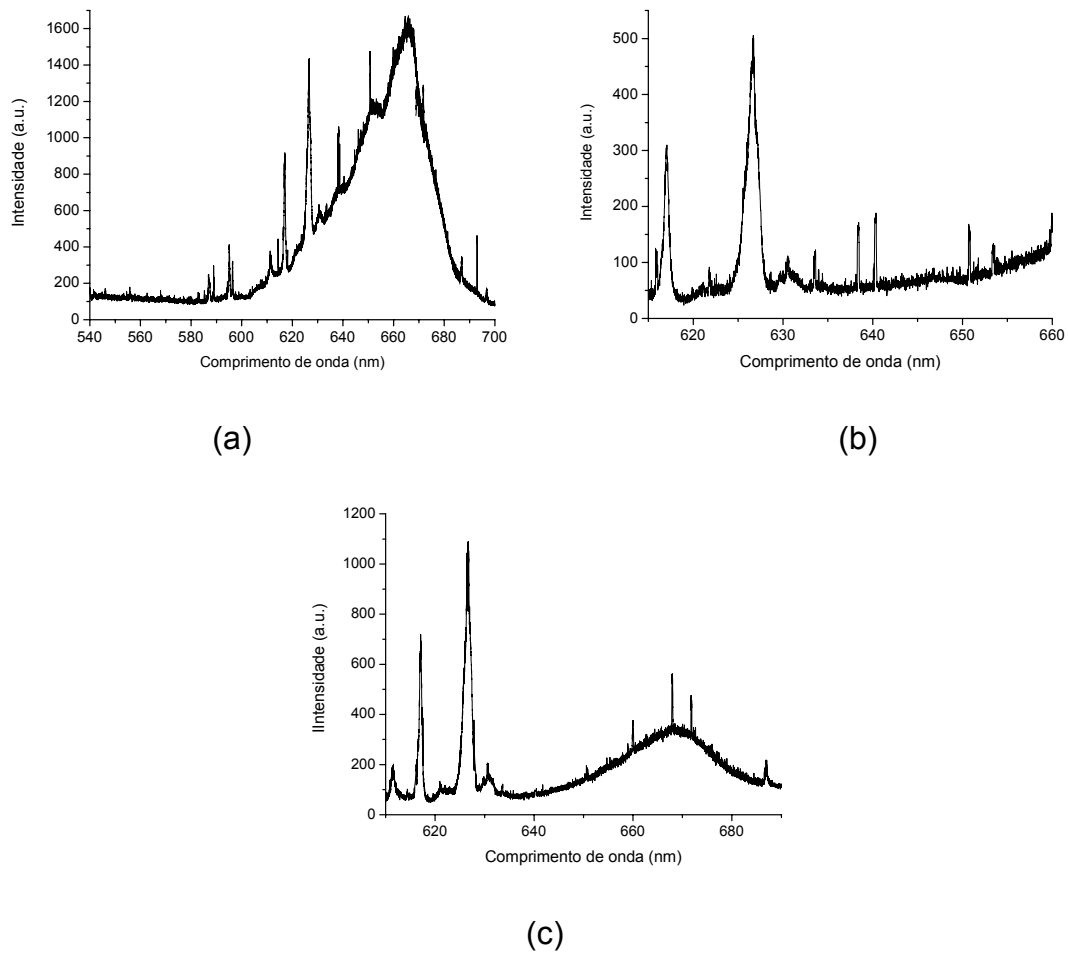


Figura 5.4 Espectros do laser pointer - Protótipo I. Em (a) é apresentado um espectro mais amplo do laser. Em (b) e (c) são apresentados espectros de regiões mais restritas mostrando que há respostas em vários comprimentos de onda e não apresenta reprodutibilidade, evidenciando que não se trata de um laser estável e monocromático.

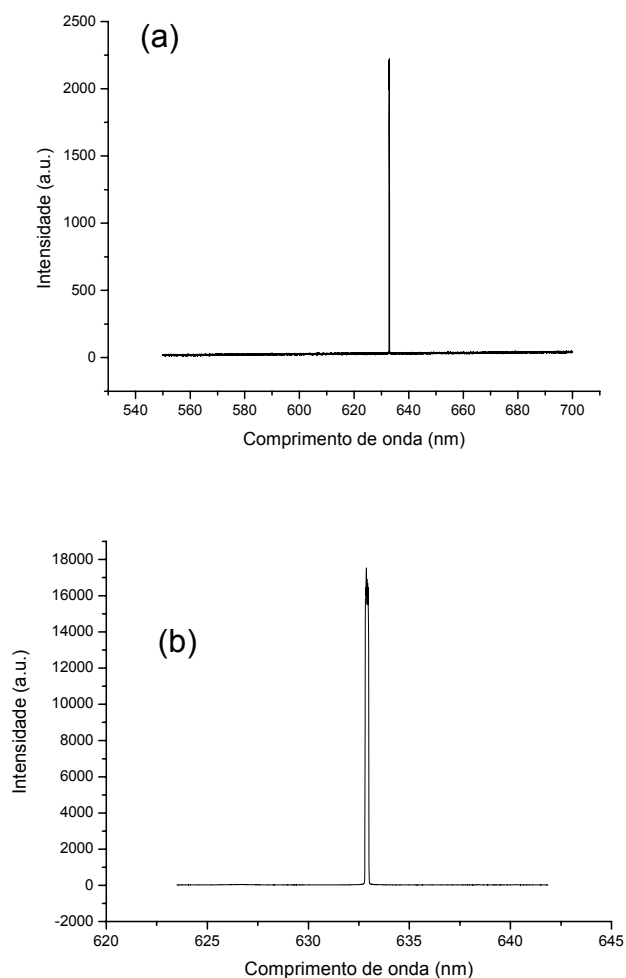


Figura 5.5: Espectros do laser - Protótipo II. Em (a) apresenta-se um região espectral mais abrangente enquanto que em (b) tem-se uma região mais estreita e intensa de medida do laser.

Este laser por sua vez possui dimensões bem maiores que o utilizado anteriormente, por isso foi necessário projetar e construir um novo sistema de suporte e alinhamento para esta fonte ser acoplada ao sistema.

5.2.2.3 Sistema de suporte e alinhamento do Laser

Este projeto foi desenvolvido com bastante cautela a fim de solucionar problemas apresentados no sistema de alinhamento do laser antigo. Porém devido às dimensões e massa do novo laser serem bastante superiores, teve-

se que ter cuidados com a fixação laser/suporte/matriz e refrigeração. O suporte foi construído em latão devido ao menor custo e principalmente a facilidade de se trabalhar (tornear) este material. Todas as partes que o compõem receberam banho de zinco para evitar problemas com ferrugem. Com o objetivo de se obter um suporte o mais leve possível optou-se por paredes finas. O sistema de alinhamento do laser é feito por três pontos dispostos 120° um do outro, sendo um pino mola que pressiona constantemente a parede do laser contra os outros dois que são parafusos de passo reduzido de modo que possa fazer um “ajuste fino” no alinhamento do laser. O pescoço do suporte é mais longo que o anterior de modo a dar maior sustentabilidade. No inferior deste pescoço há um rebaixo onde é “encaixado” um parafuso com ponta, que faz a fixação do suporte ao sistema. Para não comprometer a superfície do corpo do laser foi feito um anel minimamente ajustado de forma que os “pinos alinhadores” não marquem ou perfurem o corpo do laser. Para auxiliar no alinhamento, refrigerar e diminuir a massa do suporte, foram feitos dois furos nas laterais. As dimensões do suporte são consideravelmente maiores que o corpo do laser para facilitar a refrigeração e mobilidade do laser. Um parafuso de nylon foi usinado e colocado na parte inferior do sistema para travar o posicionamento do laser dentro do suporte, impossibilitando sua movimentação após o alinhamento. As dimensões estão na Figura 5.6 (a) e em Figura 5.6 (b) vemos detalhes dele já construído e laser novo em comparação com a fonte e suporte antigos.

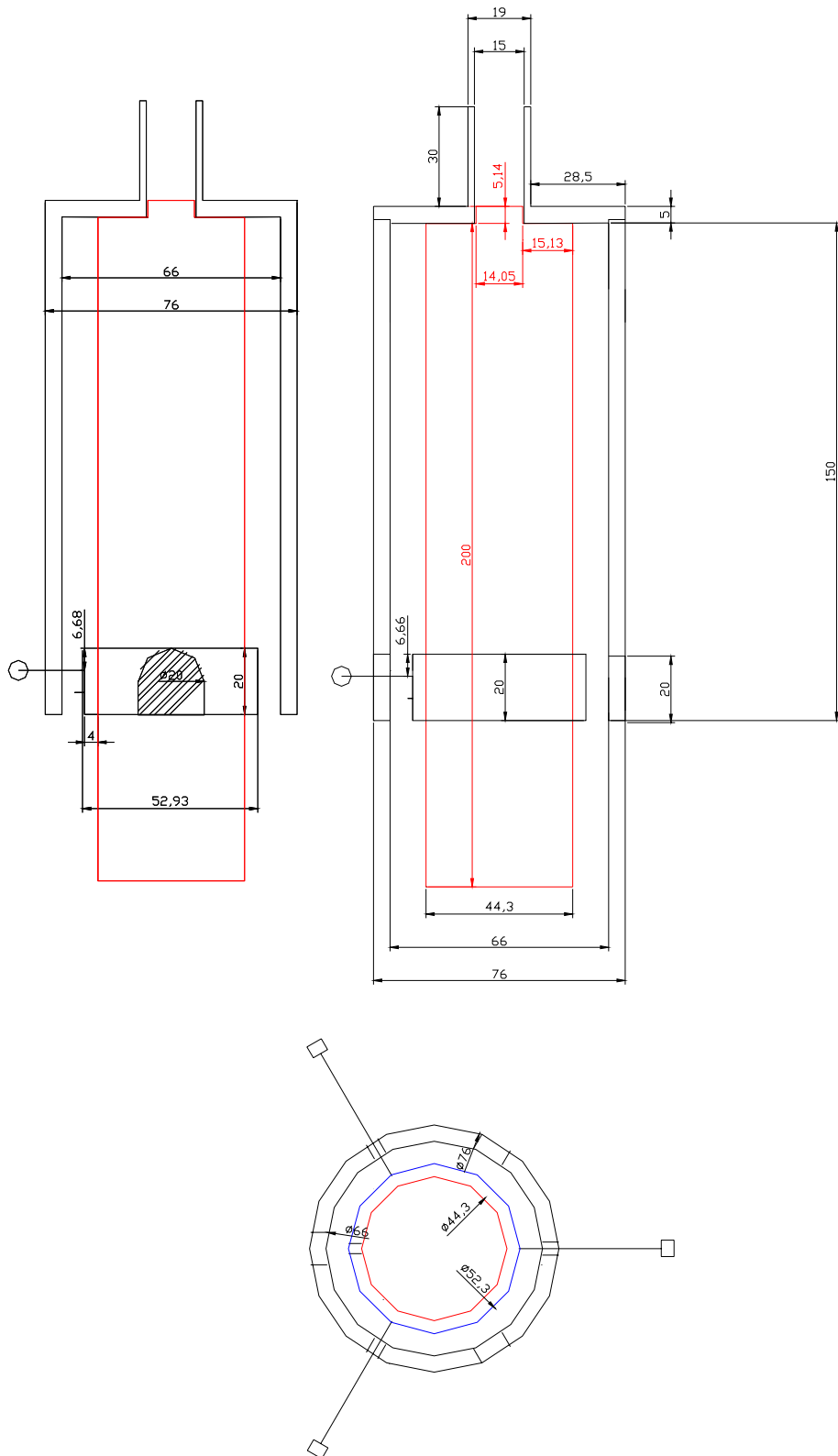


Figura 5.6 (a) Desenho e cotas do suporte para fixação e alinhamento (desenhado em preto) da fonte de LASER (vermelho).

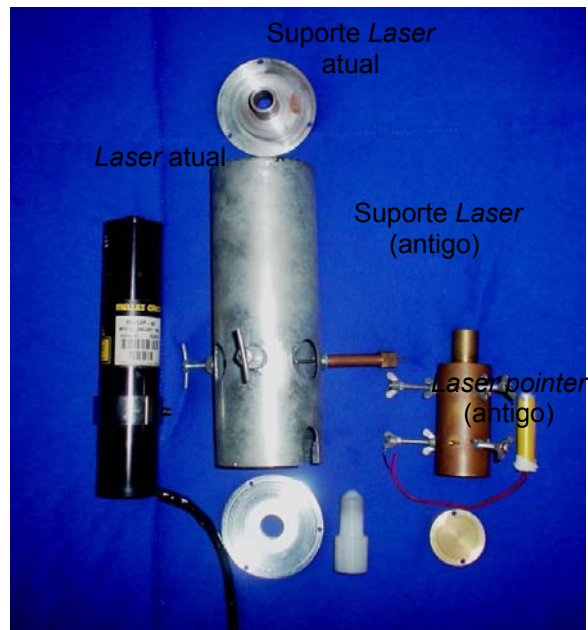
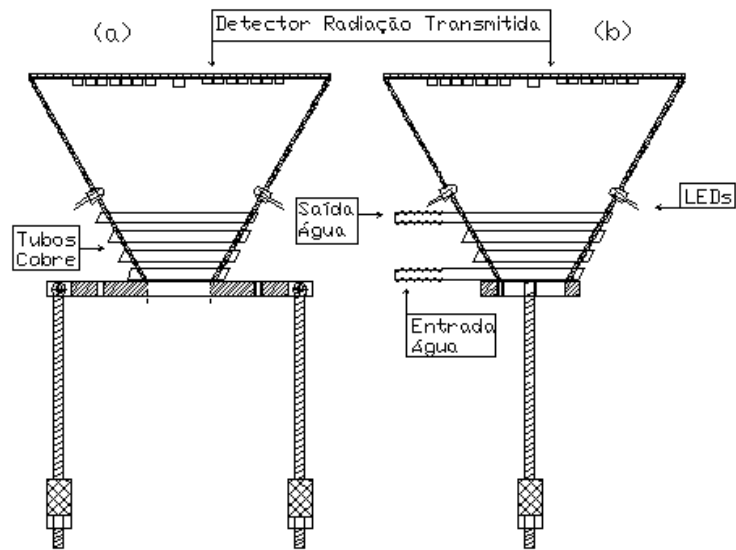


Figura 5.6 (b) Foto do laser atual e seu suporte já construído em comparação com o sistema antigo.

5.2.2.4 Cone Refrigerado

Para evitar a interferência da luminosidade do meio externo no feixe espalhado pelo fluxo polimérico, este está protegido por um cone metálico refrigerado com ângulo aproximado de 30° . O diâmetro menor é voltado para a matriz e o diâmetro maior para (suporta) o detector. Seu interior é de cor preta fosca, a fim de minimizar a reflexão da luz em seu interior. A refrigeração é constituída por um tubo de cobre soldado ao cone por onde circula água corrente. Este sistema de refrigeração é para evitar a degradação térmica dos vários componentes eletrônicos fixados ao cone, já que o sistema é submetido a temperaturas de extrusão, na ordem de 240°C e os elementos eletrônicos não suportam temperaturas acima de 60°C . Na parede deste cone foram introduzidos quatro LEDs vermelhos, com comprimento de onda similar ao da fonte de luz laser e intensidade variável e controlada, que em princípio permitiria a calibração individual de cada uma das 64 fotocélulas que constituem o sistema de detecção (Figura 5.7(a) e Figura 5.7 (b)).



(c)

Figura 5.7 Desenho e foto do conjunto de detecção constituído por um cone metálico refrigerado (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral; (c) foto do cone.

De um lado do cone está fixado o detector com as fotocélulas através de um disco de aço (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), o outro lado é fixado à matriz tipo fenda por uma placa isolante térmica de Celeron (produto comercial feito de folhas de papel Kraft embebidas em resina fenólica curada) deslocada $\frac{3}{4}$ da largura, ou seja, deslocada 3 mm para um dos lados, a fim de evitar que o feixe luminoso passe no centro do extrudado, região esta que em se tratando de uma extrusora dupla-rosca apresenta interface entre os dois fluxos de material fundido (ver Figura 5.8).

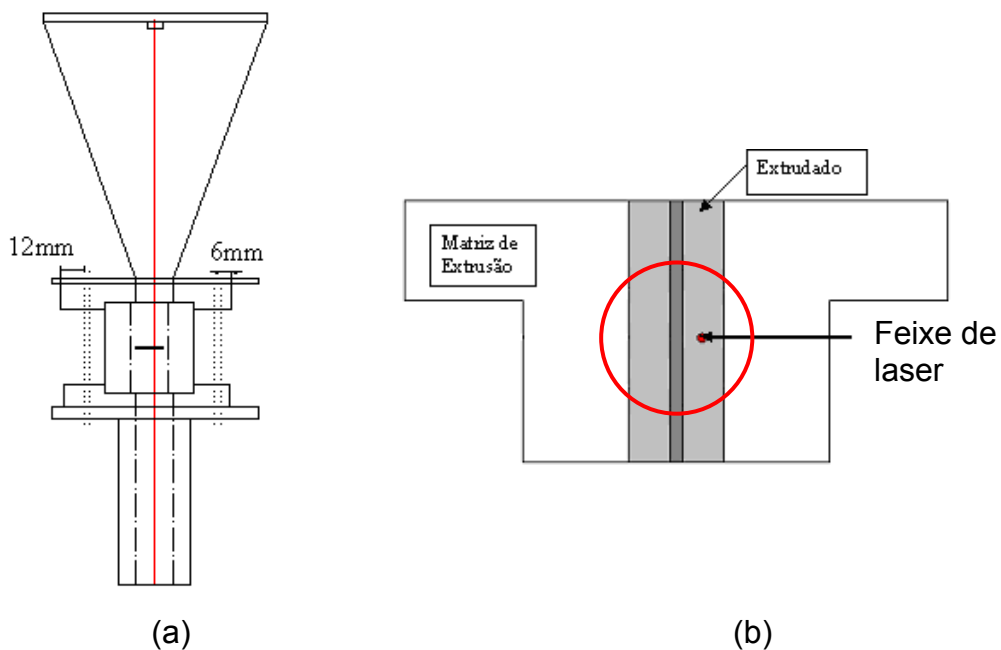


Figura 5.8 (a) Esquema do sistema de detecção LALLS com o feixe fora do centro do extrudado – deslocado a 3/4. (b) Outra forma de apresentação do posicionamento do feixe de luz LASER em relação ao extrudado [18].

No esquema apresentado na Figura 5.8 (b) está representado um esboço de como o fluxo polimérico sai da matriz de uma extrusora dupla rosca, ao menos, quando utilizada em condições amenas de processamento, 2kg/h e 75 rpm, como no caso deste trabalho. Isto é claramente avistado quando há a passagem de um pulso, alterando a coloração do fundido que passa pela matriz. No encontro dos fluxos de polímeros fundidos transportados por cada uma das roscas, pelos elementos de condução próximos à matriz, há uma região de interface onde há faixas de fluxo diferenciadas em relação a homogeneização da mistura. Para melhor compreensão a Figura 5.9 apresenta um esquema do posicionamento do detector óptico na extrusora.

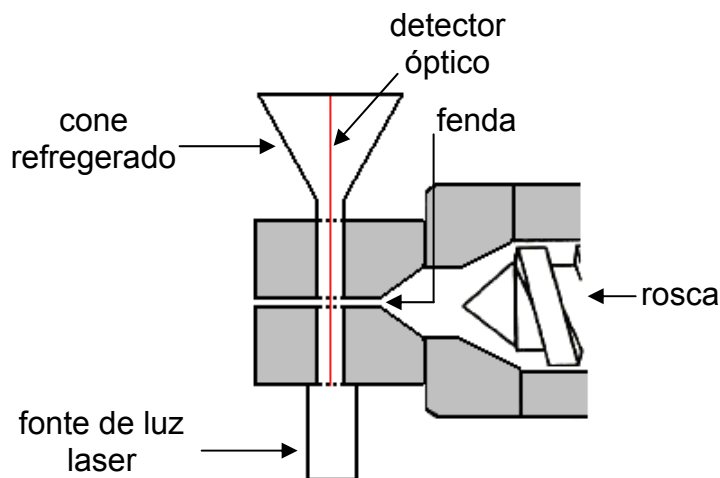


Figura 5.9 Vista lateral do sistema, mostrando o final da rosca e o detector óptico.

5.2.2.5 Placa Detectora de Radiação Espalhada / Difrataada

A placa detectora é composta por 64 fotocélulas, do tipo LDR. As fotocélulas são dispostas em nove raios com sete LDRs e mais uma no centro. A fotocélula central tem a função de determinar a distribuição do tempo de residência e alinhar o laser, as outras de captar a radiação espalhada ou difratada após atravessar o polímero.

A fotocélula central se não for protegida recebe toda a radiação emitida pelo feixe de laser que é muito intenso. Para tanto ela é recoberta com dois discos velados, de filme fotográfico, cuja função é diminuir a intensidade luminosa que atinge a fotocélula, evitando a redução de sua vida útil. Esta fotocélula ainda é coberta por uma folha metálica com um pequeno orifício central, da ordem de 0,5 mm de diâmetro (*pinhole*), cuja função é permitir a centralização do feixe luminoso de LASER. A folha metálica é recoberta com uma camada de plastilina preta evitando o espalhamento de LASER por reflexão. As fotocélulas estão fixadas formando raios, defasados de $33,75^\circ$ um do outro. O desenho do detector é mostrado na Figura 5.10.

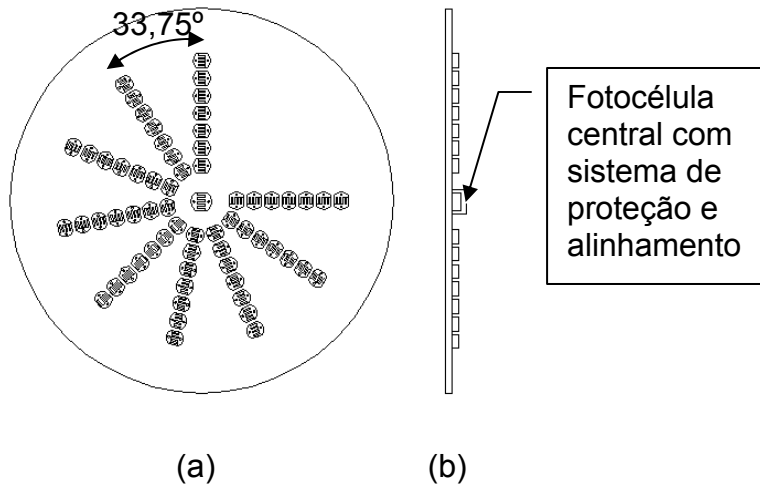


Figura 5.10 (a) Detector de radiação espalhada, composto por 64 fotocélulas dispostas de forma raiada com ângulo de $33,75^\circ$ entre cada raio e uma LDR central para alinhamento do LASER; (b) Vista lateral do detector, ressaltando a cobertura da fotocélula central [18].

A literatura relata que o princípio de espalhamento de luz de baixo ângulo considera espalhamento de até 15° [3 e 7]. Como a proposta do projeto é construir um detector de espalhamento de luz de baixo ângulo, foi feito o cálculo trigonométrico do ângulo que cada fotocélula de um determinado raio em relação ao centro óptico do laser, Figura 5.11. Verificou-se que os ângulos são os seguintes: $a = 3.68^\circ$, $b = 5.77^\circ$, $c = 7.67^\circ$, $d = 9.56^\circ$, $e = 11.42^\circ$, $f = 13.26^\circ$, $g = 15.07^\circ$, então toda radiação detectada por este sistema é referente a espalhamento de luz de baixo ângulo.

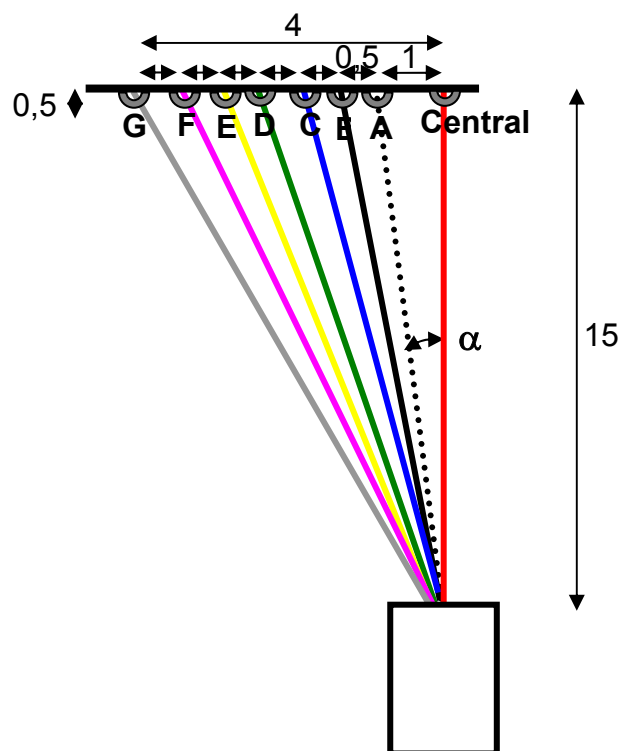


Figura 5.11 Ângulo que cada fotocélula de um determinado raio forma com o centro óptico do laser. As dimensões são dadas em cm.

5.2.2.6 Caixa de medida da Voltagem

Nesta caixa ficam armazenados os circuitos eletrônicos do sistema. Ela faz a conexão indiretamente entre as fotocélulas e a placa coletora de dados. Neste circuito, a variação de resistência resulta em variação na voltagem de saída, que é coletada pelos canais da placa coletora de dados, convertida de analógico para digital, e enviada ao computador para ser armazenada.

A caixa é eletrostaticamente blindada para diminuir o ruído no sistema e possui oito circuitos como este um para cada canal de leitura disponibilizado pela placa coletora de dados.

5.2.2.7 Seletores de canais

Este sistema foi adequado ao protótipo para permitir a leitura simultânea de 8 fotocélulas. Isso foi necessário, pois o número de canais disponibilizado pela placa coletora de dados é apenas 8, número bastante inferior que o total de FCs (64). Este sistema é acondicionado em uma caixa (Figura 5.12) que possui sete seletores de canais que são mudados manualmente, cada um deles selecionando uma fotocélula do sistema. Para a identificação de cada fotocélula desenvolveu-se a codificação apresentada na Figura 5.13. Os números (1-9) representam cada raio e as letras (A-G) a posição da fotocélula em um determinado raio. O seletor "A" possui uma posição a mais que permite selecionar a fotocélula central para medida de distribuição de tempo de residência, porém quando se faz estas medidas não é possível registrar as informações da fotocélula A posicionada a um ângulo de $3,68^\circ$.

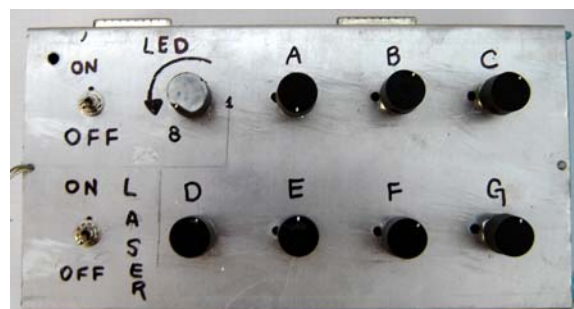


Figura 5.12 Seletor de canais.

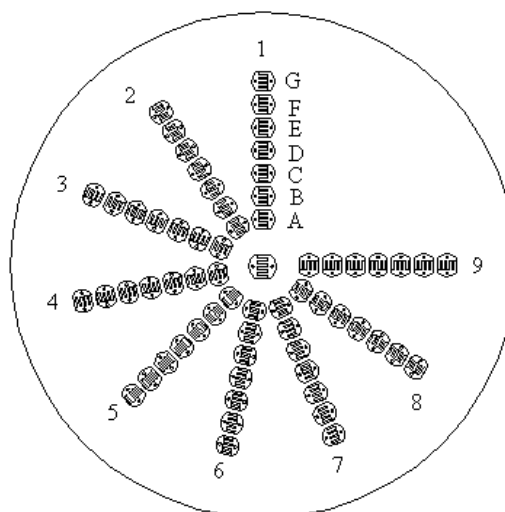


Figura 5.13 Diagrama da disposição radial das fotocélulas no detector e sua nomeação através das letras (A – G) e dos raios (1 – 9) [18].

O sistema possui um oitavo seletor de canais que a partir de suas nove posições é possível mudar de forma discreta a voltagem que alimenta os LEDs vermelhos alterando de forma controlada a intensidade luminosa emitida por eles. Esta variação controlada se dá por causa da adição de 9 resistências de 5 k Ω em série apresentando resistência de 10 a 50 k Ω para a mudança da voltagem.

5.2.2.8 Placa Coletora de Dados

Para coletar a voltagem de cada fotocélula e transformá-la de um sinal analógico em digital, utiliza-se uma interface externa KIT 118 12BIT da Quality Kits, que coleta, transforma e o envia para o computador através da saída da impressora. Esta interface possui apenas 8 canais, exigindo oito medidas nas mesmas condições para quantificar as 64 fotocélulas do detector. Isto dificulta o ensaio quando a medida é feita no estado transiente (a segunda fase é adicionada na forma de um pulso), pois, deve-se repetir o ensaio por 9 vezes medindo-se a cada vez as 7 fotocélulas de um só raio.

5.2.2.9 Computador Portátil

Para facilidade da operação de coleta e apresentação visual dos dados, é usado um computador portátil, trabalhando com um *software* especialmente desenvolvido.

5.2.2.10 Software

Um *software* foi desenvolvido, por Amadeu Ito, em linguagem de programação DELPHI 5.0, para a coleta, elaboração dos cálculos, armazenamento dos dados e apresentação gráfica da intensidade de espalhamento luminoso produzido pelo fluxo fundido em tempo real. O *software* apresenta modo coleta, flexibilidade de salvamento dos dados e botões para início e término do programa.

No momento o *software* se encontra ainda em um estágio inicial de operação, não permitindo, por exemplo, uma calibração automatizada, devido à limitação do computador portátil disponível.

5.3 Métodos

5.3.1 Armazenamento das fotocélulas

O primeiro passo adotado foi deixar as fotocélulas expostas durante 24 horas a intensidade máxima dos LEDs (10Ω), portanto radiação monocromática. Então se iniciou as medidas de respostas da maior (10Ω) para a menor (50Ω) intensidade luminosa dos LEDs. Em seguida as fotocélulas foram deixadas na ausência de luz durante 12 horas e efetuaram-se as medidas de cada um dos raios aumentando a intensidade dos LEDs gradativamente. E por fim as LDRs foram submetidas à radiação policromática (luminária) durante 24 horas e registrou-se o comportamento. O tempo de

estabilização para cada intensidade luminosa adotado foi de 2 min e tempo de coleta de 30s em média, para todas as medidas. Estes resultados foram comparados para otimizar o desempenho das fotocélulas.

5.3.2 Homogeneidade da iluminação dos LEDs

Para um sistema de ajuste eficiente de resposta das fotocélulas é necessário que todas elas, independente da posição que ocupem na placa detectora, recebam exatamente a mesma intensidade de radiação, ou seja, as fotocélulas posicionadas na região mais central da placa têm que receber a mesma intensidade luminosa que as localizadas em posições mais externas. Desta forma a intensidade de luz incidente é uma constante e a variável é a resposta de cada fotocélula ao estímulo luminoso. Isto é necessário no caso de comparação de resposta entre as fotocélulas, uma vez que a resposta de cada uma das 64 fotocélulas é diferente, já que se optou pelo uso de um produto comercial. Com esta calibração deseja-se ajustar matematicamente a resposta de cada fotocélula de tal forma que todas as respostas tenham a mesma intensidade da linha base, permitindo que sejam comparadas em um mesmo gráfico.

Os 4 LEDs são fixados na parede do cone refrigerado (item 4.2.2.4). Para averiguar se a iluminação proporcionada por eles é homogênea em toda placa detectora, fixou-se um determinado raio e mantiveram-se os LEDs ligados a uma intensidade constante. Coletou-se a resposta destas LDRs em 3 posições diferentes girando-se a placa detectora de 0, 45 e 90 graus.

5.3.3 Método de separação dos particulados cerâmicos [17]

Para avaliação do comportamento de difração da luz em sistemas com tamanho de partículas conhecido, utilizaram-se dois materiais cerâmicos: óxido de alumínio (alumina; Al_2O_3) e dióxido de titânio (titânia; TiO_2). Estes materiais apresentavam uma distribuição de tamanho de partículas larga. Com o intuito de trabalhar com distribuição estreita realizou-se a separação das faixas de

tamanho de 2,0 e 0,5 μm , segundo o método elaborado por Pinheiro [17], baseado na Lei de Stokes.

Para obter materiais com a distribuição de tamanho de partículas desejado, preparou-se dispersões de Al_2O_3 e TiO_2 , misturando-os com água destilada e defloculante (poliacrilato de amônia). As dispersões foram desaglomeradas em um equipamento de ultrassom, por 5 minutos.

A obtenção das partículas com tamanho de 2,0 μm foi feita por sedimentação gravimétrica e dessa forma o cálculo do tempo de qualquer tamanho de partícula pôde ser feito pela lei de Stokes, conforme a Equação 22

$$t = \frac{18 \cdot \mu_0 \cdot L}{(\rho - \rho_0) \cdot D^2 \cdot g} \quad (22)$$

onde μ_0 é a viscosidade do meio dispersor, ρ e ρ_0 são as densidades da partícula e do meio dispersor, respectivamente, L é a distância de sedimentação, D é o tamanho de partícula e g é a aceleração da gravidade.

Deixou-se a suspensão dentro de um béquer e sob uma bancada de forma a promover a sedimentação das partículas desejadas. Uma mangueira foi fixada a 20 mm do fundo e na parede interna do béquer, a qual funcionou como um sifão para retirada de parte da suspensão. Iniciou-se pelo corte da fração mais grossa, onde se calculou o tempo para sedimentação da fração mais grosseira e após este tempo, retirou-se a suspensão do béquer que estava acima do sifão, de forma que a parte restante no béquer contendo a fração mais grosseira foi descartada. A solução restante foi colocada novamente no béquer e o tempo para sedimentação de partículas finas foi calculado. Após este tempo fez-se novamente o processo de sifonagem. Desta vez, a porção retirada continha somente as partículas mais finas e foi descartado, restando no fundo do béquer a fração de tamanho de partícula desejada.

A obtenção de partículas com tamanho de 0,5 μm não pôde ser feita por sedimentação gravimétrica devido ao longo tempo necessário para a sedimentação das frações. Além disso, um tempo de sedimentação muito longo leva a um desvio da predição feita pela lei de Stokes devido ao movimento Browniano de partículas pequenas, decorrente do impacto destas

com moléculas do líquido. A separação das partículas desta faixa foi feita através de sedimentação centrífuga, onde as suspensões foram colocadas em um recipiente que foi levado para uma centrífuga, para reduzir o tempo de sedimentação. Neste caso, o tempo de sedimentação é calculado pela Equação 23

$$t = \frac{18 \cdot \mu_0 \cdot \ln(X_2 / X_1)}{(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot D^2} \quad (23)$$

onde X_1 e X_2 são as distâncias entre o centro de rotação e os planos de sedimentação e o plano correspondente à superfície do líquido em contato com a atmosfera, respectivamente, e ω é a velocidade angular da centrífuga.

O procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente para sedimentação gravimétrica. O tempo para sedimentação da fração grosseira foi calculado e após a separação na centrífuga a fração contida no fundo do recipiente foi descartada por possuir partículas mais grossas do que a faixa desejada. O restante foi novamente colocado no recipiente, centrifugado até um tempo necessário para sedimentação das frações finas, e o sobrenadante (fração de finos) recolhendo-se o material contido no fundo do recipiente.

As soluções que continham as partículas de tamanho desejado foram leofilizadas para obter uma maior homogeneidade.

5.3.4 Método para ajuste do sistema em bancada

Para ajuste de respostas das fotocélulas com a intensidade do laser primeiramente fizeram-se filmes de poliestireno em solução com partículas cerâmicas de TiO_2 e Al_2O_3 . Foram utilizados para cada uma das cerâmicas partículas de 2,0 μm e 0,5 μm de diâmetro, em média. Para a confecção destes filmes manteve-se a massa de PS fixa em 1,5g. Este material foi dissolvido em 10 ml de clorofórmio, por 4 horas e então cada um dos pós cerâmicos foi misturada à solução. Em seguida o solvente foi evaporado. As concentrações feitas foram de 5%, 10%, 15% e 20%. Estes filmes apresentaram problema na homogeneidade da distribuição das partículas. Havia regiões que

apresentavam maior concentração de particulado cerâmico que em outras, o que impediu a utilização destes filmes para tal fim.

Como se julgava necessária a utilização de padrões de espalhamento para ajuste do equipamento, foram feitas em um equipamento DRAIS, modelo MH 250H (DEMa / UFSCar), misturas de Polipropileno e TiO_2 , sem controle de distribuição de tamanho de partícula, nas concentrações de 0,1%, 0,3%, 0,5% e 1% em peso. Também foram feitas misturas de 20%, 5% e 1% de Poliestireno (matriz) com fase dispersa de Polipropileno no reômetro de torque, HAAKE, nas seguintes condições: temperatura 180°C , rotação 75rpm durante 8 minutos. Destas misturas foram obtidos filmes de espessura controlada com 100, 200 e 300 μm , através de termoprensagem. Porém estes filmes mostraram-se ainda muito concentrados e novas misturas de 0,5% e 0,25%, em peso, foram feitas nas mesmas condições anteriores ($180^\circ\text{C}/75\text{rpm}/8\text{min}$), obtendo os filmes padrões.

Com a substituição da fonte por um laser mais intenso os LEDs não atingiam mais a faixa de intensidade de espalhamento do laser, por isso o sistema de calibração de respostas das fotocélulas ficou comprometido. Como o laser emitia uma intensidade muito superior à dos LEDs a intensidade de respostas das fotocélulas saturava, chegando a valores próximos de 4000 mV (linha de base) o que poderia comprometer a captação de resultados com o pulso. Dois caminhos poderiam ser seguidos: diminuir a intensidade de emissão do laser ou a sensibilidade das fotocélulas. Optou-se por diminuir a sensibilidade das fotocélulas, uma vez que era um caminho mais simples de ser executado, consciente de que esta atitude pode ter acarretado um desvio nos resultados medidos. A sensibilidade das fotocélulas foi reduzida cobrindo-as individualmente com filme velado e/ou celofane azul.

Para desenvolver esta etapa de recobrimento, o cabeçote de extrusão, matriz, laser e detector, foram montados sobre a bancada. Os filmes padrões, de espessura controlada, foram cortados nas dimensões da matriz. Eles foram introduzidos na matriz e detectados sua resposta de acordo com a concentração de fase dispersa, proporcionada pela concentração da mistura e espessura do filme. Desta maneira fez-se a avaliação da resposta de

intensidade, para saber quais fotocélulas deveriam ser recobertas e quantos filmes seriam colocados nela. Nesta etapa de recobrimento das FCs tentou-se homogeneizar a resposta das fotocélulas, ou seja, fazer com que elas respondessem o mais próximo possível uma da outra, via hardware, contudo não conseguiu-se atingir exatamente a mesma sensibilidade de resposta para todas as FCs.

5.3.5 Traçadores para estudo preliminar

Para uma análise prévia do sistema na extrusora foram preparadas misturas de PP com TiO_2 no equipamento DRAIS com o objetivo de utilizar este material como traçador durante a extrusão. Foram feitos masters de 1%, 3%, 5%, 10%, 15% e 20%, em peso. Este TiO_2 não apresenta controle de tamanho de partículas. Estas misturas também foram termoprensadas e picotadas para granulação. Nesta extrusão prévia também foram utilizados pulsos de PS (*pellets*). A massa do pulso foi mantida constante em 5g, para todas as medidas.

5.3.6 Traçadores para extrusão *in-line*

Como se trata do desenvolvimento de um equipamento contamos com muitas variáveis no sistema e muito poucas constantes. A fim de minimizar estas incógnitas resolvemos utilizar *masters* para pulsos tanto de partículas cerâmicas como de PS e PA6.

Os separados cerâmicos Al_2O_3 (0,5 e $2\mu\text{m}$) e TiO_2 (0,5 e $2\mu\text{m}$), bem como o poliestireno e poliamida 6, que foram utilizados para pulsos foram misturados no Haake, sempre nas mesmas condições de mistura: $T = 200^\circ\text{C}$, 75rpm, durante 10 minutos. Estas misturas foram termoprensadas e pelletizadas (cortadas). A massa do pulso foi mantida constante (3,0 g) para todas as medidas, variando a quantidade do traçador de interesse e completando a massa do pulso com o PP de fluxo.

5.3.7 Seleção do parâmetro variável durante a extrusão

A análise da influência da temperatura na razão de viscosidade entre os polímeros de fluxo e pulso, foi feita através da reometria de torque (HAAKE). Os polímeros foram processados a diferentes temperaturas (180, 220 e 240°C), com rotação variando de 50 a 150 rpm durante 10 minutos.

5.3.8 Posição da placa detectora no sistema

Durante este estudo pretendia-se fazer medidas com todas as concentrações de pulsos na direção do fluxo polimérico e perpendicular a ele. Porém com a furação original da placa detectora os raios não se posicionavam perfeitamente nestas posições (Figura 5.14 a). Por isso foi necessário alterar estas furações de modo que atualmente o raio 1 posiciona-se na direção do fluxo da matriz (MD – *machine direction*) e o raio 9 está posicionado a 90° do mesmo (TD – *transverse direction*), Figura 5.14 b.

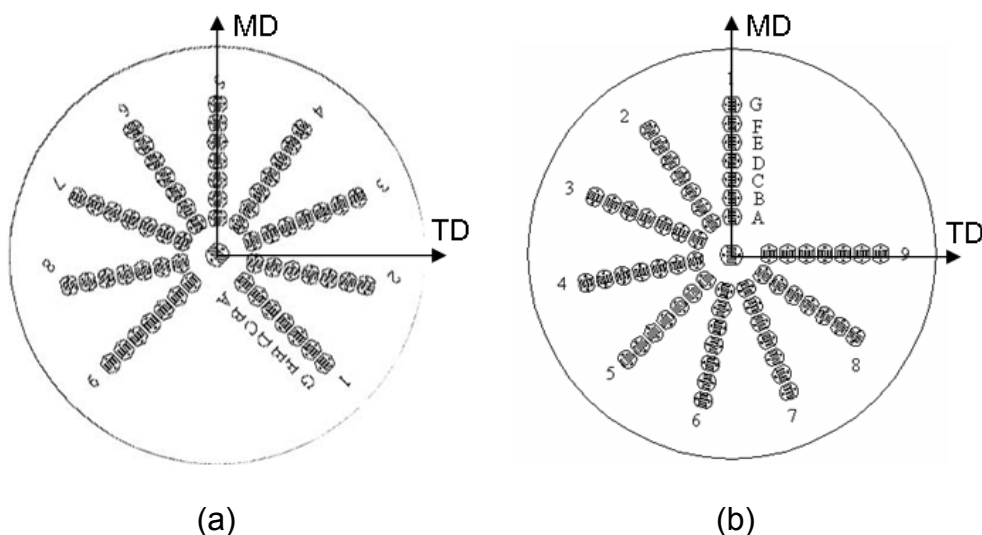


Figura 5.14 Posição da placa detectora, (a) *Protótipo I*; (b) *Protótipo II*

5.3.9 Centralização do laser

Como se tratava de um equipamento em desenvolvimento com o qual se trabalha tanto em bancada como na extrusora, o transporte, montagem,

desmontagem e ajustes eram constantemente feitos. Por isso foi necessário seguir uma metodologia de alinhamento do laser para garantir a uniformidade de radiação incidente em todas as medidas e assim a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Esta metodologia consiste em fazer com que o feixe do laser incida paralelamente às superfícies das janelas de vidro atingindo o *pinhole* da fotocélula central. Primeiramente faz-se um ajuste mais grosseiro, através dos “pinos alinhadores”, acompanhando a olho nu o feixe do laser através de um orifício no cone refrigerado. Quando visualmente o laser parece estar incidindo exatamente no local desejado este orifício é fechado com fita isolante e o ajuste passa para uma segunda etapa, mais precisa. Nesta, a finalização do alinhamento era feita através do *software*. Através de movimentações mínimas no sistema de alinhamento do laser acompanhava-se a resposta da fotocélula central no programa, buscando a intensidade máxima de resposta. Atingido um valor máximo o laser era considerado alinhado, então este era travado ao suporte com o aperto do parafuso de nylon.

5.3.10 Extrusão em estado transiente

Para medidas em modo transiente, o polímero de fluxo (PP) foi alimentado continuamente obtendo-se um estado estacionário. A fase dispersa foi adicionada na forma de um pulso único na alimentação da extrusora e carregada pelo fluxo fundido. A morfologia das dispersões, desenvolvida durante a passagem pela extrusora, é afetada pelas condições de processo, neste caso, variação de temperatura, e espera-se ser percebida pelo sistema de detecção LLALS.

A adição do pulso na extrusora foi feita através de um tubo auxiliar. Este possui um fundo removível que tem a função de conter os grãos do material de pulso, permitindo sua adição através da remoção do fundo. Para realizar as medidas *in-line* no regime transiente, inicialmente o material de pulso era colocado no tubo com o fundo em posição. Então, simultaneamente, removia-se o fundo e iniciava-se a coleta de dados com uso do *software*.

A coleta de amostras na saída da extrusora foi feita seguindo a curva de distribuição de tempos de residência DTR. Elas foram colhidas sempre no tempo de máxima intensidade da curva e em seguida resfriadas em água a 0°C, para congelar a morfologia do material.

5.3.11 Caracterização *off-line* – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras coletadas durante a extrusão foram separadas para que se fizesse a verificação da morfologia de fases através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram cortadas no formato de bastonetes e criofraturadas, sempre respeitando a direção do fluxo na extrusora. Para isto, as mesmas foram imersas em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 minutos e depois foram seguradas em cada uma das pontas por um par de alicates e flexionadas até a fratura. As pontas dos alicates foram também imersos no nitrogênio líquido para tê-los na mesma temperatura da amostra.

As amostras foram colocadas em discos de polipropileno com furos para acondicionar das amostras. Estes discos foram cobertos por um filme furado também de polipropileno e preso ao disco por parafusos de aço inoxidável.

Dois destes conjuntos foram colocados em béquer com solvente, sob agitação e deixou-se por aproximadamente 12 horas para extrair a fase dispersa. A poliamida 6 foi extraída com ácido fórmico enquanto que o clorofórmio foi utilizado para extrair o poliestireno. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do porta-amostras, lavadas com água destilada e colocadas em um porta-amostra de alumínio. A superfície das amostras e uma das superfícies laterais foram recobertas com tinta de prata. Depois de seca esta tinta, a superfície criofraturada das amostras foi recoberta com uma camada de ouro, depositado por evaporação por diferença de potencial (*sputtering*) por 15 minutos.

O porta-amostra foi posto na câmara de análise de um MEV Phillips XL-30, com filamento FEG, utilizando para isso as seguintes condições de análise: diâmetro do feixe (*spot size*), 3,0 mm; tensão no filamento, 10,0 kV ou 7,5 kV.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descrevem-se, nesta seção, as etapas seguidas para se chegar ao *Protótipo II*. Isto é feito de forma cronológica, mostrando desta forma motivos e conseqüências das modificações realizadas a partir do *Protótipo I*. Os resultados obtidos em cada etapa são mostrados, discutidos e comparados com a literatura sempre que possível.

6.1 Estudos em bancada

A primeira medida para se chegar ao *Protótipo II* foi verificar a melhor forma de armazenamento das 64 fotocélulas no sentido de buscar melhor desempenho com respostas mais intensas e homogêneas possíveis. Procedeu-se conforme descrito no item 5.3.1. Os resultados obtidos foram comparados, onde se observou que, em média, quando expostas à radiação monocromática decrescente as fotocélulas respondem de maneira mais rápida e mais intensa, ou seja, esta seria a melhor forma de desempenho de resposta, quando expostas por um tempo a radiação monocromática mais intensa e para intensidades de radiação menor o tempo de resposta das fotocélulas é menor, otimizando assim a coleta de dados. Porém como se trata de um sistema que é utilizado tanto em bancada quanto na extrusora concluiu-se que esta forma de exposição integral das LDRs não seria viável. Ficou resolvido, após observação do comportamento médio das fotocélulas, que estas deveriam ser expostas a uma radiação monocromática (laser ou leds vermelhos) pelo menos 2 horas antes das medidas serem realizadas. Outra questão observada, neste experimento, foi a intensidade dos ruídos para intensidades mais baixas de radiação, o que poderia estar relacionado à sensibilidade mínima das fotocélulas ou com problemas na soldagem e conexão dos elementos (solda fria). As medidas foram feitas para todas as fotocélulas nas três condições de exposição (monocromática decrescente; escuro crescente; policromática crescente), porém devido a quantidade grande

de gráficos e comportamento similar dos resultados, a Figura 6.1 mostra apenas o comportamento de uma das fotocélulas.

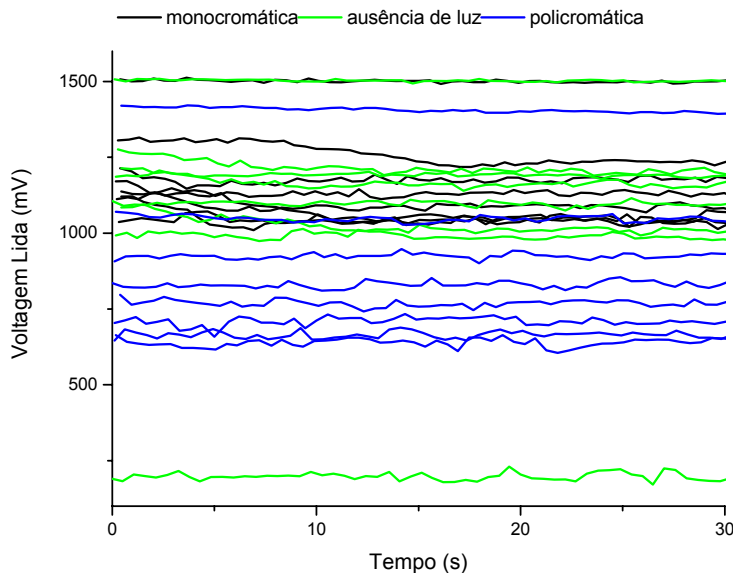


Figura 6.1 Resposta da fotocélula 6D exposta a condições variadas de armazenamento, mostrando baixa relação sinal/ruído.

Neste gráfico, cada cor representa uma condição de armazenamento e as oito intensidades de voltagem lida que aparece de cada cor é referente à mudança das intensidades dos LEDs feita para acompanhar a seqüência das respostas.

Durante a realização desta etapa encontraram-se algumas “falhas” no sistema, tanto no *hardware* como no *software*, como fotocélulas queimadas ou com desempenho muitíssimo baixo, que foram trocadas, fios soltos ou com mau contato que era responsável por boa parte dos ruídos que pode ser observado no gráfico anterior. O *software* por sua vez apresentava problemas como canais trocados na planilha de salvamento, formato do arquivo de salvamento, interferência em alguns casos de sinal de uma fotocélula na outra observadas via *software* quando trocava-se de fotocélula pelo seletor de canais. Outra alteração feita no *software* foi a implementação de um comando para que a tela onde observa-se o gráfico das medidas fosse salva como figura para que as análises a respeito de uma determinada medida pudessem ser imediatamente comparadas com outras, sem precisar recorrer a um programa

e confeccioná-los. A Figura 6.2 mostra uma imagem típica do arquivo tipo Windows Metafile salvo pelo programa.

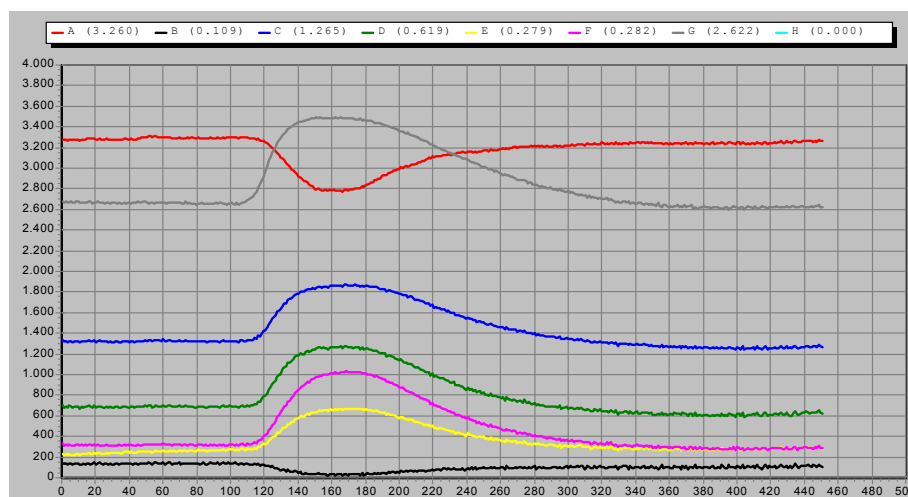


Figura 6.2 Arquivo de imagem salvo pelo software de aquisição de dados durante extinção *in-line*, mostrando redução considerável de ruído, obtido após alterações no *hardware*.

Um segundo passo adotado foi verificar se os LEDs iluminavam homogeneamente toda a placa detectora. Procedeu-se conforme o item 5.3.2, mantendo-se a intensidade dos LEDs constante, situação de luminosidade mais intensa e mediu-se a resposta das fotocélulas, do raio 6, em 3 posições diferentes de posicionamento da placa, na posição original, e depois girando-a 45 e 90°. A Figura 6.3 mostra o resultado obtido. Não se esperava que todas as linhas fossem sobrepostas uma vez que é conhecido que cada fotocélula, representada por cores diferentes no gráfico, responde de uma maneira, porém se a iluminação da placa detectora, pelos LEDs, fosse homogênea as linhas de mesma cor seriam sobrepostas, uma vez que cada cor representa uma fotocélula, mas a mesma fotocélula responde de maneira diferente quando submetida a mesma intensidade de luz apenas mudando sua posição física (angular) proporcionada pelo giro da placa. Imagina-se que este efeito poderá ser minimizado com a adição simétrica de mais LEDs na parede do cone refrigerado.

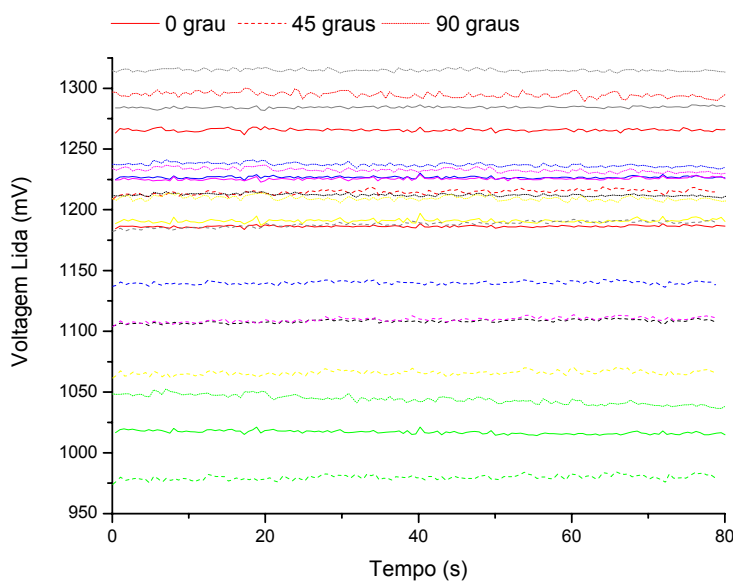


Figura 6.3 Comportamento típico das fotocélulas do raio 6 em diferentes posições da placa detectora. Nível de ruído aceitável frente à escala Voltagem Lida que está magnificada.

Um dos objetivos iniciais deste Protótipo II era fazer com que o *software* fosse capaz de executar o ajuste de respostas das fotocélulas automaticamente. Isto não foi possível por dois motivos principais. Primeiro ao fazer a substituição da fonte por um laser bem mais potente a radiação incidida no sistema passou a ser maior. Como a intensidade da luz espalhada / difratada depende diretamente da luz incidente a intensidade de radiação, mesmo depois de espalhada / difratada pelo sistema, que atinge as fotocélulas também passou a ser maior, então as intensidades fornecidas pelos LEDs ficou abaixo da faixa de intensidade espalhada esperada pelo sistema, por isso, com apenas 4 LEDs não é possível englobar todo padrão de espalhamento esperado. Uma possível solução seria o aumento do número de LEDs ao sistema. O segundo fator está associado à limitação do computador portátil disponível para este protótipo. O *software* com este desenvolvimento de calibração precisaria de uma máquina com maior capacidade para processar os dados. Por estes motivos esta parte do projeto foi postergada para ser desenvolvida em trabalhos futuros. Mesmo assim, antes de se confirmar a

impossibilidade de executar este passo no *Protótipo II* algumas tentativas foram feitas para ajustar matematicamente a resposta das fotocélulas. Partiu-se do princípio que para ajustar os dados fornecidos pelas LDRs seria necessário verificar minuciosamente o comportamento de resposta de cada uma delas com a variação da intensidade dos LEDs. Inicialmente imaginava-se que elas respondiam linearmente a este estímulo. Por isso foi proposto um método de ajuste via interpolação linear dos dados obtidos em bancada com os LEDs e as intensidades obtidas nas medidas *in-line*. Porém verificou-se que a resposta delas não é linear, por isso da frustração desta forma de ajuste. O comportamento típico das fotocélulas com a variação da intensidade de luz incidida sobre elas é mostrado na Figura 6.4. Nota-se que a tendência do comportamento é um polinômio de segunda ordem. Por isso imagina-se que a melhor forma de ajuste é em cima da equação de resposta de cada uma delas, como exemplo mostrado no gráfico para uma das fotocélulas.

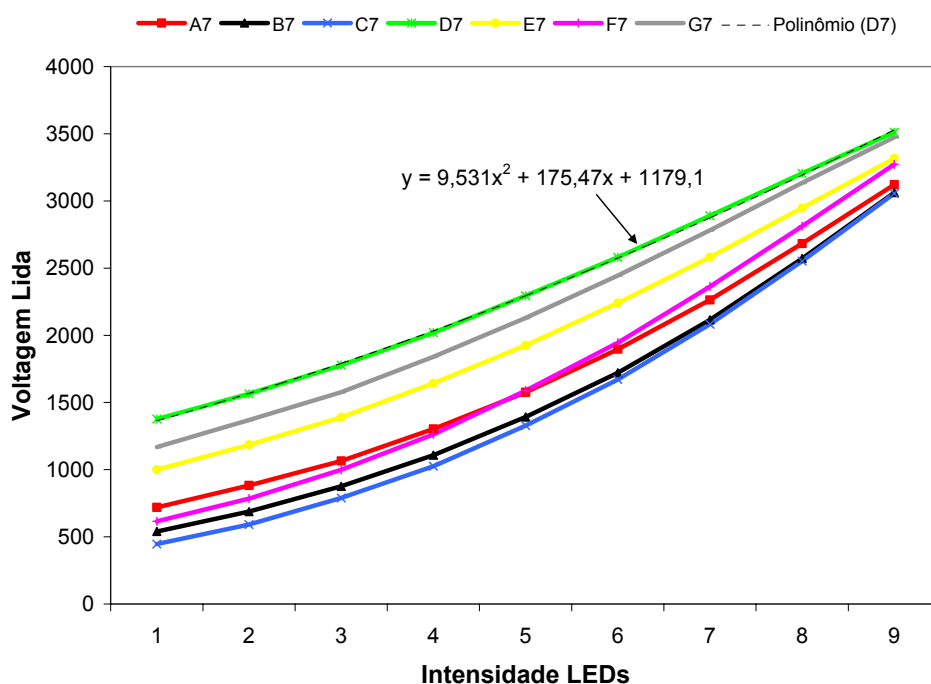


Figura 6.4 Comportamento típico das fotocélulas com a variação da intensidade de luz.

6.2 Extrusão preliminar: resultados e conseqüentes modificações

Após terem sido feitos os reparos no *hardware* e *software* e feito a substituição do laser acoplou-se o equipamento na extrusora para um estudo preliminar para avaliar tanto a estabilidade do sistema, como o comportamento da radiação detectada pelas fotocélulas com uma radiação incidente de qualidade superior. Para a extrusão em regime transiente os pulsos de PS foram adicionados na forma de grãos (*pellets*) enquanto que os de TiO₂ na forma de concentrado (*master*) uma vez que a adição de pulso contendo pó é inviável. A massa do pulso foi sempre mantida constante e igual a 5,0 g. Pesou-se a massa de fase dispersa (PS ou concentrado TiO₂) desejada e depois completou-se a massa do pulso com *pellets* do polipropileno de fluxo, para manter o peso total do pulso constante. Foram feitas medidas em dois raios, aproximadamente paralelo e perpendicular ao fluxo. As composições medidas estão na tabela 1.

Tabela 1: Traçadores utilizados na extrusão preliminar em tempo real

Fase dispersa utilizada	Concentração do master utilizado	Massa da fase dispersa no pulso (g)	Massa PP (g)	Raio medido
TiO ₂	5%	0,025	4,975	5 (MD)
		0,025	4,975	2 ('TD')
	20%	0,025	4,975	5 (MD)
		0,025	4,975	2 ('TD')
		0,0025	4,9975	5 (MD)
PS	-----	0,1	4,9	5 (MD)
		0,05	4,95	5 (MD)
		0,025	4,975	5 (MD)
		0,0125	4,9875	5 (MD)

Estes materiais foram adicionados em forma de pulso em fluxo de polipropileno. Todas as amostras foram processadas a temperatura de 200°C, vazão de 2kg/h e rotação de 75rpm e medidas nas direções “paralela” (Raio 5) e “perpendicular” (Raio 2) ao fluxo, vide Figura 5.14 (a) . Os espectros obtidos “paralelamente” ao fluxo polimérico estão mostrados nas figuras de Figura 6.5 a Figura 6.11. Os medidos na direção perpendicular (Raio 2) seguiram uma mesma tendência porém com intensidades diferentes, uma vez que foram detectados por fotocélulas diferentes.

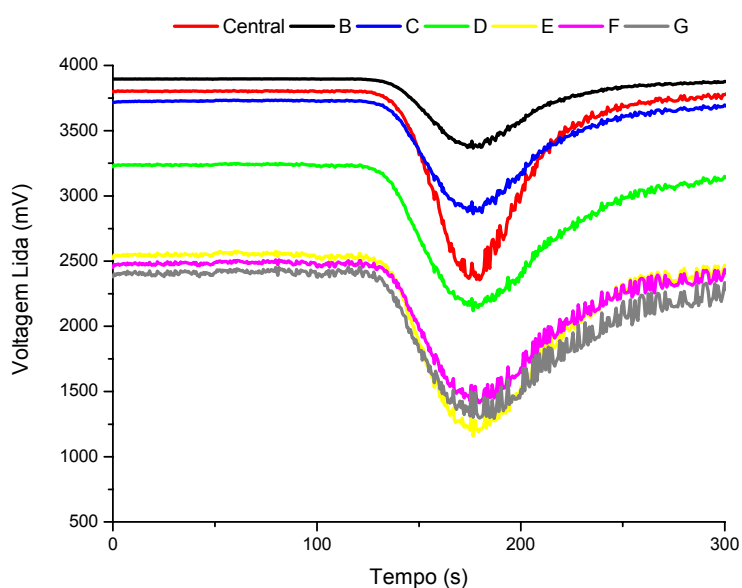


Figura 6.5 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,025g de TiO_2 (master 5%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD).

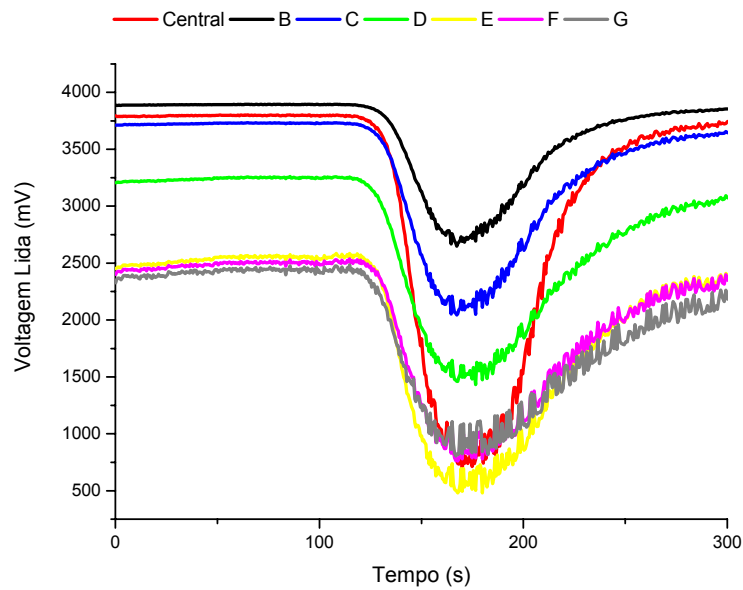


Figura 6.6 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,025g de TiO_2 (master 20%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD).

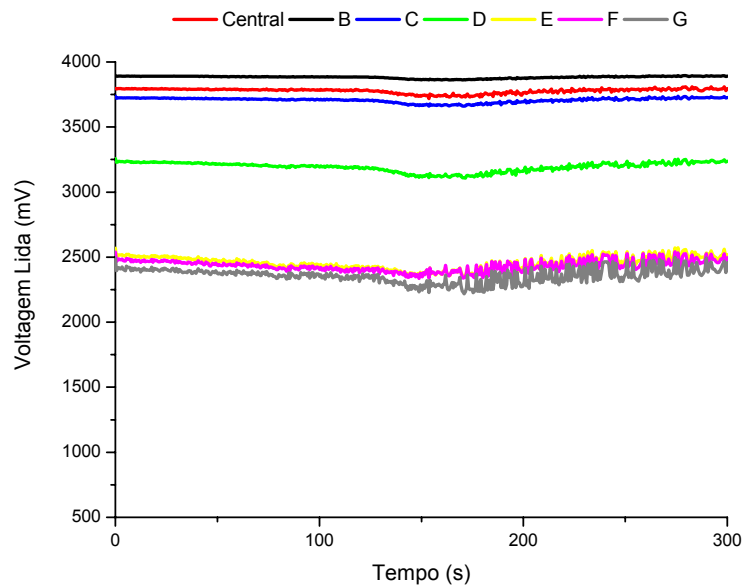


Figura 6.7 Espectro obtido na extrusão em tempo real com 0,0025g de TiO_2 (master 20%) no pulso detectado pelo Raio 5 (MD), mostrando a alta sensibilidade de detecção.

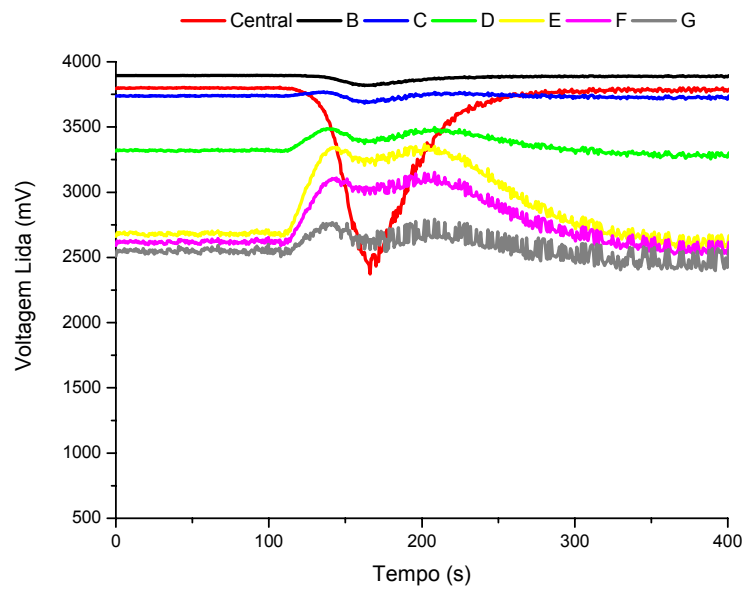


Figura 6.8 Resultado obtido com pulso de 0,1 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).

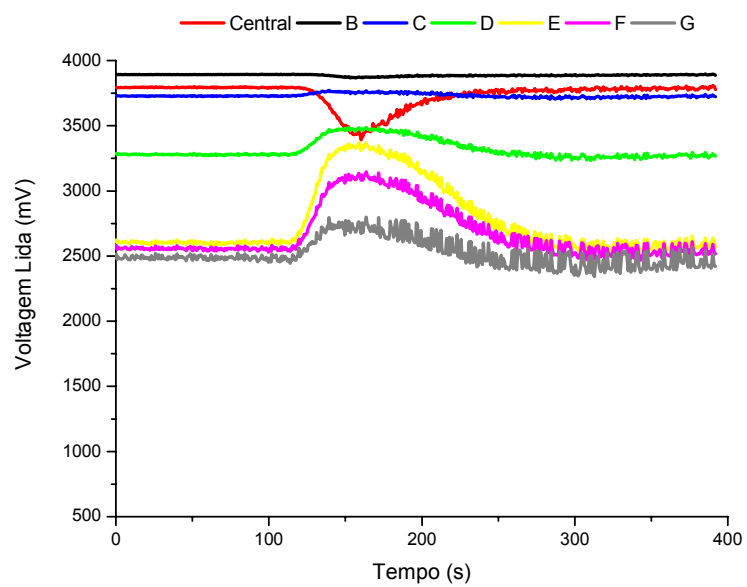


Figura 6.9 Resultado obtido com pulso de 0,05 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).

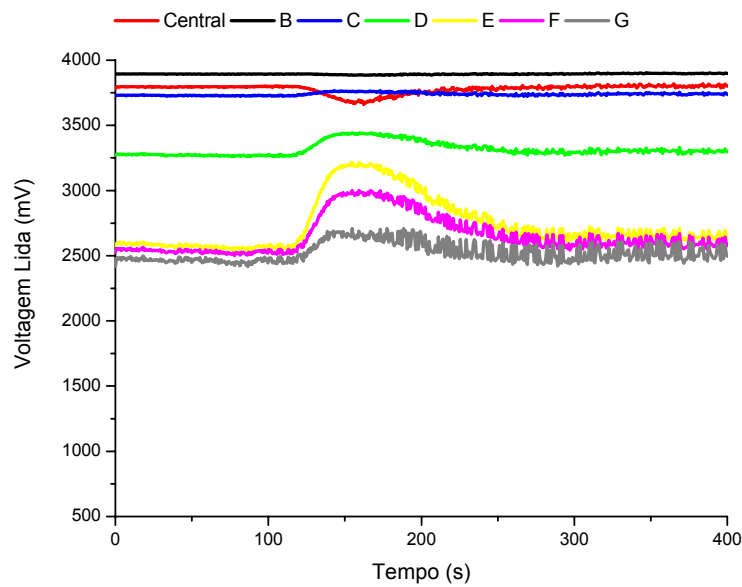


Figura 6.10 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).

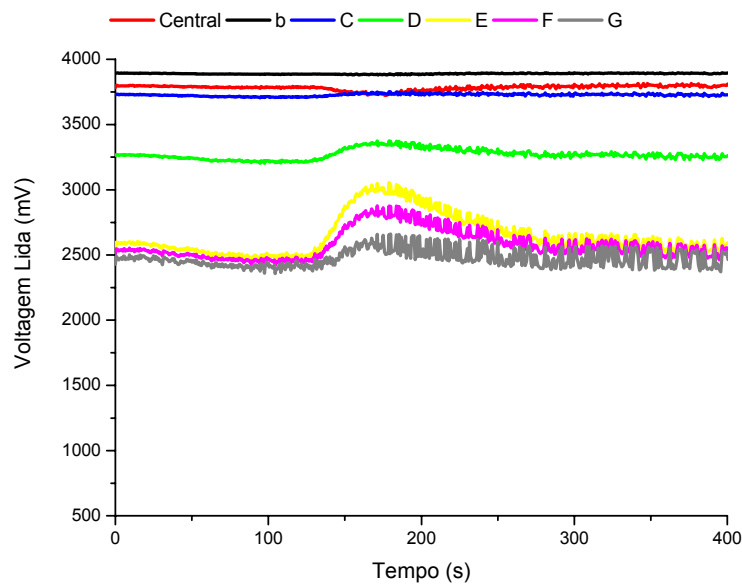


Figura 6.11 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de PS detectado pelo Raio 5 (MD).

Em uma primeira análise notamos que os espectros obtidos com pulsos cerâmicos são “invertidos” em relação ao esperado, típico do apresentado pelo

sistema com pulsos poliméricos. Na tentativa de entender estes resultados, atinou-se para um fator totalmente relevante que desde o início do projeto de desenvolvimento do detector LALLS não fora percebido. Para comprimento de luz visível, a interação radiação matéria é diferente nos dois casos. Na situação **polímero/polímero** trata-se de **espalhamento elástico de luz**, porém no caso de um sistema **polímero/cerâmica** ocorre o fenômeno de **difração de luz**. No espalhamento elástico de luz a radiação incidente atravessa a partícula e o espalhamento (mudança de ângulo da luz) ocorre devido à diferença entre os índices de refração dos materiais envolvidos. Já na difração a luz atinge a superfície opaca da partícula e se espalha. Diante deste fato, neste momento do projeto não iremos analisar detalhadamente os espectros obtidos por difração, porém cogitou-se uma habilidade extra (anteriormente desconhecida e inesperada), que o detector óptico poderia ser sensível ao tipo de interação da radiação com a matéria; espalhamento e difração.

Conforme já dito, as fotocélulas apresentam sensibilidade diferente entre si, portanto a comparação de respostas entre as fotocélulas fica comprometida podendo induzir a conclusões equivocadas. Por este motivo e limitações de projeto para o *Protótipo II*, já descritas, um sistema de ajuste de respostas das fotocélulas não foi realizado, então neste trabalho serão comparados resultados diferentes fornecidos pelas mesmas fotocélulas.

Comparando as figuras 6.8, 6.9, 6.10 e 6.11 nota-se uma mesma tendência decrescente no delta de intensidade espalhada (ΔI = variação da intensidade luminosa máxima espalhada com relação à linha de base) com a diminuição da concentração de PS no pulso, para todas as fotocélulas. Observa-se também, de forma geral, que $\Delta I / E5 > \Delta I / F5 > \Delta I / G5$. Isto pode estar relacionado à sensibilidade da LDR, mas já sugere um comportamento que corrobora com a teoria de espalhamento de luz – a intensidade da radiação espalhada diminui com o aumento do ângulo de espalhamento. Este comportamento certamente está associado à morfologia desenvolvida pelo pulso durante o processamento. Isto poderia ser confirmado através de resultados gerados por sistemas com morfologias diferentes, pois se neste caso o ΔI fosse maior em fotocélulas diferentes das anteriores poder-se-ia

associa-lo ao ângulo de espalhamento e não à sensibilidade da FC. Desta forma poderia ser estabelecida uma relação entre concentração da fase dispersa, ângulo de espalhamento e ΔI , ou ainda, uma vez conhecida as diferentes morfologias esta relação poderia estender-se a morfologia, ângulo de espalhamento e intensidade espalhada. Considerando a ressalva já feita de não se comparar as fotocélulas entre si, fica neste caso a certeza que o equipamento está de acordo com a teoria LALLS quando se observa que a intensidade de espalhamento e ângulo de espalhamento são inversamente proporcionais.

No espectro, Figura 6.8, obtido com o pulso mais concentrado (0,1g PS) há o aparecimento de pico duplo (bimodal) que tende a desaparecer com a redução da concentração de PS (Figs 6.9, 6.10 e 6.11). Isto pode estar associado ao espalhamento múltiplo de luz [18] que aparece à concentração mais alta de partículas dispersas. Para os demais espectros, Figura 6.9 / Figura 6.10 / Figura 6.11, onde se observa curvas com apenas um pico, como esperado, consideramos que esteja ocorrendo apenas o espalhamento simples de luz, apresentando um único padrão de espalhamento. Estas suposições podem ser melhor compreendidas quando comparadas com a literatura. É fato que em um sistema como este, não há a ocorrência isolada de um ou outro fenômeno. Pode estar ocorrendo todas as considerações e outras mais ao mesmo tempo, sendo que em um determinado instante um fator seja mais relevante que o outro. A literatura [7, 22, 23, 25] apresenta padrões de espalhamento que certamente tem que ser considerados. Para melhor compreensão tomou-se os padrões de espalhamento apresentados por Migler [23] e sobrepôs-se ao esquema da placa detectora deste projeto, Figura 6.12. Analisando este trabalho podemos associar os padrões de espalhamento às morfologias das blendas. Segundo os autores, na Figura 6.12 (a) está representado o espalhamento esperado para uma morfologia de partículas levemente elipsoidais [23], enquanto que em (b) está o comportamento esperado para partículas mais alongadas (maior razão de aspecto) [23]. O fato é que não se pode esperar respostas de intensidade espalhada iguais para todas as fotocélulas de um mesmo raio e mais, dependendo da morfologia

gerada durante a extrusão além da intensidade de luz que chega a cada fotocélula de um mesmo raio ser diferente, há diferença bastante significativa entre o que cada raio pode detectar principalmente no caso (b). Esta variação entre os raios só não aconteceria em um sistema com partículas dispersas próximas à forma esférica.

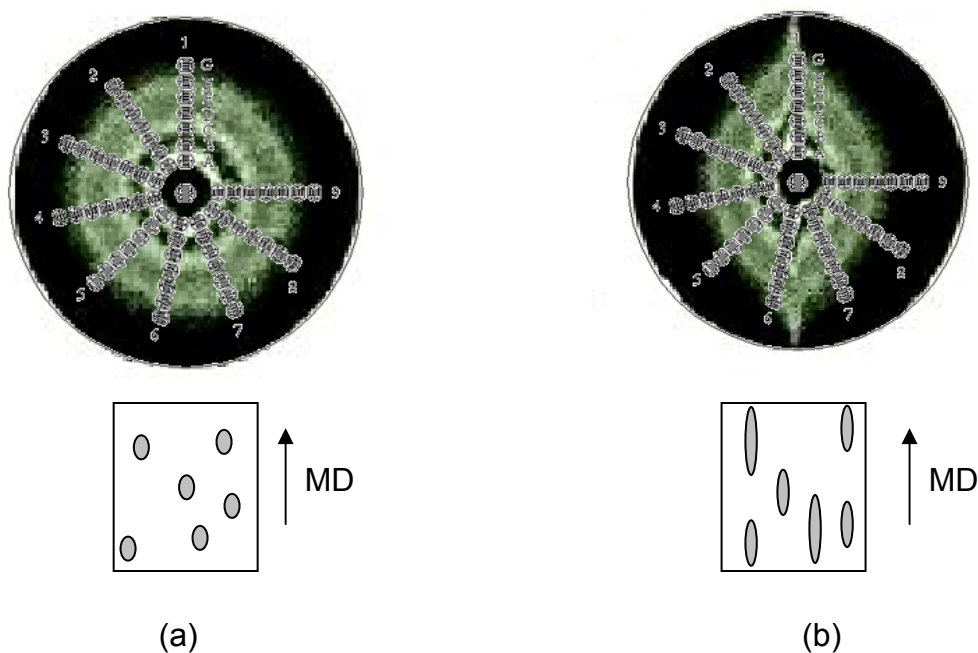


Figura 6.12 Esquema de comparação entre padrões de espalhamento de luz (câmara CCD) e placa detectora (Protótipo II). Em (a) está representado o padrão de espalhamento quando detectada partículas esféricas dispersas e em (b) quando partículas alongadas são detectadas.

Considerando que estas são imagens instantâneas fica claro que a distribuição de intensidade espalhada pela passagem do pulso é diferente a cada fração de segundo, portanto cada fotocélula de um raio medido pelo detector vai responder diferente a cada morfologia instantânea que por ele passar. Ainda nota-se que para situações onde as partículas são esféricas ou levemente elipsoidais o padrão de espalhamento é o mesmo para todos os raios da placa detectora. Isto infere que se houver deformação das partículas da fase dispersa no fluxo as medidas nas posições, por exemplo, paralela e perpendicular ao fluxo (R1 e R9) serão diferentes. Caso os espectros destes dois raios apresentarem o mesmo perfil de resposta para as fotocélulas

posicionadas a ângulos iguais significa que as partículas dispersas assumem forma esférica (ou despresivelmente elipsoidais) ao passar pela fenda da matriz.

Duas últimas considerações sobre os espectros desta extrusão preliminar foram feitas. Nota-se que a partir de aproximadamente 150 s os ruídos intensificam-se sendo uma constante em todos os espectros, portanto imagina-se que este fato não está relacionado ao *hardware* e sim ao *software*. E observa-se também que as linhas base das fotocélulas mais internas eram muito intensas gerando a dúvida de que não responderam, pois não houve luz espalhada nestes ângulos ou a radiação que as atingia foi muito alta a ponto de sair do intervalo de respostas delas. Para resolver este dilema retornou-se à bancada para realizar a adequação de respostas das fotocélulas e fonte de radiação.

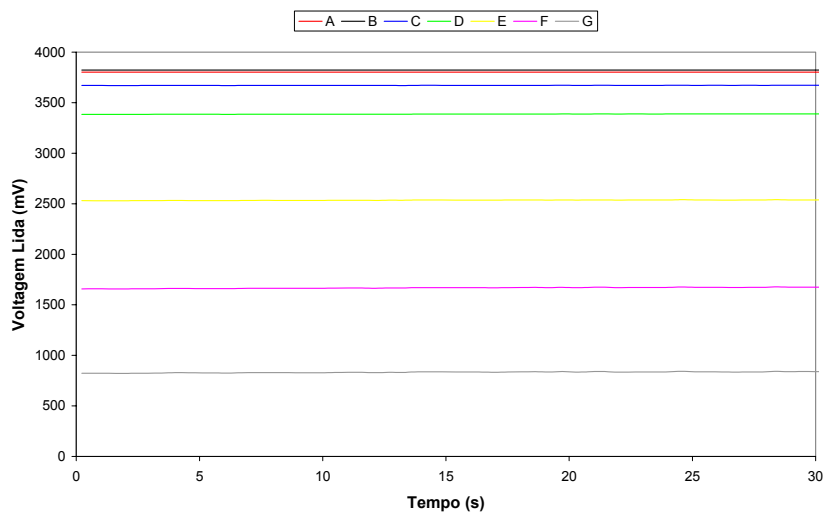
Com a substituição da fonte por um laser mais intenso, conforme já mencionado, as fotocélulas quando iluminadas respondiam muito intensamente saturando algumas vezes a escala, conforme descrito em 5.3.3. Isto conseqüentemente fez com que os LEDs ficassem com intensidade inferior não sendo possível obter respostas na faixa de intensidade de espalhamento do laser. Para amenizar a intensidade de resposta das fotocélulas, deixou-se as fotocélulas estabilizando durante 2 horas sob radiação monocromática e mediu-se suas respostas com a variação da intensidade dos LEDs de forma decrescente tendo estes resultados como referência de sensibilidade de cada LDR. Então, desligou-se os LEDs e as fotocélulas foram submetidas a radiação do laser já estabilizado. Com todo sistema montado em bancada e utilizando-se os filmes padrões começou-se a selecionar as fotocélulas que chegavam à zona de saturação (próximo a 4000mV) para serem cobertas. Dependendo da sensibilidade de resposta da luz espalhada, a fotocélula pode não ter sido recoberta ou coberta com um, dois e até três filmes velados ou celofane.

A Figura 6.13 apresenta a seqüência de trabalho descrita para recobrimento das fotocélulas. A Figura 6.13 (a) mostra a resposta típica das fotocélulas, sem recobrimento, quando expostas ao laser. Na seqüência, observando a Figura 6.13 (b) nota-se a resposta delas, ainda descobertas, com

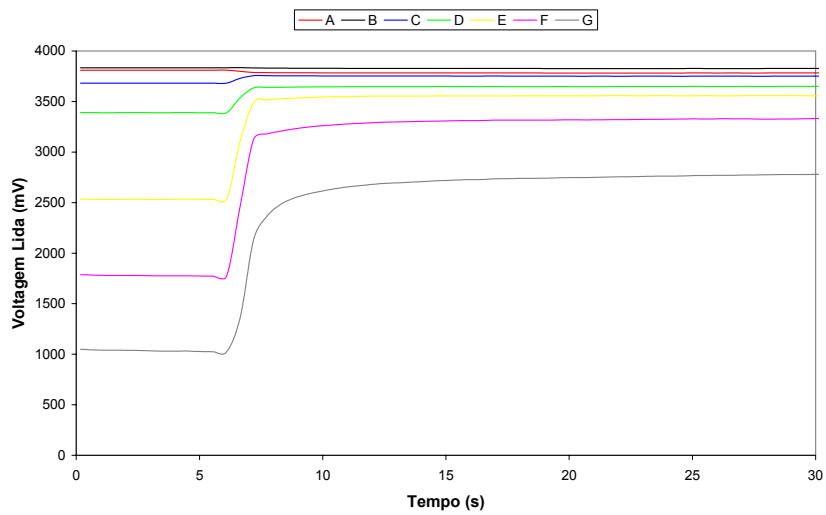
a introdução de um filme padrão (PS/PP 0,5%) na fenda da matriz. O comportamento delas já recobertas é mostrado na Figura 6.13 (c), com valores da linha base abaixo de 2500mV e o padrão de espalhamento chegando a no máximo 3500mV, estando assim dentro de uma faixa segura de leitura para o equipamento.

Nesta ocasião de trabalho em bancada notou-se que o melhor padrão de espalhamento foi obtido com os filmes PS/PP de concentração de 0,5%, o que influenciou na decisão das concentrações de pulso para a extrusão.

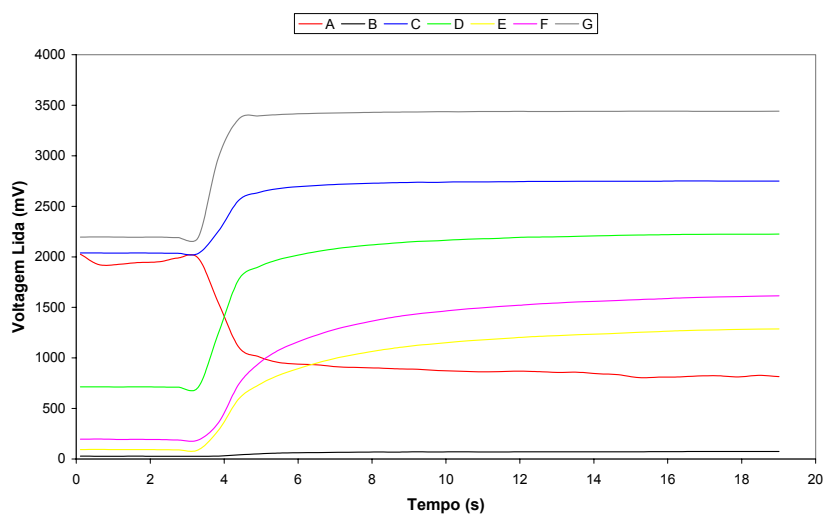
Ainda na bancada resolveu-se conferir o problema de ruído apresentado após 150s nas extrusões preliminares. Foram colhidas respostas de todas as fotocélulas do protótipo quando iluminadas com laser durante 200s, sem nenhum tipo de espalhamento imposto ao sistema, apenas as respostas com relação à luz incidente. Notou-se que o ruído aumentava com o passar do tempo de coleta, tornando-se mais visível a partir de 150s, confirmando assim a suspeita anterior que este problema teria que ser resolvido via *software*. Um exemplo é mostrado na Figura 6.14. Este problema foi driblado durante a aquisição de dados na extrusora, aumentando-se os períodos de coleta e médias.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.13 Seqüência de resposta das fotocélulas A, B, C, D, E, F, G para analisar sensibilidade das fotocélulas. Em (a) comportamento típico das fotocélulas sem recobrimento, (b) sem recobrimento, espalhando luz com o uso

de um filme padrão de espalhamento, (c) fotocélulas recobertas com o mesmo filme padrão.

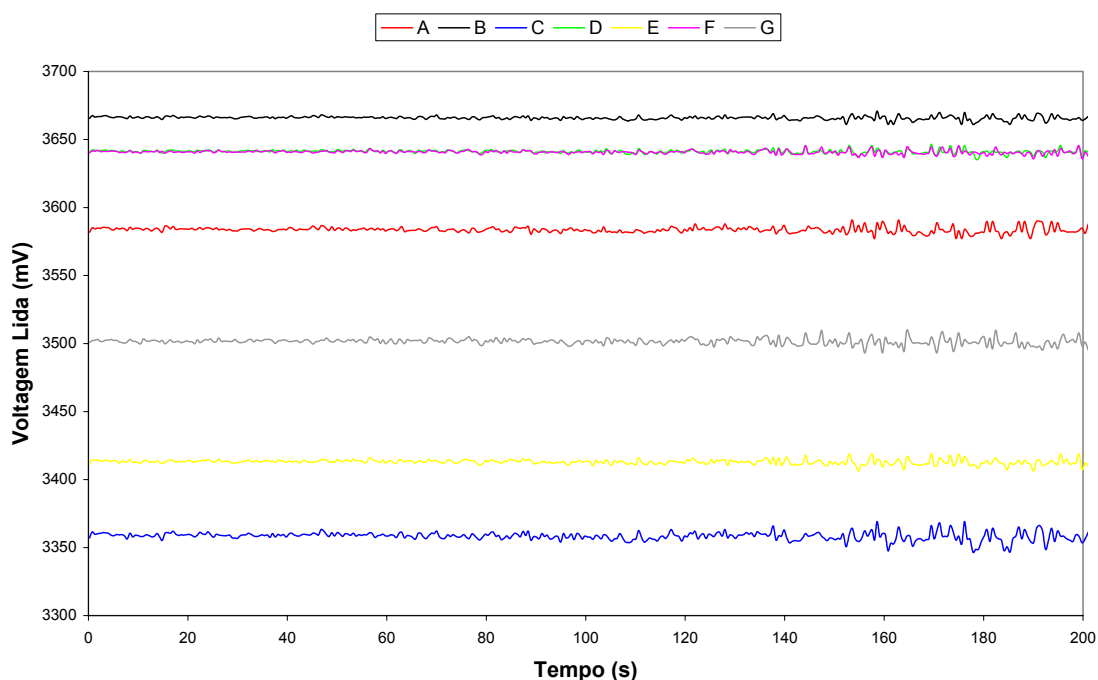


Figura 6.14 Aumento do ruído com o tempo de coleta, mostrando erro acumulativo no tratamento dos dados pelo *software*.

6.3 Estudo da variável de processo

Diante de todas as considerações geradas pelo teste preliminar, desejou-se realizar, por fim, um estudo entre morfologias diferentes, para melhor compreensão dos resultados obtidos durante a extrusão em tempo real. Segundo a literatura isto pode ser obtido com a razão de viscosidade entre os polímeros envolvidos, que por sua vez pode ser alcançado com variação da temperatura. Através da reometria de torque (HAAKE), a diferentes temperaturas, dos materiais de pulso e fluxo, obteve-se as curvas apresentadas na Figura 6.15. Os resultados obtidos com a reometria de torque foram: $\eta_{PS180}/\eta_{PP180} = 1,83$; $\eta_{PS220}/\eta_{PP220} = 1,52$; $\eta_{PS240}/\eta_{PP240} = 1,54$, medidos após 10 min de processamento. Como as razões entre as viscosidades são diferentes para cada temperatura, assumi-se este parâmetro como variável de controle na

extrusão final. Sendo as razões maiores que a unidade não haverá deformação das partículas da fase dispersão, garantindo partículas esféricas.

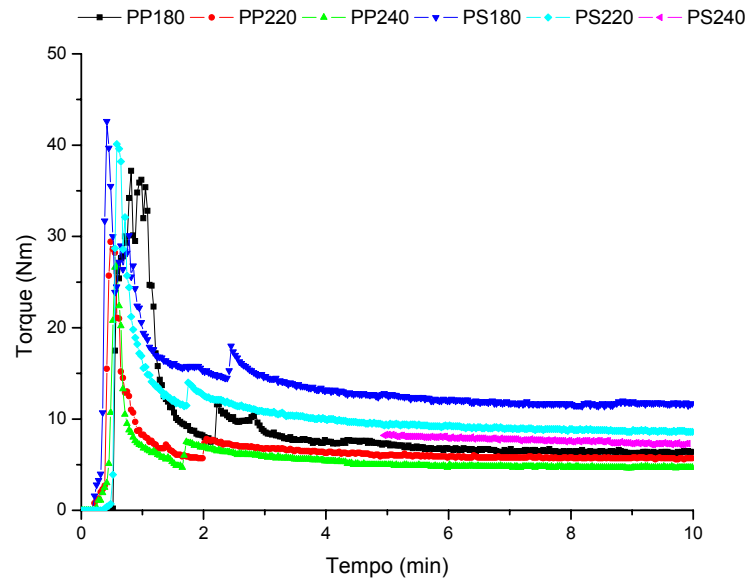


Figura 6.15 Reometria de torque de PP e PS a diferentes temperaturas, como indicadas.

6.4 Controle de variáveis para extrusão em tempo real

Durante o desenvolvimento de um equipamento há uma quantidade enorme de variáveis e poucas constantes. Por isso, nesta última extrusão procurou-se ter um controle maior das variáveis que poderiam influenciar no resultado final. Obviamente este controle foi feito até certo ponto, pois algumas medidas necessárias, como recobrimento das fotocélulas, foram conscientes de que poderiam causar algum desvio nos resultados. Basicamente três providências foram tomadas. A primeira delas foi a mudança de posição da placa detectora para que dois dos raios ficassem exatamente paralelo e perpendicular ao fluxo (vide 5.3.8), almejando notar diferentes respostas conforme a morfologia. A segunda foi produzir masters tanto de polímero/cerâmicas como polímeros/polímeros. As misturas foram feitas no Haake, conforme descrito em 5.3.6 Com esta atitude pretendeu-se

homogeneizar as formas de pulso, evitando diferenças que poderiam acarretar *pellets* ou *master*. A terceira mudança foi em relação ao *software*. Alterou-se o período em que são calculadas as médias das voltagens lidas pela placa, desta maneira foi induzido a um menor “erro” de contas do *software* amenizando o ruído que apresentava acima de 150s.

6.5 Extrusão em tempo real – pulsos e considerações durante o processamento

Após todas estas etapas o sistema foi acoplado à extrusora para as medidas em tempo real de dispersões com fase minoritária de polímero e de cerâmica. Colheu-se simultaneamente os sinais do detector LALLS e amostras na saída da extrusora, no máximo da curva de DTR. Estas foram rapidamente resfriadas em água a 0°C, para congelar a morfologia. As amostras, com maior concentração de marcador, foram analisadas, por MEV, para comparação com os resultados obtidos pelo detector.

Para verificar a reprodutibilidade do equipamento foram feitas medidas em duplicata para todas as amostras testadas em pelo menos uma das concentrações do traçador. As amostras processadas são mostradas na tabela 2. Neste caso todos os pulsos tinham massa igual a 3g.

Os traçadores cerâmicos foram adicionados à extrusora operando com taxa de alimentação 2kg/h, rotação da rosca 75rpm a uma temperatura de 200°C. Inicialmente fez-se medidas utilizando três raios da placa detectora, Raio 1 – paralelo ao fluxo polimérico; Raio 9 – perpendicular ao fluxo polimérico e Raio 5 – posição intermediária entre os outros dois (~ 45°).

Tabela 2: Traçadores utilizados na extrusão *in-line*

Fase dispersa utilizada	Concentração do master	Massa da fase dispersa no pulso (g)	Massa de PP no pulso* (g)
Al ₂ O ₃ / 2,0µm	1%	0,025	2,975
		0,0125	2,9875
		0,00625	2,99375
Al ₂ O ₃ / 0,5µm	1%	0,025	2,975
		0,0125	2,9875
		0,00625	2,99375
TiO ₂ / 2,0µm	1%	0,025	2,975
		0,0125	2,9875
		0,00625	2,99375
TiO ₂ / 0,5µm	1%	0,025	2,975
		0,0125	2,9875
		0,00625	2,99375
PS	33%	0,100	2,9
		0,050	2,95
		0,033	2,967
		0,025	2,975
PA6	33%	0,100	2,9
		0,050	2,95
		0,033	2,967
		0,025	2,975

* A massa total de PP no pulso é a soma da parcela deste material no máster e a quantidade de pellets adicionado para completar 3g.

Durante as primeiras medidas observou-se comportamento oposto para o Raio 5 em relação aos outros dois. Para verificar se havia algum problema no caminho óptico da luz tirou-se a placa detectora e manteve-se todo o restante do equipamento montado na extrusora. Um traçador cerâmico foi adicionado e observou-se, a olho nu, o que ocorria com o feixe. Notou-se que pelo fato do

laser não incidir exatamente no centro do fluxo polimérico, estar deslocado $\frac{3}{4}$ da largura da fenda devido ao encontro de fluxos gerado pela dupla rosca (item 4.2.2.4), a luz espalhada não atingia o quadrante que ocupa este raio. Por este motivo medidas utilizando este raio foram descartadas. Lembrando que a posição da placa detectora foi alterada em relação à extrusão preliminar e observando os resultados, de forma geral, obtidos com os pós cerâmicos nesta segunda extrusão, evidencia-se que o detector LALLS responde igualmente para difração e espalhamento de luz, contrariando a suposição feita com os resultados preliminares. Os espectros gerados anteriormente certamente decorreram do mesmo problema do raio 5.

Outra observação relevante feita com o sistema sem a placa detectora foi que ao atravessar o vidro o feixe de radiação incidente sofria um “espalhamento prévio” causado pelas superfícies das janelas de vidro. Isto resultou não em um feixe pontual, mas sim em uma circunferência de iluminação incidente, Figura 6.16.

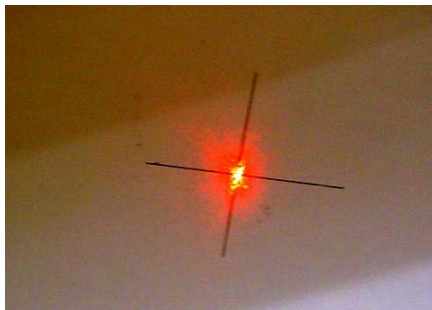


Figura 6.16 Perfil do feixe incidente após atravessar as janelas de vidro

Com isto, o feixe incidente não atingia somente o *pinhole* da fotocélula central, que mede distribuição de tempo de residência, mas também as duas fotocélulas posicionadas mais internamente nos raios. Estas fotocélulas passaram a responder igualmente à central fornecendo valores de DTR e não de espalhamento ou difração de luz, mostrado na Figura 6.17. Por este motivo os dados fornecidos pelas fotocélulas posicionadas a $5,77^\circ$ (B) a partir daqui foram desconsiderados.

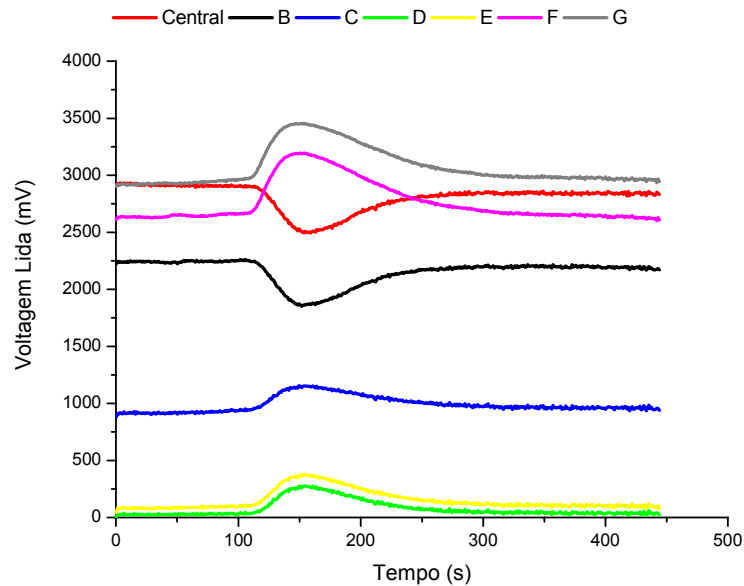


Figura 6.17 Comportamento de resposta de uma fotocélula posicionada a $5,77^\circ$ (B) juntamente com as adjacentes (Central, C, D, E, F, G), pela passagem de um pulso aleatório.

Conforme já mencionado, para conferir a reprodutibilidade do equipamento foram feitas medidas em duplicata de todos os traçadores mais concentrados. Neste quesito o equipamento mostrou-se satisfatório, um exemplo é mostrado na Figura 6.18. Estas singelas diferenças são atribuídas à forma com que cada pulso atinge o primeiro elemento da rosca, ou seja, a forma com que ele cai na extrusora, na zona de alimentação. Este comportamento repetiu-se em todos os casos analisados.

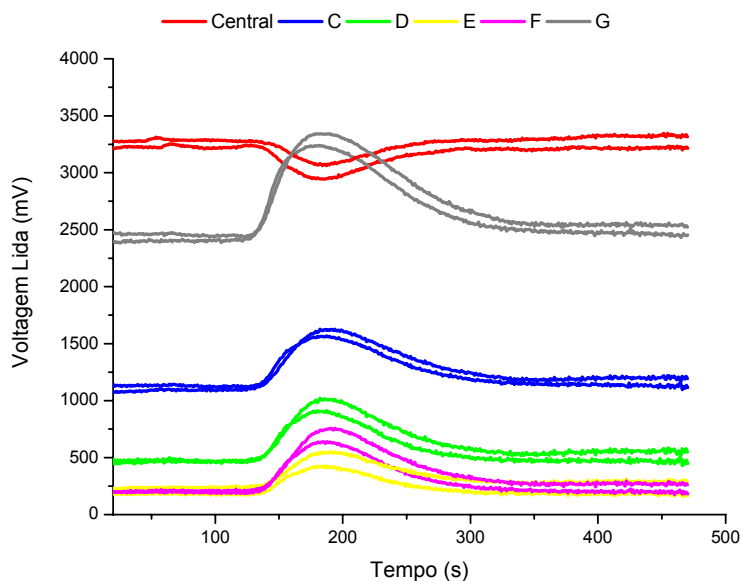


Figura 6.18 Resultados obtidos em dois pulsos de Al_2O_3 ($2,0\mu\text{m}$) mostrando a boa reprodutibilidade do detector óptico, das fotocélulas Central, C, D, E, F, G de um dado raio .

6.6 Comparação entre espectros gerados por difração e espalhamento de luz medidos paralela e perpendicularmente em relação ao fluxo polimérico na matriz.

Os valores absolutos não podem ser comparados neste trabalho. Devem ser considerados qualitativa e não quantitativamente, uma vez que não foi possível realizar o ajuste de resposta entre as fotocélulas e estas apresentam sensibilidades diferentes. Para melhor visualização e comparação a linha base de todas as células fotodetectoras foram deslocadas para um valor arbitrário igual a 2000 mV.

O comportamento de todos os traçadores (cerâmicos e poliméricos) foi medido paralelo (R1) e perpendicularmente (R9) ao fluxo polimérico. A comparação para pulso de concentração 0,0125g de Al_2O_3 (2μ), Figura 6.19, mostrou-se de acordo com o esperado. Neste caso, por tratar-se de material

que não apresenta deformação da fase dispersa ao longo da matriz, espera-se um comportamento igual para as duas posições medidas em relação ao fluxo.

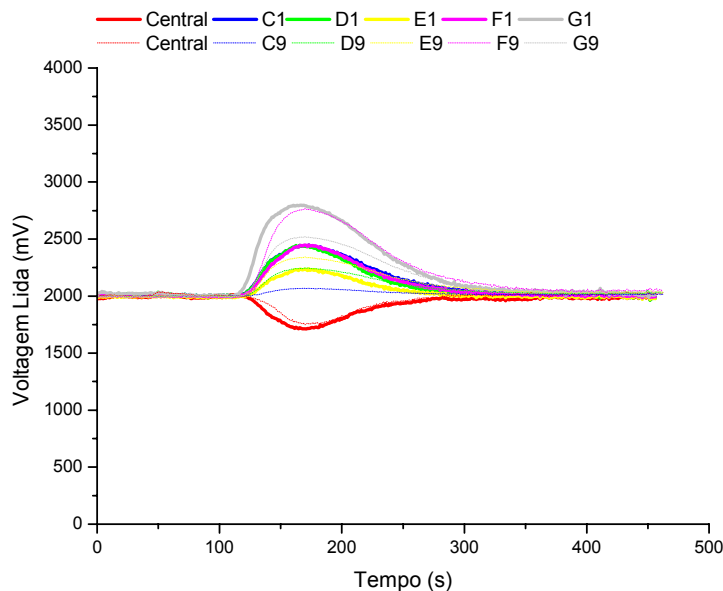


Figura 6.19 Comparação entre medidas em tempo real obtidas pelos raios paralelo (traço contínuo) e perpendicular (traço tracejado) ao fluxo polimérico (0,0125g de Al_2O_3 (2μ)).

No caso de pulsos poliméricos, onde ocorre fusão também do traçador, se, para as condições de processo utilizadas, estivesse havendo deformação da fase dispersa, certamente o perfil dos espectros seria diferente nas posições medidas paralela e perpendicularmente ao fluxo. Quando se obtêm perfis similares em ambas as direções (Figura 6.20), significa que não há deformação significativa na fase dispersa, confirmado pela razão, maior que a unidade, entre as viscosidades (Figura 6.15). Assim o detector responde igualmente ao caso cerâmico. Se houvesse a deformação, a partícula de maior razão de aspecto ao atravessar o detector causaria um espalhamento distinto, pois o detector enxergaria esta partícula de mesmo volume como sendo menor (o feixe de luz atravessa uma área menor), uma vez que estava alongada.

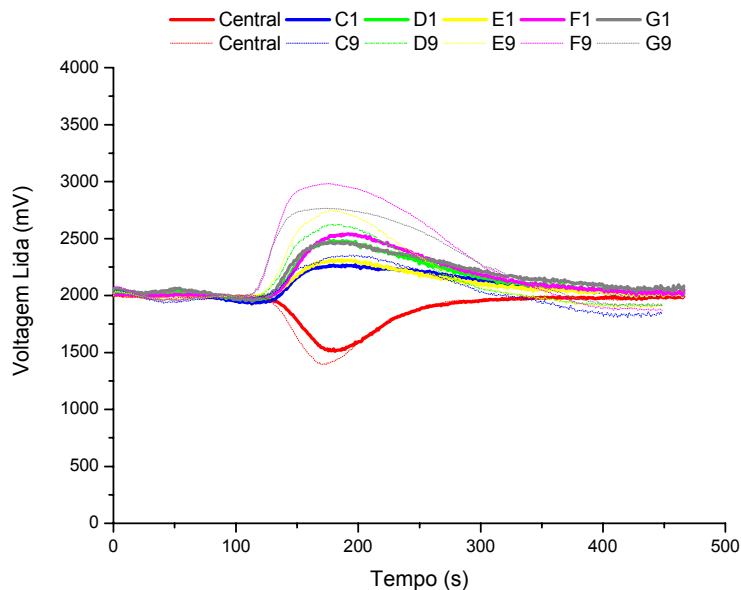


Figura 6.20 Comparação entre medidas em tempo real obtidas pelos raios paralelo e perpendicular ao fluxo polimérico, com fase dispersa polimérica (0,05g PS 200).

A comparação entre os raios 1 e 9 revelou, de forma geral, o mesmo perfil de espalhamento. Isto significa que, para as condições de processamento utilizadas, não houve deformação considerável da fase dispersa, sendo esta então levemente elipsoidal. Desta forma todas as considerações teóricas feitas anteriormente, que consideram espalhamento de luz por uma esfera, podem ser consideradas.

Feitas as comparações entre as medidas paralela e perpendicular, não se pode observar grandes diferenças. O que pôde-se notar foi alteração na intensidade maior para o caso de medida perpendicular ao fluxo, porém não pode ser comparado uma vez que as células fotodetectoras respondem cada uma de uma maneira. Por este motivo a seguir serão apresentados os resultados obtidos com a variação de concentração e temperatura apenas do raio paralelo ao fluxo polimérico (R1).

6.7 Análise dos espectros obtidos através do detector LALLS por traçadores poliméricos a diferentes concentrações e temperaturas

Com os ajustes e considerações descritas acima feitas no sistema, foram obtidos espectros de tensão lida nas fotocélulas de um raio escolhido em função do tempo. Nesta seção será apresentada as discussões e explicações do espalhamento de luz produzido por dispersões poliméricas com diferentes componentes (PS e PA) e em distintas concentrações. Estes materiais foram processados a uma taxa de alimentação de 2 kg/h, rotação da rosca de 75 rpm e temperaturas de 200 e 240°C para traçadores de PS e 220 e 240°C para traçadores de PA6.

Na seção 2.2 vimos como se dá o espalhamento de luz produzido por uma esfera imersa em um meio de índice de refração diferente. Através da expressão 13 nota-se que a intensidade da luz espalhada, dada em função do ângulo de espalhamento, é dependente da relação dos índices de refração do meio e da esfera e do raio da esfera.

Nos sistemas estudados neste trabalho (PP/PS e PP/PA), cujas fases dispersas apresentam índices de refração maiores que a da matriz (comum às duas), quanto menores as dimensões das partículas da fase dispersa, maior o ângulo no qual a radiação será espalhada. Seguindo o mesmo raciocínio, as partículas maiores espalham a luz através de ângulos menores [6]. É importante salientar que, em sistemas como estes, para um mesmo tamanho da partícula, quanto maior a diferença entre os índices de refração da fase dispersa e da matriz, maior o ângulo em que a luz será espalhada [18, 32]. Então se obtivermos informações a respeito de como a radiação é espalhada – principalmente do ângulo de espalhamento – pelas partículas da fase dispersa, poderemos inferir sobre suas características morfológicas.

Os dados apresentados aqui mostram a voltagem lida em cada uma das fotocélulas dispostas em um eixo radial a partir do centro da placa detectora, que executam a tarefa de medir a intensidade da luz naquela posição. Esse arranjo é montado para que possamos aferir qual densidade de luz está sendo espalhada na direção de cada um dos detectores, bem como sua evolução no

tempo. Em posse da distribuição espacial da luz espalhada pelo fluxo da matriz, conseguimos estimar as características do meio espalhador.

Além das propriedades dimensionais de nosso fluxo coloidal, nossos espectros também são influenciados por propriedades dinâmicas do sistema. Para que os dados trazidos por nossas medidas sejam bem explorados, é necessário que façamos uma análise minuciosa de nossos espectros, em virtude da grande quantidade de informações embutidas e pela complexidade do processo de espalhamento. Então será feito a seguir o detalhamento de um dos espectros obtidos. Os demais espectros apresentados neste trabalho devem ser analisados com mesma acuidade.

Como as fotocélulas estão dispostas em raios na placa detectora, os espectros mostram a evolução dos caminhos ópticos descritos pela luz durante o processo de espalhamento. Em um primeiro momento, enquanto o fluxo que passa pela matriz é composto apenas da fase matriz (PP), as fotocélulas apresentam comportamento linear com o tempo. Isto quer dizer que o sistema encontra-se com distribuição de luz em regime estático, as fotocélulas são iluminadas com intensidades luminosas que não variam com o tempo. Variações nas voltagens lidas em cada fotocélula são notadas quando o pulso chega à região iluminada pelo laser. Como conhecemos a posição de cada dispositivo, podemos analisar a variação de voltagem de cada fotocélula, compará-la, com seus vizinhos e prever como a distribuição espacial da luz espalhada – principalmente o ângulo de espalhamento – evolui com o tempo. Em suma, através das características da luz espalhada pela chegada do pulso, podemos inferir sobre as propriedades morfológicas das partículas que o compõe.

A Figura 6.21 apresenta um espectro, obtido do espalhamento de luz gerado por um pulso de PS (0,1g). Ele nos mostra a variação das voltagens lidas em cada uma das fotocélulas, dispostas em um raio paralelo ao fluxo, em função do tempo. Nesta situação o material foi extrudado a 200°C.

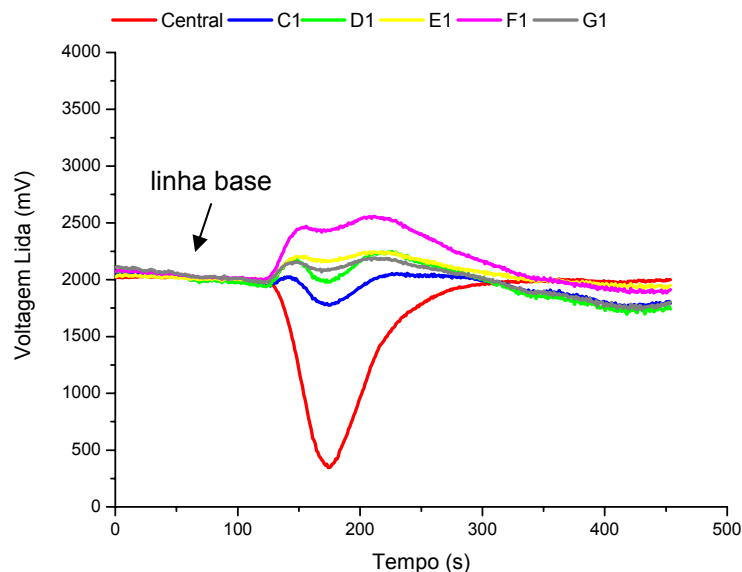


Figura 6.21 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PS a 200°C.

Nos primeiros 100 segundos o material que passa pela matriz é composto apenas de PP. Até aí não existe outra fase dispersa no extrudado, capaz de espalhar a luz em ângulos diferentes. Isso explica porque a resposta das fotocélulas não se altera com o tempo, formando uma linha base.

A chegada do pulso à matriz é evidenciada pela alteração abrupta das voltagens lidas nas fotocélulas. Vemos que o sinal da fotocélula central (apresentado pela linha vermelha) é significativamente reduzido enquanto que os sinais associados às fotocélulas localizadas a maiores ângulos (C1, D1, F1 e G1) aumentam em proporção inversa. Em princípio a diminuição do sinal da fotocélula central nos diz apenas que a intensidade da luz transmitida foi reduzida. Todavia, o aumento da voltagem das FC localizadas ao decorrer do raio significa que agora esta região está mais iluminada, mostrando que a radiação incidente foi espalhada em ângulos maiores com a chegada do pulso.

Os primeiros picos de intensidade são obtidos, primeiramente, pelas fotocélulas posicionadas a menores ângulos e assim sucessivamente com o passar do tempo (claramente notado entre as curvas C1 e D1), ou seja, enquanto a intensidade de luz em uma fotocélula, localizada em um determinado ângulo, já está diminuindo, em sua vizinha imediatamente mais

externa a intensidade ainda está aumentando. Isto significa que a luz está saindo da região central (menores ângulos) e está sendo espalhada a maiores ângulos. Este evento mostra que o efeito da luz ser espalhada em ângulos não é instantâneo, mas ocorre progressivamente com o passar do pulso transiente definido pela curva de DTR.

Após este máximo de voltagem ser atingido, a intensidade da luz registrada pelas fotocélulas localizadas ao longo do raio decaem com o passar do tempo. Poderíamos ser levados a pensar que o ângulo de espalhamento estaria diminuindo e que os raios de luz estariam voltando à região central da placa detectora. Se esse processo estivesse ocorrendo, uma diminuição do sinal de uma fotocélula localizada a um determinado ângulo, acarretaria em um aumento da intensidade do sinal de sua primeira vizinha mais interna. Ademais se o efeito de espalhamento estivesse diminuindo, notaríamos um aumento no sinal da fotocélula central, em resposta à radiação que estaria tomando o seu lugar original. O que se percebe, em oposição a essas colocações, é que a luz está sendo espalhada a um ângulo maior do que o abrangido pelas fotocélulas dispostas neste raio da placa detectora.

A seguir vemos que as intensidades lidas em todas as fotocélulas atingem um valor de mínimo, que coincidem entre si, inclusive com o do detector central. Este é o ponto em que a luz está sendo espalhada em maior ângulo, não sendo abrangida pela placa detectora. Após as intensidades dos sinais voltam a crescer – acompanhados pelo aumento do sinal da fotocélula central – acenando para o fato que o ângulo de espalhamento começa a diminuir. As intensidades da luz em cada fotocélula aumentam até um valor máximo, que será seguido por quedas, primeiramente para as fotocélulas posicionadas mais externamente, e depois consecutivamente pelas mais externas. Isso indica que os feixes de luz espalhados estão retornando para a região central da placa fotodetectora, efeito corroborado pelo aumento do sinal lido pelo detector central.

Para pulsos com menores concentrações (espectro da Figura 6.22) em massa de PS, em mesma temperatura, não se nota um comportamento bimodal da curva (presença de dois picos de intensidade) indicando que, nesta

situação, a luz não foi espalhada em ângulos fora do raio medido de forma significativa. Esta diferença pode ser atribuída a efeitos de espalhamentos múltiplos gerados por um grande número de partículas na situação em que a concentração de PS é maior. Quando a concentração de PS é reduzida, a quantidade de partículas no mesmo volume é significativamente diminuída, fazendo com que a radiação incidente seja espalhada uma única vez pelas partículas.

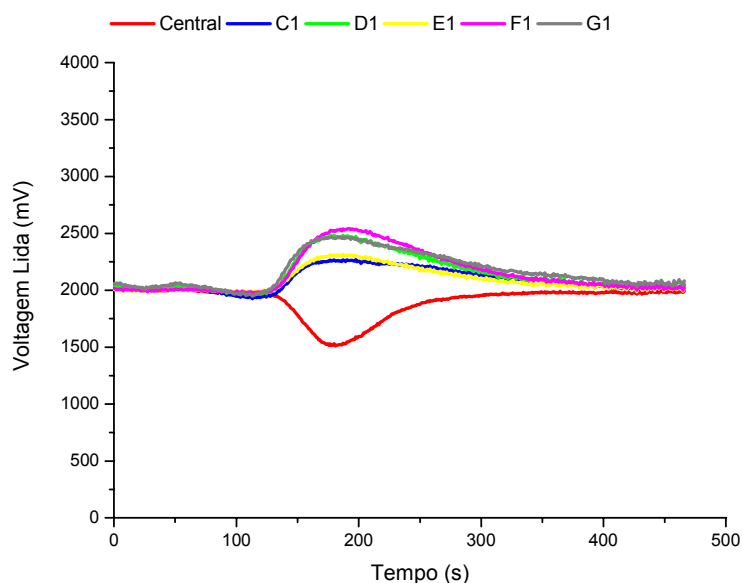


Figura 6.22 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PS a 200°C.

Apesar do espectro obtido com pulso 0,05g de PS apresentar apenas um pico, nota-se que o perfil do caminho óptico percorrido pela luz espalhada é o mesmo que no caso do pulso mais concentrada (0,1g). A diferença está na amplitude das curvas, sendo que para este caso de pulso menos concentrado a amplitude é menor. Isto se deve ao fato de que quanto menor o número de partículas presentes no pulso, menor é a quantidade (densidade) de luz espalhada em ângulos maiores que zero, ou ainda, menor é a quantidade de luz que é desviada do centro óptico da luz incidente. Isto pode ser visto comparando principalmente a resposta da fotocélula central (curva vermelha) das Figuras 6.21 e 6.22.

As Figuras 6.23 e 6.24 mostram os espectros obtidos para pulsos de concentração 0,033g e 0,025g de PS para as mesmas condições de processamento dos pulsos anteriores.

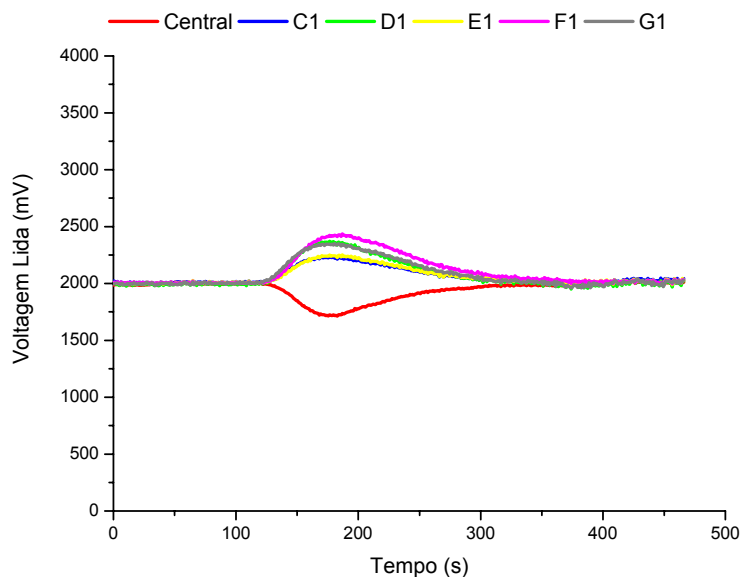


Figura 6.23 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,033g de PS a 200°C.

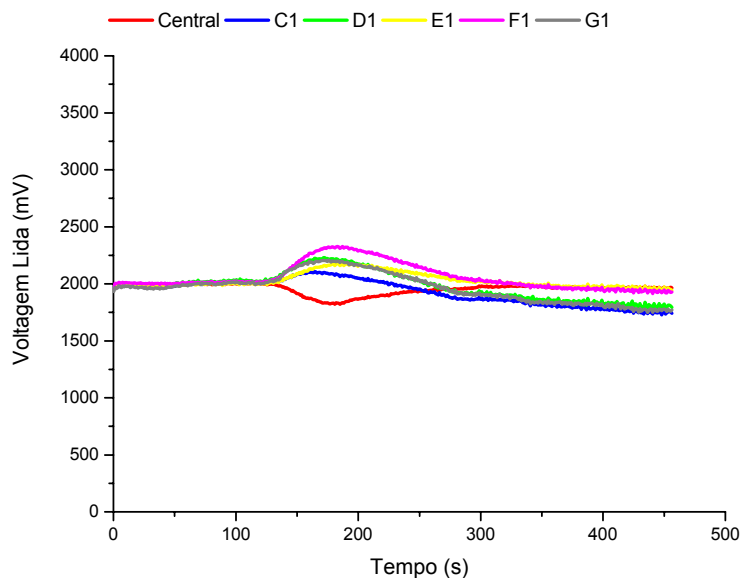


Figura 6.24 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,025g de PS a 200°C.

Confrontando as curvas de resposta das fotocélulas para pulsos de PS, processados a 200°C, a diferentes concentrações do traçador, concluímos que a intensidade de luz espalhada é diretamente proporcional à concentração da fase dispersa no pulso, ou seja, quanto maior a concentração do marcador no pulso, maior a intensidade de radiação espalhada (mais luz deixa o centro óptico incidente). Este aumento na intensidade pode ser gerado pelo maior número de partículas, em um mesmo volume, que espalham a luz.

Esta mudança apenas na densidade de luz espalhada, mantendo o mesmo perfil de espalhamento foi observada em todos os pulsos com diferentes concentrações estudados. Os resultados obtidos para pulsos de menores concentrações para cada uma das condições de processamento, comportaram-se de maneira análoga as observadas nas concentrações mais altas. A diferença notável é, como no caso do PS 200, uma atenuação no efeito de espalhamento devido a uma menor densidade de partículas. Por isso a partir daqui as considerações serão feitas apenas sobre as maiores concentrações – 0,1 e 0,05g do traçador no pulso.

No caso de traçador de PS processado a 240°C a resposta do detector foi inversa à resposta do mesmo traçador processado a 200°C. Os espectros são mostrados nas Figuras 6.25 e 6.26.

Neste caso observa-se que, quando o pulso chega à matriz, o caminho óptico percorrido pela luz durante o processo de espalhamento praticamente não atinge as fotocélulas localizadas no raio medido, uma vez que a resposta das fotocélulas é negativa, isso significa, que a luz sai desta região, proporcionando uma situação de iluminação inferior a inicial (linha de base). Analisando o espectro da Figura 6.25, vemos que as fotocélulas E1 e F1 ficam mais tempo iluminadas uma vez que as curvas demoram mais tempo até começarem a decrescer. Isto sugere que a luz está saindo da região central e está caminhando para ângulos maiores que o que pode ser abrangido pela placa detectora. Ao analisarmos a curva da fotocélula C1, vemos que ela volta a receber iluminação mais tardiamente que suas vizinhas, isto comprova de fato que a luz espalhada, depois da passagem mais concentrada do pulso,

volta para a região central (ângulos menores). A mesma situação ocorre com o espectro para concentração menor de traçador no pulso, Figura 6.26.

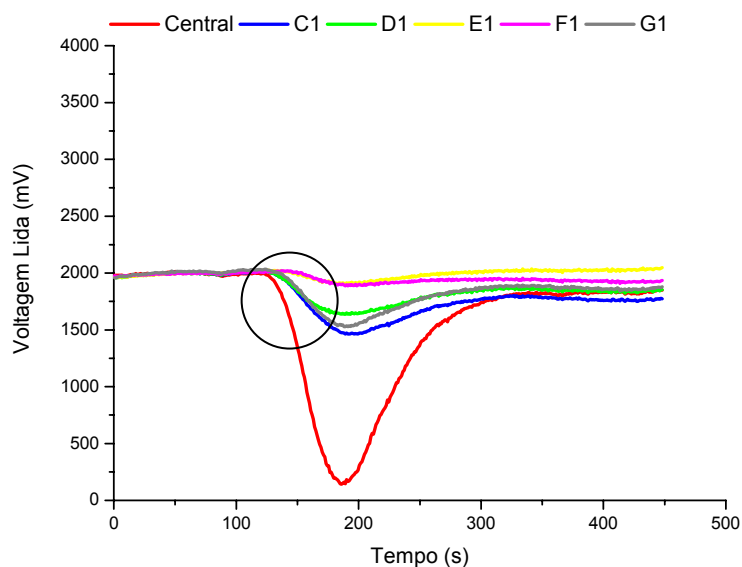


Figura 6.25 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PS a 240°C. Circulo mostra a diferença de tempo entre a resposta das diferentes FCs.

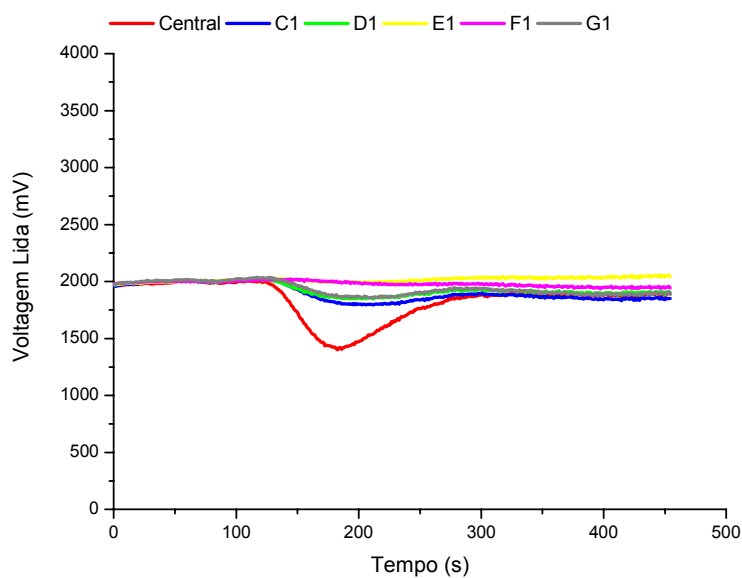
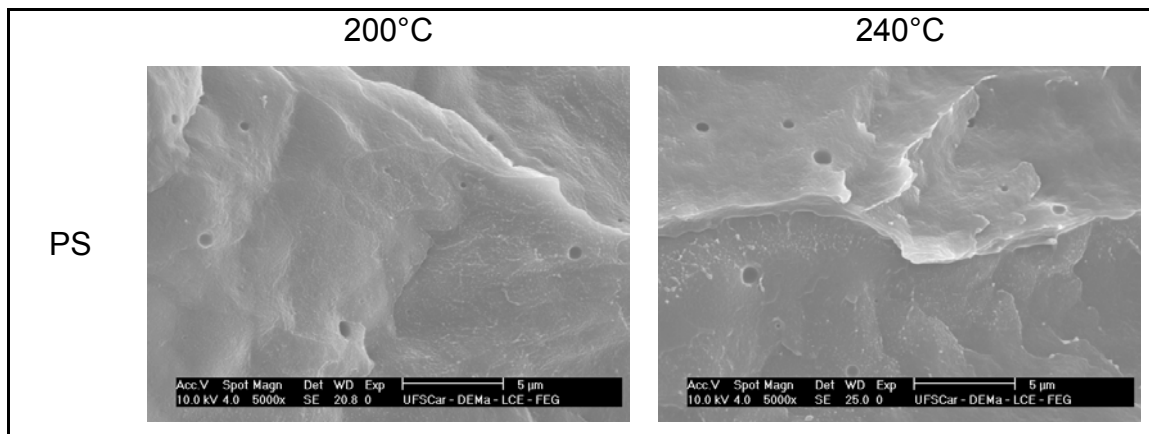


Figura 6.26 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PS a 240°C.

Estes comportamentos apresentados pelas curvas dos pulsos processados a diferentes temperaturas podem melhor serem compreendidos quando comparados com as micrografias feitas para concentração de 0,1g de PS a 200 e 240°C. Conforme já mencionado, foram colhidas amostras na saída da extrusora (matriz) dos pulsos processados e estas foram caracterizadas *off-line* por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em se tratando de análises de dispersões pouco concentradas, tomou-se como referência para caracterização por MEV as amostras geradas pelos pulsos de maior concentração. As micrografias obtidas para as dispersões poliméricas de PS são mostradas na tabela 3.

Tabela 3: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,1g de PS processados a duas temperaturas diferentes.



Os espectros de espalhamento de luz gerados por pulsos de PA6 a diferentes concentrações, pelo detector LALLS, são mostrados nas próximas figuras. A medidas foram feitas com materiais extrudados a 220 e 240°C

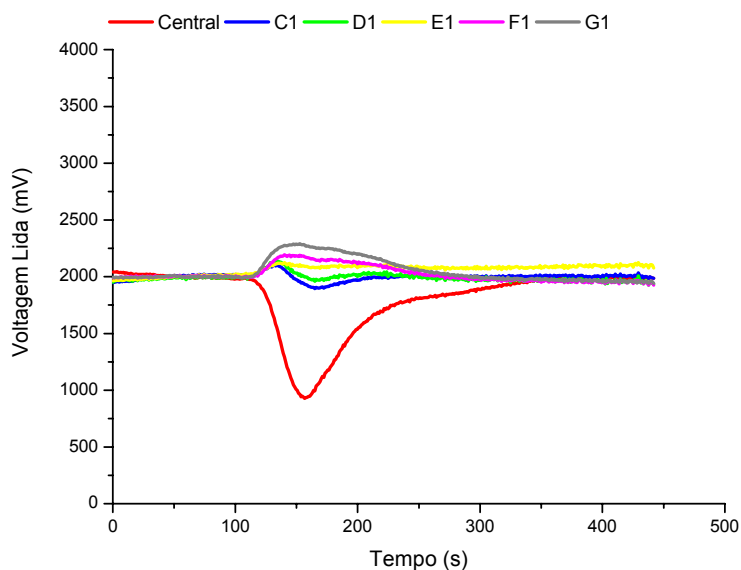


Figura 6.27 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PA6 a 220°C.

Na Figura 6.27, nota-se um comportamento bimodal bastante sutil para a resposta das fotocélulas posicionadas a maiores ângulos na placa detectora e mais acentuado para os menores ângulos. Apesar deste espectro apresentar perfil de espalhamento similar ao PS200 (Figura 6.21), observa-se uma amplitude de espalhamento menor.

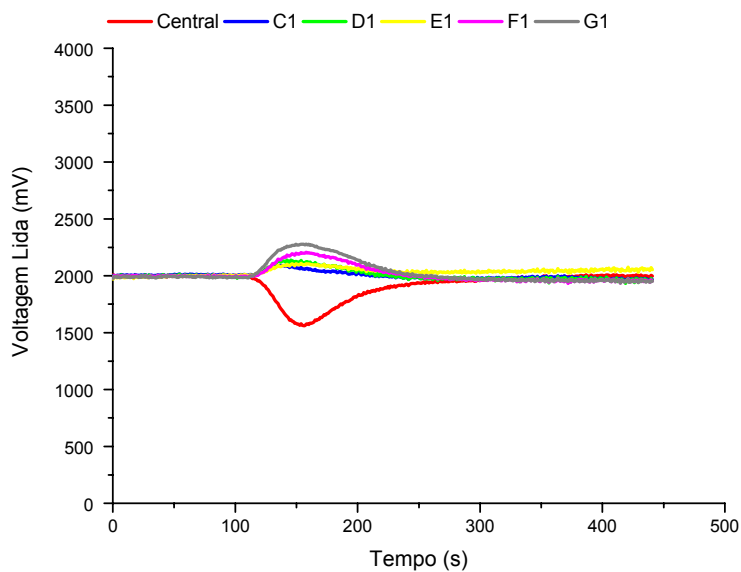


Figura 6.28 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PA6 a 220°C.

O espalhamento de radiação gerado pelo processamento de traçadores de PA6 a temperaturas mais elevadas (240°C), é mostrado na Figura 6.29 e Figura 6.30.

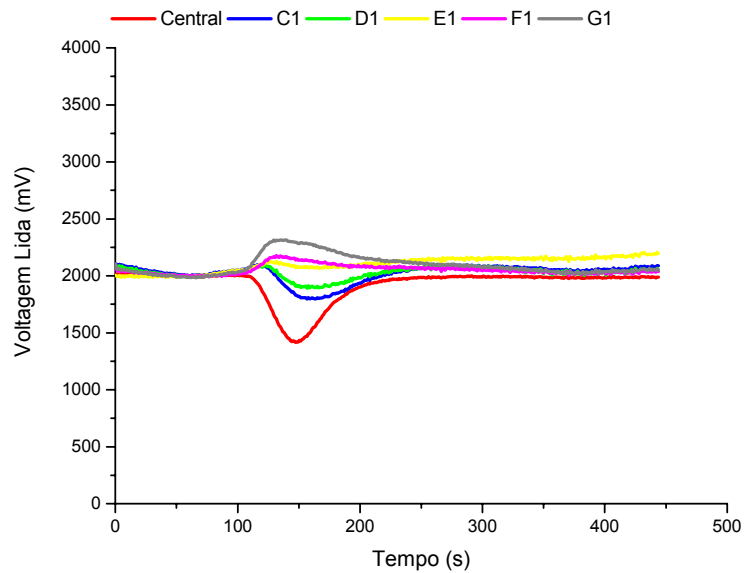


Figura 6.29 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,1g de PA6 a 240°C.

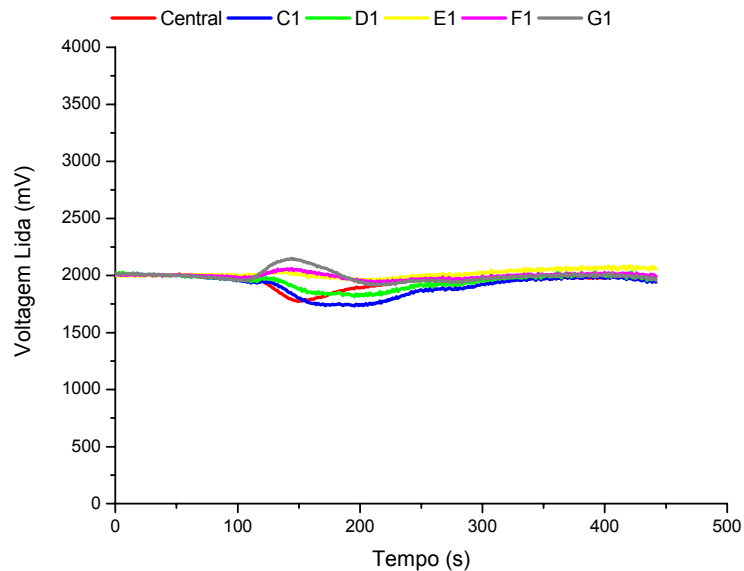


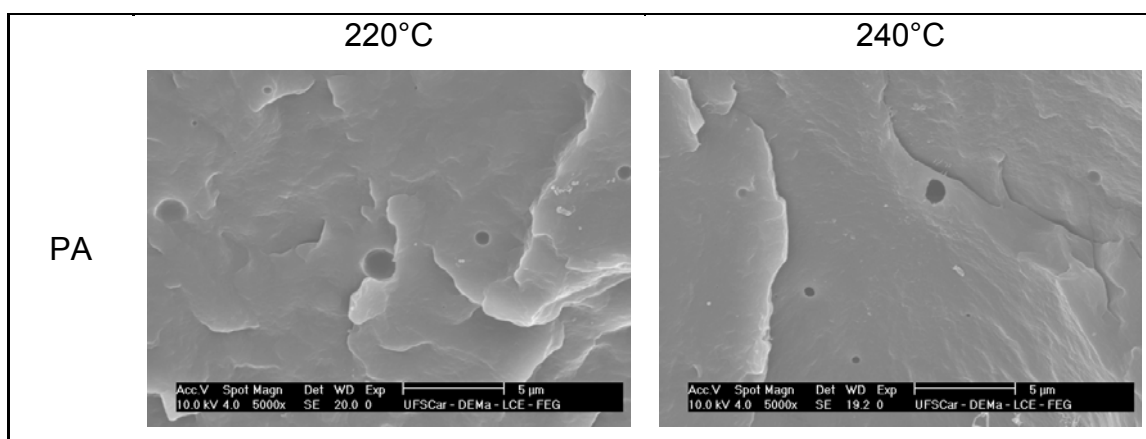
Figura 6.30 Espectro obtido com detector LALLS com pulso de 0,05g de PA6 a 240°C.

Nota-se que para o marcador de PA processado a 240°C (Figura 6.29), os espectros não apresentam curva do tipo bimodal, mesmo para concentrações mais elevadas do marcador no pulso (0,1g), diferentemente do observado para os pulsos PS200 (Figura 6.21) e PA220 (Figura 6.27) nesta mesma concentração, apresentados anteriormente. Neste caso (Figura 6.27), mesmo em situação de maior concentração do traçador, ou seja, com grande quantidade de partículas em um dado volume, o espalhamento múltiplo não é significativo a ponto de ser detectado gerando um espectro composto por curvas com um único pico. O espalhamento da radiação, neste caso, foi registrado pelas fotocélulas deste raio durante toda a passagem do pulso pela matriz, assim parte significativa da luz espalhada não foi para fora do raio medido.

Estes resultados diferentes com a mudança de temperatura, sugerem que as morfologias obtidas durante o processamento trazem consigo consideráveis diferenças, que serão discutidas adiante.

As micrografias obtidas para as dispersões poliméricas de PA6 são mostradas na tabela 4.

Tabela 4: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,1g de PA6 processados a duas temperaturas diferentes. As morfologias são apresentadas em duas escalas de aumento.



Durante a análise das imagens no microscópio eletrônico de varredura, utilizou-se uma ferramenta do *software* deste equipamento para medir o diâmetro das partículas dispersas, não só nas regiões fotografadas, mas também em outras regiões das amostras. A Figura 6.31 mostra a média e a distribuição do tamanho das partículas presentes nos 2 traçadores poliméricos processados a diferentes temperaturas.

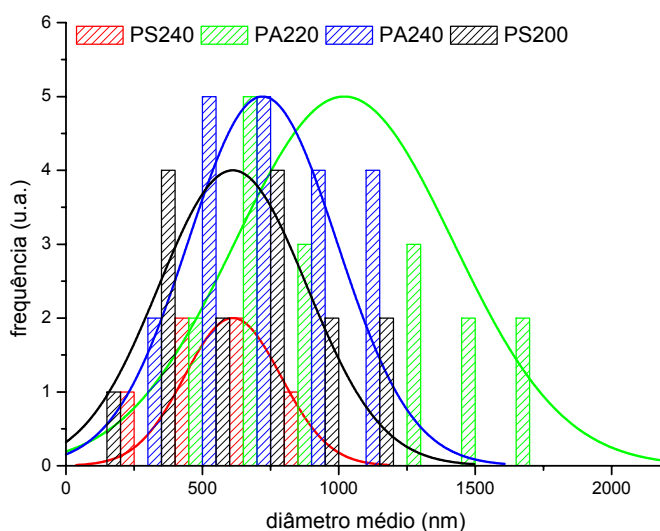


Figura 6.31 Distribuição de tamanho de partículas geradas durante o processo de extrusão com traçadores de PS e PA6 a diferentes temperaturas.

Vemos que a alteração na temperatura durante o processo de extrusão aparentemente resultou em diferentes distribuições de tamanho de partículas (DTP), para os dois marcadores utilizados. Os pulsos processados a temperaturas mais baixas apresentam uma maior distribuição de tamanho de partículas. Para o PS, apesar da DTP ser diferente, o tamanho médio é praticamente o mesmo para as duas temperaturas. Porém no caso de PA6, o aumento da temperatura provocou uma redução no diâmetro médio das partículas, bem como um estreitamento na distribuição do tamanho de partículas.

Diante da análise do caminho óptico da luz espalhada, através dos espectros, para cada um dos marcadores a diferentes temperaturas e das morfologias geradas, através das micrografias e considerando que no estado fundido o material mantenha a proporção entre os índices de refração a temperatura ambiente, podemos fazer uma análise mais detalhada dos resultados obtidos.

Segundo as micrografias (Tabela 3) PS200 parece ter distribuição de tamanho de partículas muito maior que o mesmo marcador processado a 240°C. Analisando os perfis dos espectros para estes dois casos, Figura 6.21 e Figura 6.25, supõe-se que as propriedades de movimento de fases dispersas tem dependência com a dimensão dos componentes. Assim uma possível explicação é que a difusão de partículas de tamanhos diferentes, imersas em uma matriz no estado fundido, pode assumir cinética de propagação também diferente. Espera-se, por isso, uma distribuição de tempo de residência, diferenciada para as partículas de maior e menor tamanho, dependendo da distribuição do tamanho das partículas de um determinado pulso. Neste caso (PS200) onde a distribuição de tamanho de partículas é bem maior que no PS240, observando a Figura 6.32, nota-se que primeiramente atingem o detector óptico as partículas de menor dimensão e em menor concentração, iniciado o fenômeno de espalhamento de luz. Por isso, apesar de haver resposta em todas as fotocélulas deste raio, há uma resposta mais abrupta das fotocélulas posicionadas a maiores ângulos na placa detectora, haja vista que, partículas menores espalham luz a ângulos maiores. Em um segundo momento se dá a passagem da parcela mais concentrada do pulso polimérico, onde o espalhamento é máximo. Neste momento a luz é espalhada para fora do raio medido e/ou o efeito de espalhamento múltiplo, devido à alta concentração, sobrepõe-se ao espalhamento simples, gerando o vale que vemos nas curvas. Podemos dizer que este é o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz espalhada durante a passagem da parcela do pulso de menor para maior concentração. Após a travessia desta parcela mais concentrada pelo detector, vemos, na curva, que o pulso vai retomando gradativamente a concentração inicial – condição de menor concentração – pois há novamente

aumento das intensidades lidas. Podemos observar ainda, neste espectro, que a evolução do caminho óptico da luz neste segundo momento é inverso ao primeiro. Neste caso a intensidade da luz espalhada começa a diminuir primeiramente nas fotocélulas mais externas, exprimindo que está voltando para o centro, ou seja, a morfologia deste final de pulso está fazendo com que a luz seja espalhada a ângulos menores. Observa-se uma maior retomada da intensidade nas fotocélulas mais internas que é seguida de uma queda bem mais amena, principalmente da fotocélula C1. Se partículas maiores espalham luz a ângulos menores, então temos neste final de pulso, segundo o espectro, partículas de maior tamanho, em baixa concentração. Até que o pulso deixe completamente a matriz, voltando os sinais à condição de iluminação inicial (linha base).

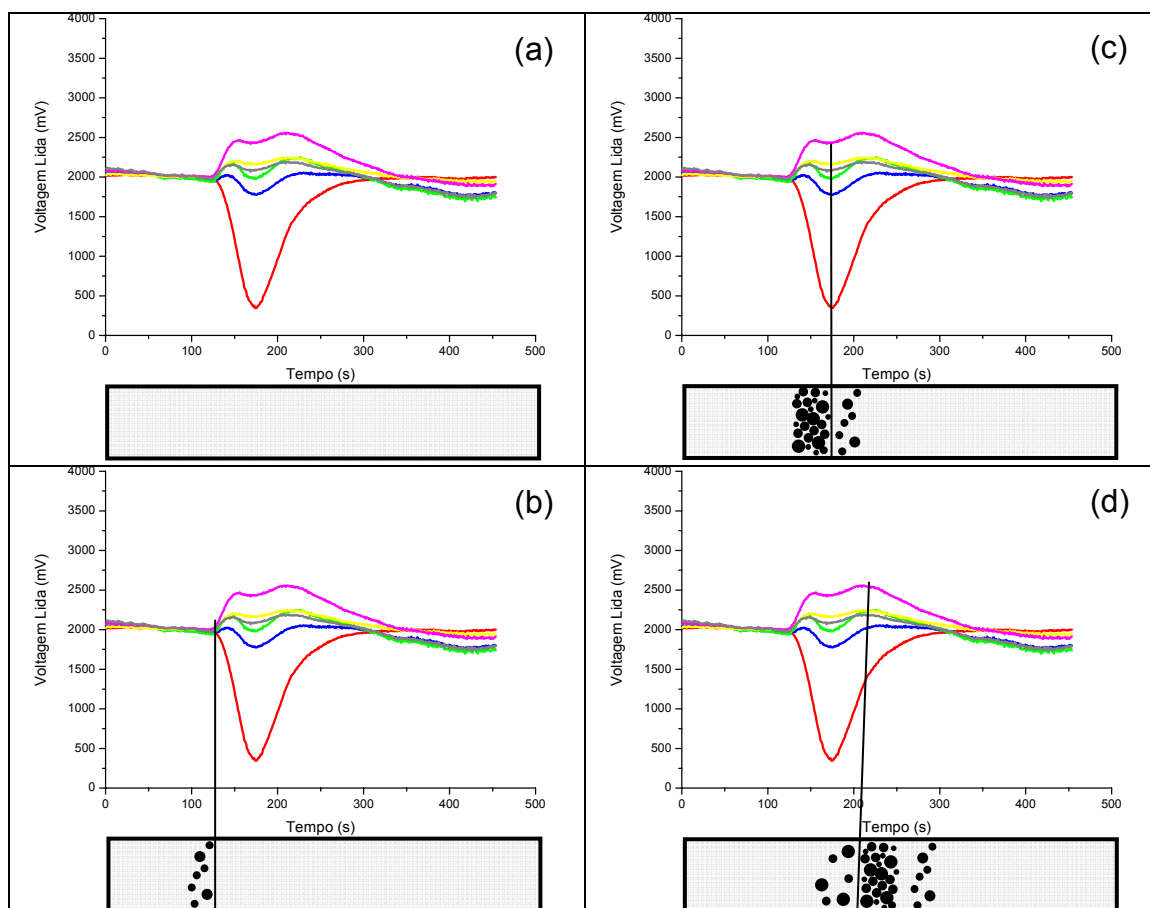


Figura 6.32 Suposição do desenvolvimento da morfologia do pulso com a variação do tempo. Em (a) passagem apenas do polímero de fluxo pelo detector; (b) resposta do detector óptico com a chegada da primeira porção do

pulso pouco concentrado e composto pelas partículas menores; (c) chegada da porção mais concentrada do pulso no detector com maior distribuição de tamanho de partículas; (d) resposta do detector ao passar a porção final do pulso novamente mais diluído e com partículas em média maiores que o início do pulso.

Seguindo este mesmo raciocínio, vemos que no espectro referente ao pulso 0,1g de PS a 240 (Figura 6.25), o qual apresenta uma distribuição de tamanho de partículas bem mais estreita que no espectro referente ao pulso 0,1g de PS a 200 (Figura 6.21), o pulso deve atingir a região analisada subitamente, propagando-se como um bloco – como pulso de fato. Assim, estas partículas apresentam diâmetros médios bem mais parecidos entre si, desta forma propagam-se através da matriz com propriedades de movimento bastante próximas, por isso este pulso atravessa a matriz com uma diferença na concentração que deve ser mínima. Então, quando o pulso conciso é exposto subitamente ao laser, toda a radiação é repentinamente espalhada para fora da região que está sendo lida pelo detector e/ou novamente devido à alta concentração o efeito do espalhamento múltiplo de luz sobrepõe-se ao simples, gerando curvas invertidas, que exprimem radiação de menor intensidade que a da linha de base. Do mesmo modo, o pulso repentinamente sai da região analisada, e as fotocélulas voltam a ser iluminadas como na condição inicial.

Estes resultados sugerem, portanto, que existe dependência entre o diâmetro médio da partícula e a cinética de movimento que elas desenvolvem no fluxo durante o processo de extrusão.

Ao compararmos os espectros de PS (Figura 6.21 e Figura 6.25) e PA (Figura 6.27 e Figura 6.29) fica claro o efeito da diferença entre os índices de refração. Quanto maior a diferença entre os índices de refração maior o ângulo de espalhamento. Os índices de refração dos materiais envolvidos são $n_{PP} = 1,49$, $n_{PA} = 1,54$ e $n_{PS} = 1,59$. Como a diferença entre os índices é menor entre PP e PA do que entre PP e PS, significa que os efeitos de espalhamento no PA são menos intensos, uma vez que seja mantida a proporcionalidade dos

índices de refração entre os materiais no estado fundido como na temperatura ambiente.

A mudança na temperatura gerou morfologias de distribuição e tamanho médios de partículas maiores para o pulso de 0,1g de PA a 220°C, Figura 6.27. Observa-se o mesmo perfil de comportamento que o espectro resultante do espalhamento de luz pelo pulso de PS a 200°C, com grande distribuição de tamanho de partículas, porém, com efeito menos acentuado. Isto se deve ao fato da diferença entre os índices de refração de PP e PA ser menor que no caso de PP e PS.

Para os pulsos de PA a 240°C o efeito do aumento de temperatura sobre a morfologia foi o mesmo que para pulsos de PS processados a 240°C. Portanto a resposta do detector LALLS para este caso é similar, como visto na Figura 6.29. Porém como a diferença entre os índices de refração é menor, no caso do traçador de PA6 em matriz de PP, estes pulsos espalham a radiação a menores ângulos que o anterior. Portanto, apesar do pulso ser conciso, como no caso do PS a 240°C, os ângulos mais externos respondem positivamente, o restante da radiação espalhada foi direcionada para ângulos maiores que estes.

Conforme já observado, para os pulsos de PA6, além das DTP serem diferentes, temos também tamanhos médios de partículas distintos. Comparando a Figura 6.28 (PA220) e a Figura 6.30 (PA240), com concentrações do marcador no pulso de 0,05g, quando não se tem mais evidenciado o efeito do espalhamento múltiplo de luz, observa-se que em PA220 tem-se respostas todas positivas, enquanto que em PA240 tem-se respostas negativas das fotocélulas posicionadas mais internamente (não houve espalhamento a menores ângulos) e respostas positivas apenas das fotocélulas que ocupam maiores ângulos da placa detectora. Sabemos também através da caracterização *off-line* (MEV), que o tamanho médio de partículas é menor para o PS240. Isto mostra que o equipamento responde de acordo com o previsto pela teoria, pois partículas menores de PA estão espalhando luz a maiores ângulos, tanto é que apenas as mais externas respondem positivamente, o restante da radiação espalhada está atingindo

angulações além da placa. Por outro lado as partículas com maiores diâmetros médios, PA220, tem respostas em todos os ângulos do raio medido, inclusive os mais internos, portanto a maior densidade de luz espalhada está certamente sendo captada pelo detector, o que comprova que as maiores partículas estão espalhando luz a menores ângulos.

Para concentrações mais diluídas dos traçadores nos pulsos, foi observado, em todos os casos estudados, que o efeito de espalhamento múltiplo de luz não é mais evidente, devido à redução da concentração. Porém nota-se sempre que o perfil de espalhamento da luz é o mesmo, ou seja, o caminho óptico percorrido pela radiação espalhada é similar, para os pulsos de mesmo material, somente em amplitudes diferentes. Isto sugere que o fator determinante para o desenvolvimento da morfologia nestas dispersões são os materiais utilizados como pulso (PS e PA) e as condições de processo assumidas (diferentes temperaturas). A concentração do traçador, para as porções baixas utilizadas, aparentemente, não influencia o desenvolvimento da morfologia. Este pensamento é confirmado pela comparação entre os espectros de mesmos sistemas e condições de processo, apenas com concentrações diferentes do marcador. Então, através dos espectros das dispersões de 0,05 / 0,033 / 0,025, podemos afirmar que comparativamente todos os pulsos de PS a 200°C tem uma maior distribuição de tamanho de partículas em relação ao PS a 240°C e que PA a 220°C, em todas as concentrações tem maiores diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas que o PA processado a 240°C. Em suma, a distribuição de tamanho de partículas foi influenciada pela temperatura de processamento e não pela concentração, uma vez que apresenta sempre os mesmos perfis de espalhamento para todas as concentrações, tanto para PS como para PA6.

Nota-se, por fim, em alguns espectros a não linearidade da linha base. Isto foi atribuído à ineficiência de resfriamento do cone refrigerado que permitiu o aquecimento das fotocélulas, provocando instabilidade durante a aquisição de dados. Quando o aquecimento era percebido, o resfriamento das fotocélulas era feito com ar frio, até atingir temperatura ambiente, então as medidas eram retomadas. Como houve uma variação de temperatura das

fotocélulas, os gráficos sem deslocamento apresentam valores de linha de base diferentes para as mesmas fotocélulas. Outro fator que pode ter influenciado na alteração da linha de base durante as medidas foi a limpeza das janelas de borosilicato. Apesar de haver vedação entre estas janelas e a matriz, uma quantidade bem modesta de polímero foi capaz de passar entre estas paredes e atingir a superfície superior da janela. Por isso, quando o sinal do detector começava a não ser mais constante fazia-se a limpeza deste vidro, obviamente, com o sistema todo montado na extrusora. Mas o fato é que houve variação do “grau de transparência” destas janelas em diferentes medidas

Diante de todos os resultados apresentados, podemos concluir que o *Protótipo II*, apresenta dados reprodutíveis, mostrando estabilidade do equipamento, e possibilitando-nos influir sobre a distribuição do tamanho de partícula e tamanho médio de partículas, ao menos comparativamente.

6.8 Análise dos espectros obtidos por difração da radiação, através do detector LALLS, por traçadores cerâmicos a diferentes concentrações e temperaturas

Para análise dos espectros gerados por pulsos cerâmicos, cabem algumas considerações de difração gerada por um colóide em que a fase dispersa é opaca. Se supusermos que uma fonte luminosa está localizada a uma grande distância, podemos dizer que a luz propaga-se em forma de ondas planas. De acordo com a teoria de Huygens se a radiação encontrar um anteparo opaco que contenha um pequeno furo, os raios da parcela da radiação que passar pelo orifício propagar-se-ão radialmente a partir dele, fenômeno chamado de difração. Segundo o pensamento desenvolvido na seção 2.4, quanto menor o diâmetro do orifício da barreira, maior será a dispersão da luz que através do furo.

Consideremos agora um anteparo que contém, ao invés de um, vários orifícios dispostos lado a lado. Nessa situação a radiação que passará por cada

um deles também será difratada pelo seu respectivo orifício. O fenômeno será agora amplificado, pois, do outro lado do anteparo, a distribuição da intensidade luminosa total será a soma das contribuições da luz oriunda de cada um dos furos. Por descreverem caminhos ópticos diferentes, os feixes luminosos interferem-se do outro lado do obstáculo criando uma figura composta por franjas de interferência. Então, se os furos forem suficientemente próximos, teríamos o que se pode chamar de grade de difração. O fato é que, seguindo o raciocínio de Huygens para o efeito de difração, quanto menor o diâmetro dos furos, maior o ângulo no qual a luz será dispersa pelos orifícios.

Tomemos um sistema coloidal onde a matriz seja transparente e a fase dispersa, opaca. As partículas dispersas barram a luz, enquanto que a fase dispersora permite que a luz viaje através dela. Neste sentido podemos fazer a analogia em que a distância entre as extremidades das partículas comporta-se como os furos do anteparo, por permitir que a luz se propague, e as partículas, por bloquearem a luz, fazem o papel das partes do anteparo que restaram após os furos serem feitos (Figura 6.33).

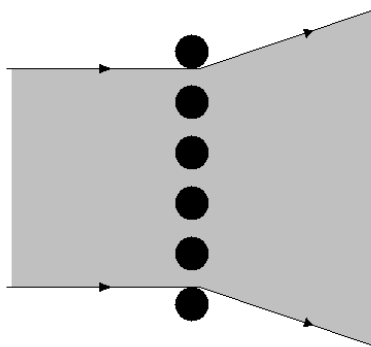


Figura 6.33 Efeito de difração gerada por partículas opacas imersas em meio transparente.

Analogamente ao anteparo furado, neste sistema, quanto menor a distância entre as partículas, menor o espaço que permite a passagem de luz e, conseqüentemente, mais acentuado será o efeito de difração, implicando em um maior ângulo de dispersão da luz.

Comparativamente duas situações podem acentuar o efeito de difração da luz, por fazerem com que o espaço por onde a luz passa seja reduzido. Se em dois volumes iguais de dispersão houverem diferentes tamanhos de partículas, o colóide que possui as partículas maiores apresentará caminhos mais estreitos pelos quais a luz pode passar. Pois, se as partículas dispersas possuírem maiores volumes e, por conseqüência maiores raios, teríamos, em um mesmo volume, uma menor quantidade de material da fase dispersora, que é a parcela do conteúdo que permite a passagem de luz. Por analogia, é como se tivéssemos orifícios menores no anteparo. Com efeito, quanto maior o tamanho das partículas constituintes da fase dispersa, mais proeminente será o efeito de difração e, com isso, maior o ângulo no qual a luz será dispersa ao atravessar o colóide.

Um outro fator determinante nas dimensões das aberturas através das quais a luz viaja por uma dispersão é a quantidade de partículas da fase dispersa. Em um mesmo volume, quanto maior a quantidade de partículas, menor a proporção de material da fase dispersora. Pelo mesmo motivo que o citado anteriormente (maior volume de fase dispersa), isso implicará em um caminho mais estreito pelo qual a luz pode atravessar a dispersão que, da mesma forma, gerará um maior espalhamento da luz que passa pelo material. Em suma, os efeitos de difração serão intensificados - terão maior ângulo de dispersão da luz – quanto maior o volume e/ou quantidade de partículas da fase dispersa. De modo contrário, a luz será menos dispersada quanto menor for o volume e/ou a quantidade de partículas da fase dispersa.

Conforme dito anteriormente, pulsos cerâmicos foram medidos novamente nesta segunda extrusão. Neste momento dedicou-se um pouco mais para a compreensão de resposta de difração apresentada pelo detector. Todos os pulsos cerâmicos foram processados a 200°C, 75 rpm e 2 Kg/h. Mediu-se difração de pulsos com dispersão estreita de tamanho de partícula em média de 2 e 0,5 μm , para Al_2O_3 e TiO_2 .

Os espectros obtidos por difração de luz, gerada por partículas de Al_2O_3 e TiO_2 , na direção do fluxo polimérico são mostrados nas Figuras 6.34 até 6.41.

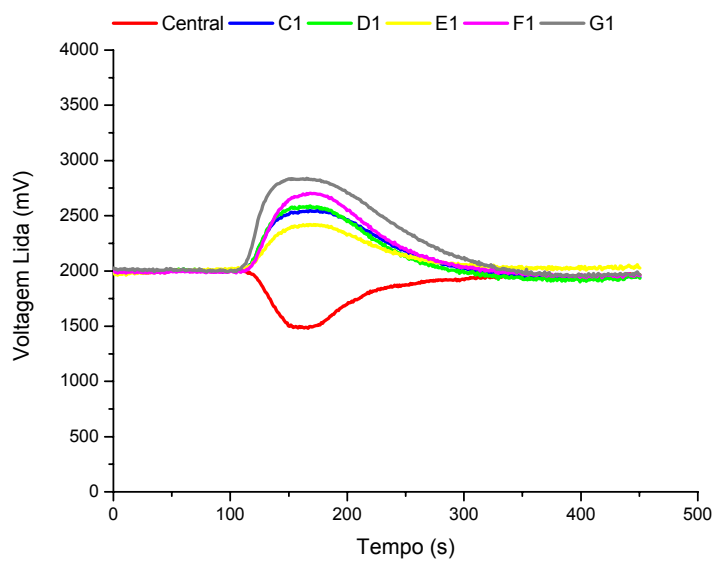


Figura 6.34 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de Al_2O_3 (2 μm) na direção do fluxo polimérico.

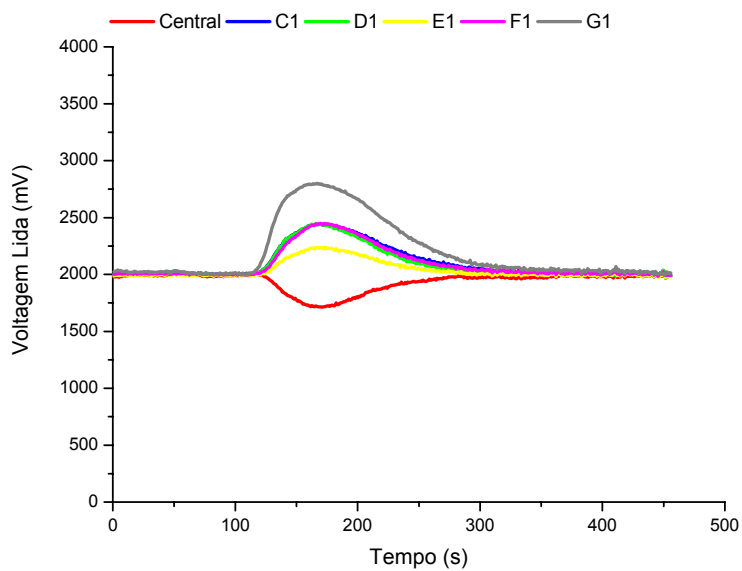


Figura 6.35 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de Al_2O_3 (2 μm) na direção do fluxo polimérico.

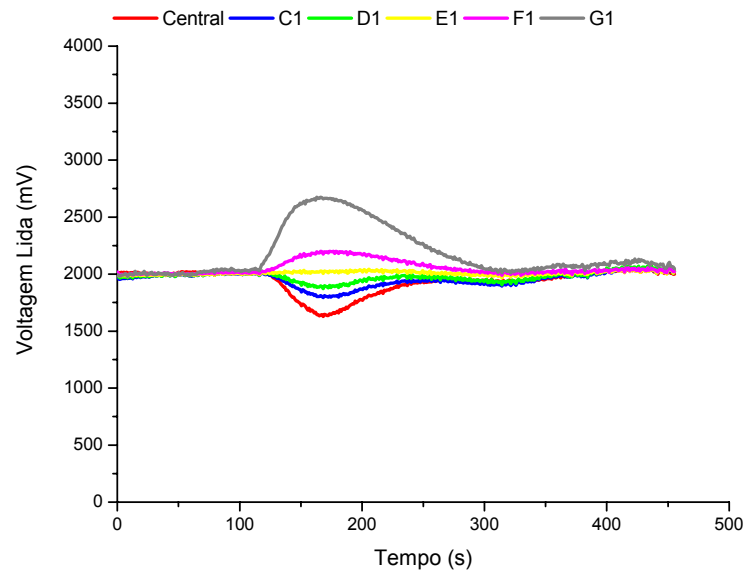


Figura 6.36 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de Al_2O_3 ($0,5\mu\text{m}$) na direção do fluxo polimérico.

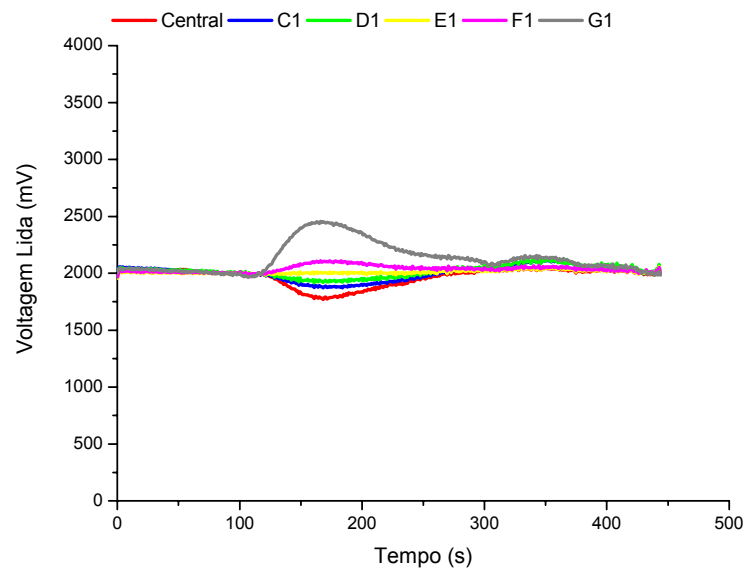


Figura 6.37 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de Al_2O_3 ($0,5\mu\text{m}$) na direção do fluxo polimérico.

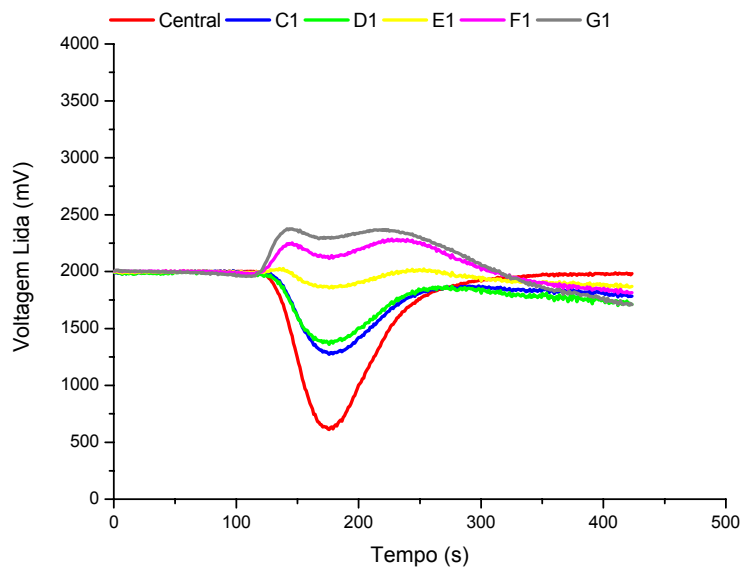


Figura 6.38 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de TiO_2 ($2 \mu\text{m}$) na direção do fluxo polimérico.

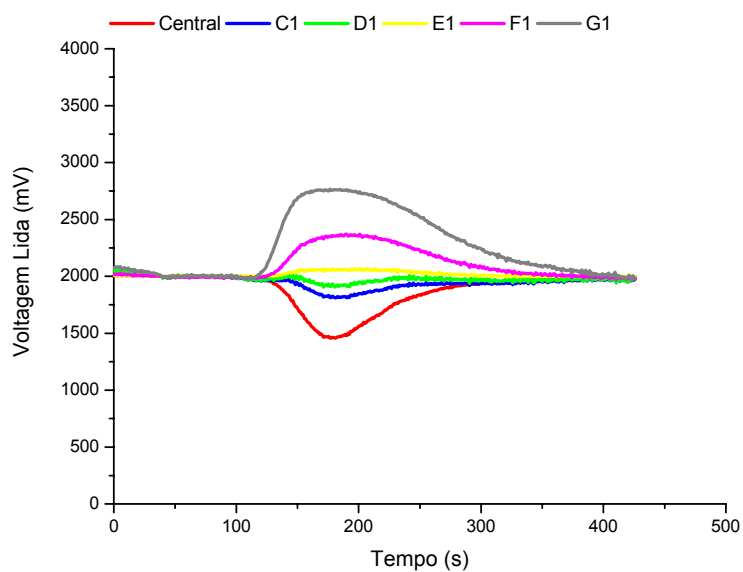


Figura 6.39 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de TiO_2 ($2 \mu\text{m}$) na direção do fluxo polimérico.

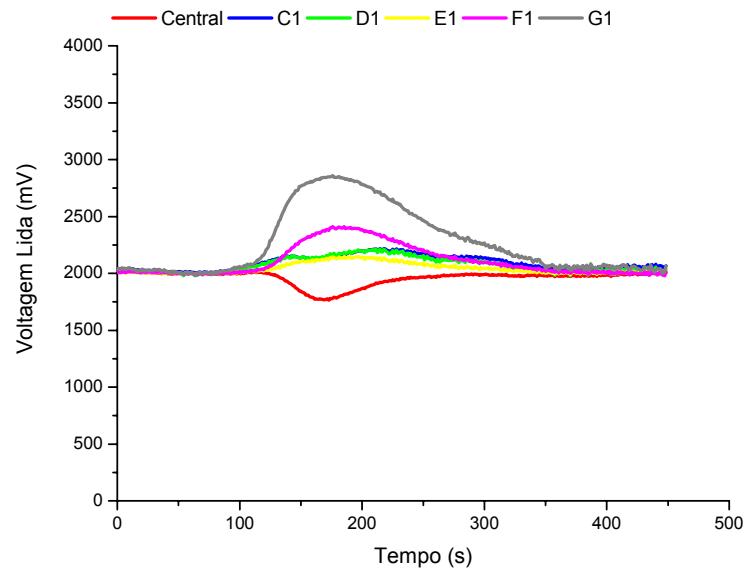


Figura 6.40 Resultado obtido com pulso de 0,025 g de TiO_2 (0,5 μm) na direção do fluxo polimérico.

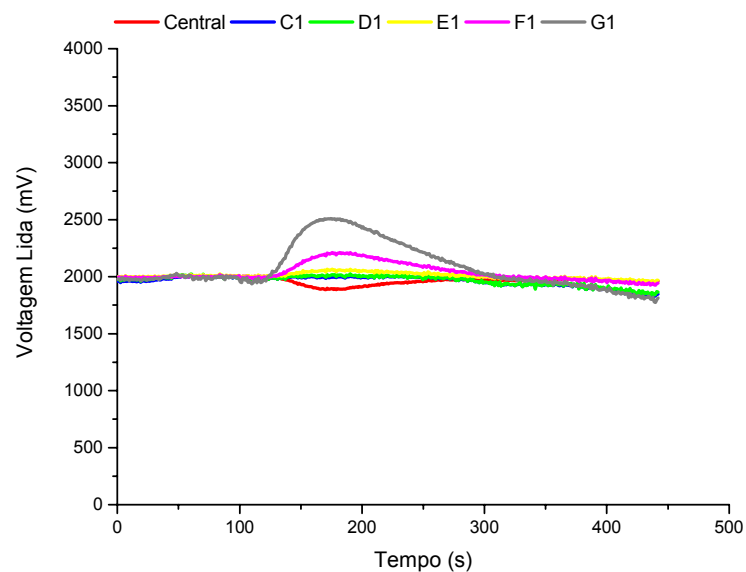


Figura 6.41 Resultado obtido com pulso de 0,0125 g de TiO_2 (0,5 μm) na direção do fluxo polimérico.

Através de uma análise comparativa entre os espectros pode-se verificar que, como no caso de fase minoritária polimérica, quanto maior a concentração

da fase dispersa, maior a quantidade (densidade) de luz espalhada, uma vez que o pico representativo da fotocélula central é, em módulo, mais intenso.

Os resultados obtidos usando pulsos cerâmicos apresentam algumas diferenças em relação aos dois materiais estudados (Al_2O_3 e TiO_2). Comparando as Figuras 6.38 e 6.40, nota-se que para TiO_2 , com distribuição média de tamanho de partículas de $2\mu\text{m}$ (Figura 6.38), as curvas G, F e E apresentam pico duplo. Isto significa que quando a porção de maior concentração do pulso está passando pelo detector a luz é espalhada para ângulos maiores que o raio detector, diminuindo a intensidade de luz nestas fotocélulas. Quando a concentração deste pulso diminui, o caminho óptico da luz se repete, aumentando novamente a intensidade lida pelas fotocélulas. Para as células fotodetectoras C e D, a curva invertida significa a ausência de luz nestas angulações naquele intervalo de tempo. Na Figura 6.40 (TiO_2 $0,5\mu\text{m}$ a $0,025\text{g}$), nota-se que o padrão de espalhamento foi abrangido pela placa detectora, uma vez que todas as curvas de espalhamento são positivas, indicando que, neste caso, a luz espalhada é a menores ângulos. Isso deve-se ao fato das distâncias entre as partículas (o livre caminho médio entre as extremidades das partículas por onde a luz pode passar) serem maiores quando os pulsos possuírem partículas de $0,5\mu\text{m}$ que quando o que contém partículas de $2\mu\text{m}$ de diâmetro. Como sabemos, quanto menor a área pela qual a luz passar, mais intensificado será o efeito de difração da luz, produzindo um ângulo de espalhamento maior.

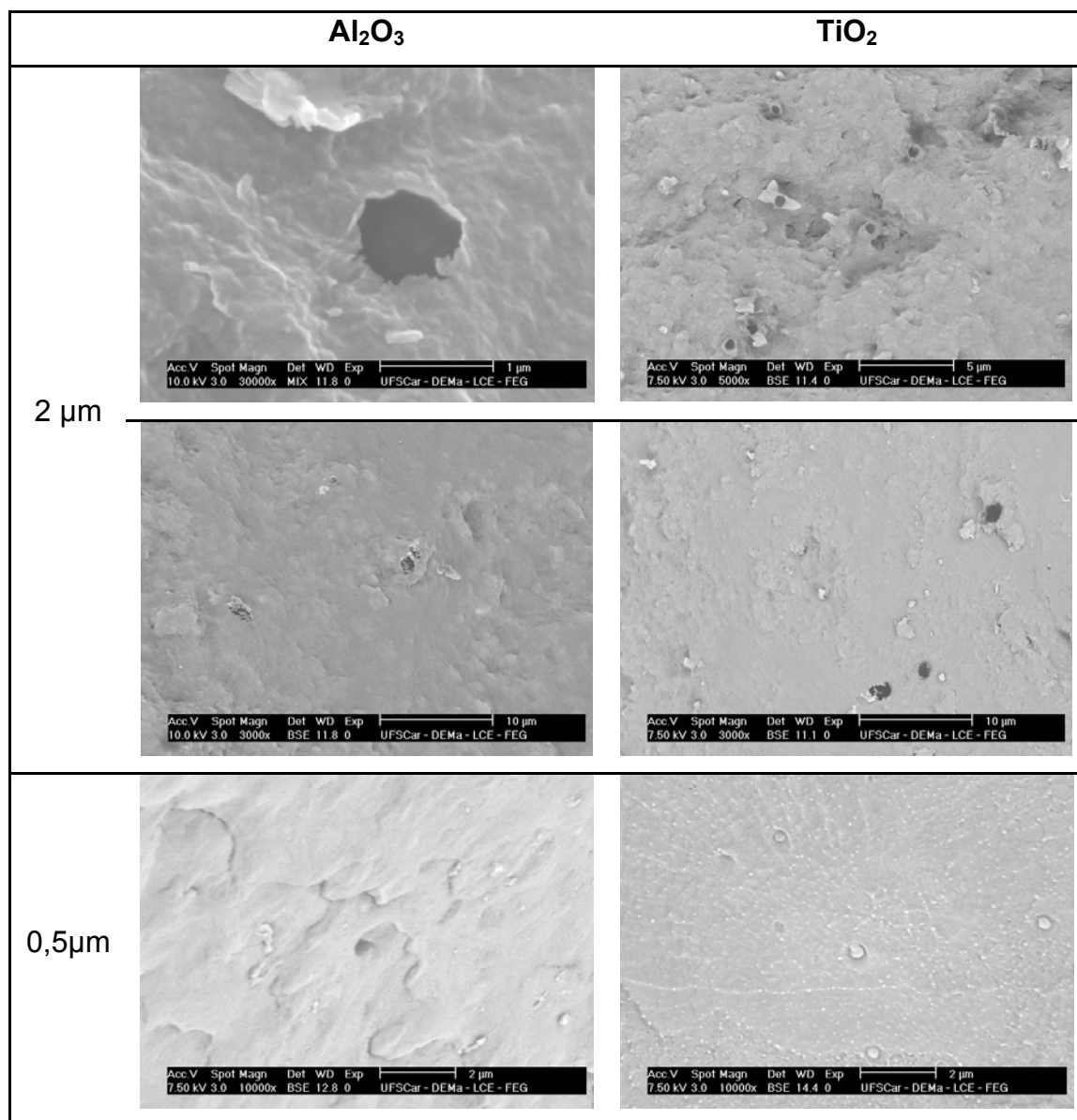
Observando a Figura 6.34 (Al_2O_3 $2\mu\text{m}$) notamos que o perfil de espalhamento é bem comportado, ou seja, todas as fotocélulas deste raio recebem luz espalhada e, por isso, respondem de maneira positiva, como no caso do TiO_2 $0,5\mu\text{m}$. Já na Figura 6.36 (Al_2O_3 $0,5\mu\text{m}$) o perfil de intensidades de respostas das fotocélulas C e D é invertido por, praticamente, não receberem luz espalhada, enquanto que F e G, respondem positivamente. A presença de picos invertidos significa, conforme já dito, a ausência de luz naquele instante. Então pelo perfil apresentado pelas curvas da Figura 6.36, nota-se que a luz é espalhada a ângulos onde estão localizadas as fotocélulas

F e G e a maiores que estes. O mesmo comportamento se repete para as concentrações mais baixas de alumina e dióxido de titânio.

Se pensarmos em termos das esferas cerâmicas como os anteparos opacos para a passagem de luz, sabemos conforme descrito anteriormente que quanto maior o diâmetro e/ou maior a quantidade de partículas da fase dispersa, maior o ângulo de dispersão da luz. Nos pulsos analisados há uma mesma concentração em massa da fase dispersora. Isto significa que para um mesmo volume na situação de maior tamanho médio de partículas há uma quantidade menor de esferas. Já para tamanho médio menor há uma quantidade de partículas maior; resumindo, temos sistemas com as duas situações possíveis de intensificação do efeito do ângulo de difração. Considerando as densidades dos dois materiais (Al_2O_3 e TiO_2) calculou-se aproximadamente a densidade de partículas em um mesmo volume. O número de partículas, neste caso, para um tamanho médio de $0,5 \mu\text{m}$ é 64 vezes maior que para tamanho médio de $2 \mu\text{m}$. Sendo assim, os resultados obtidos sugerem que para cada uma das cerâmicas analisadas ora prevalece o tamanho médio da partícula, ora a quantidade de partículas dispersas. Para a alumina o efeito de concentração de partículas parece mais relevante, uma vez que partículas menores, porém em maior quantidade, espalharam luz a maiores ângulos. Enquanto que para o caso do dióxido de titânio o efeito tamanho de partícula foi decisivo ao espalhar luz a maiores ângulos do que as partículas de maior tamanho.

As micrografias obtidas para as amostras polímero/cerâmica são mostradas na Tabela 5. Devido à concentração bastante baixa da fase dispersa encontrou-se grande dificuldade em localizar regiões na amostra com quantidade significativa de partículas, por isso estas imagens não apresentam todas a mesma escala de aumento.

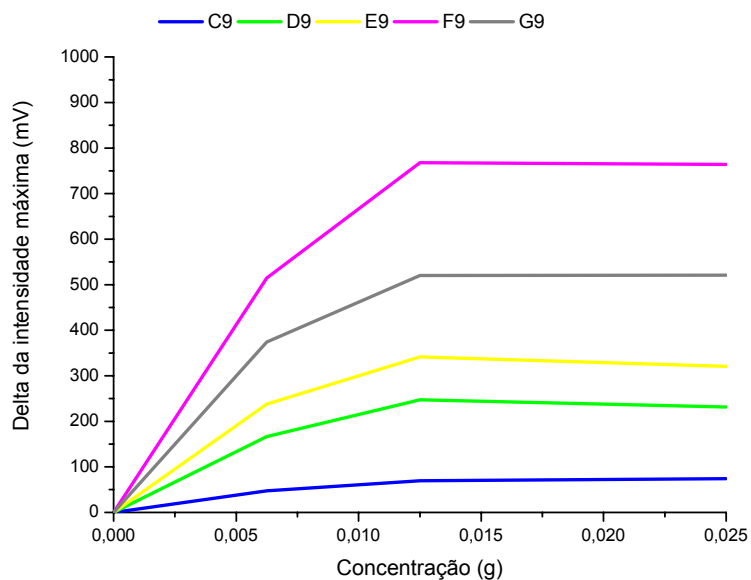
Tabela 5: Comparações entre micrografias obtidas para pulsos de concentração 0,025g de Al_2O_3 ou TiO_2 com duas distribuições de tamanho de partículas. A barra de escala não é a mesma para todas as micrografias



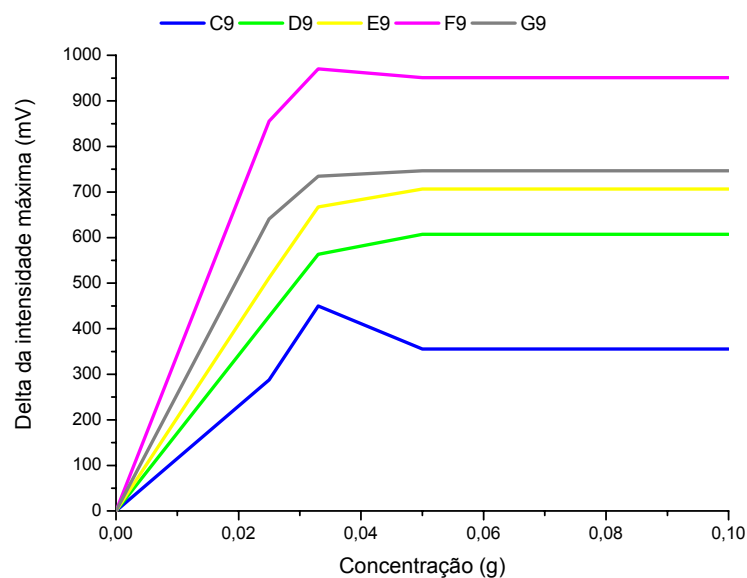
6.9 Estudo da concentração máxima do traçador no pulso para que ocorra predominantemente espalhamento simples de luz

Como existe uma tendência sempre de diminuição da intensidade de luz espalhada com a redução da concentração da fase dispersa e para a maior concentração ocorre o aparecimento de picos duplo, plotou-se a variação (Δ) de intensidade do pico mais intenso, de cada espectro, para avaliar o

comportamento da intensidade com a concentração. Para os casos de curva com picos duplos considerou-se o valor como se fosse a concentração anterior. Dois exemplos destas curvas são mostradas na Figura 6.42.



(a)



(b)

Figura 6.42 Variação da intensidade máxima com a concentração. (a) Al_2O_3 ($2\mu\text{m}$) a 200°C ; (b) PS a 200°C .

Fica evidente neste caso o limite de resposta com apenas um pico de intensidade ou de efeito predominantemente de espalhamento simples de luz, a partir deste ponto ocorre uma saturação da dispersão, onde o fenômeno majoritário é o espalhamento múltiplo de luz. Os gráficos mostram que a concentração máxima para que o espalhamento simples predomine é de 0,0125g de cerâmica e 0,05g de fase polimérica dispersa em um pulso de 3g, ou seja, a concentração máxima da dispersão tem que ser 0,42 e 1,67%, respectivamente. Acima disso o sistema atinge uma condição de saturação onde os efeitos entre radiação e matéria gerados pela morfologia da dispersão tornam-se bastante complexos dificultando muito a quantificação dos resultados. Concentrações abaixo da quantidade mínima usada neste estudo conduzem a uma intensidade de resposta muito baixa, chegando a um ponto em que não mais haveria resposta de espalhamento pois o detector estaria fora de sua faixa de sensibilidade de leitura. Portanto para melhor desenvolvimento e controle da interação radiação matéria e calibração do equipamento deveriam ser utilizadas concentrações de fase dispersa até no máximo 0,0125g para o caso de particulado cerâmico e 0,05g para pulsos poliméricos, valores região anterior à porção constante da curva, Figura 6.42.

6.10 Considerações Gerais

Para chegar a este *Protótipo II*, levou-se em consideração todas as sugestões feitas por Damiani [18]. Acompanhando as etapas descritas neste projeto nota-se que estas sugestões foram acatadas. Porém quando trabalha-se com desenvolvimento inédito não existe referências, por isso alterações no projeto vão sendo feitas baseados em dados concretos, mas isto pode acarretar em conseqüências não desejadas que anteriormente não puderam ser previstas.

O presente trabalho mostrou que o método desenvolvido para avaliar a melhor condição de armazenamento das fotocélulas foi satisfatório resultando

em medidas reproduzíveis para ambos os casos, espalhamento e difração de luz.

Quanto à substituição do laser, os espectros feitos no *laser pointer* mostraram que de fato para confiabilidade dos resultados esta providência seria imprescindível. A substituição desta fonte gerou uma situação inesperada. Todo sistema projetado anteriormente para ajuste e calibração do equipamento LALLS estava fora dos padrões de intensidade emitidos por esta nova fonte, comprometendo o sistema de ajuste de resposta das células fotodetectoras necessárias para uma calibração do equipamento e conseqüentemente uma análise quantitativa dos resultados, por este motivo esta parcela do objetivo proposto para este trabalho não foi efetuada.

Com a intenção de amenizar o efeito anteriormente descrito optou-se pelo recobrimento das fotocélulas. Nesta ocasião focou-se a intensidade da linha de base apresentada por cada fotocélula. De forma geral, as mais internas apresentavam respostas mais intensas e foram recobertas com mais filmes. Analisando os resultados conclui-se que todas as fotocélulas deveriam ter sido igualmente recobertas. Diante disso nota-se que o caminho adotado não foi o mais correto. A intensidade emitida pela fonte deveria ter sido controlada via eletrônica.

Diante destas observações, apesar de se ter compreendido a teoria e adquirido conhecimento para o desenvolvimento de um *software* capaz de fazer o ajuste, calibração e quantificação dos sistemas analisados, infelizmente isto não pode ser desenvolvido neste trabalho devido às situações acima descritas e as limitações do computador portátil disponível para este protótipo.

As contribuições mais relevantes, do presente trabalho, para o detector LALLS foram: a substituição do laser e construção do sistema de suporte e alinhamento que certamente supriu as dificuldades apresentadas pelo *Protótipo I*, como alinhamento do laser, a possibilidade de inferir qualitativamente na morfologia das dispersões e principalmente a distinção feita entre os dois tipos de interação entre a radiação e matéria para os casos distintos de espalhamento e difração de luz.

7 CONCLUSÃO

Este projeto de mestrado enquadra-se como uma colaboração dentro de um projeto mais abrangente que é a construção de um equipamento baseado em LALLS para monitorar a morfologia de blendas poliméricas em tempo real no processo de extrusão. Coube ao presente trabalho dar continuidade a um protótipo deste projeto já iniciado por Damiani [18], chegando ao que hoje chama-se *Protótipo II*.

Este trabalho mostrou que o equipamento é capaz de responder a diferentes interações da radiação com a matéria. O detector LALLS pode ser utilizado tanto para espalhamento elástico de luz, como para difração da radiação. Ele responde igualmente para os dois casos, o que é compreensível uma vez que as fotocélulas captam os raios de luz que são espalhados pelo sistema, independentemente de ter atravessado a partícula e espalhado, devido à diferença entre os índices de refração ou de ter deparado com partículas cerâmicas e difratado.

Conscientes dos diferentes fenômenos a partir deste protótipo as considerações dos resultados tem que ser distintas nos dois casos. Porém tem-se em um mesmo equipamento a possibilidade de acompanhar a morfologia de blendas poliméricas, quantificando-as segundo a teoria de espalhamento elástico de luz e acompanhar a dispersão de partículas em compósitos, quantificando-os segundo a teoria de difração de luz.

A dispersão de tamanhos de partículas geradas pelas concentrações e condições de processo utilizadas está dentro do intervalo de aplicação da técnica LALLS (0,1 a 3000 μm), para uma fonte com comprimento de onda de 632,8 nm.

O detector óptico LALLS, operando em tempo real, é sensível às concentrações diferentes de traçadores no pulso, inclusive a concentrações muito baixas da fase dispersa. Isto pode futuramente gerar outra aplicação para este equipamento, o acompanhamento de impurezas em sistemas homogêneos.

O *Protótipo II* reproduz padrões de espalhamento, que aparentemente são possíveis de influir comparativamente sobre a distribuição do tamanho de partícula e tamanho médio de partículas.

Este trabalho apresentou as concentrações de pulso máxima e mínima que devem se utilizadas, para que ocorra predominantemente o espalhamento simples de luz. Isto pode levar a resultados de compreensão mais simples e conseqüentemente a uma evolução mais rápida do detector.

8 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Para a evolução desta pesquisa sugere-se que:

- A intensidade do laser seja controlada via eletrônica, através dos circuitos da caixa blindada;
- Haja a substituição da placa coletora de dados, tendo a possibilidade de construir um multiplexador para que a leitura de todos os raios seja feita automaticamente e simultaneamente, permitindo a leitura de todas as fotocélulas a cada instante, desta maneira terá controle de todas as direções de espalhamento tendo controle da direção de espalhamento para cada morfologia;
- Aquisição de um computador portátil com maior capacidade de processamento para que as operações necessárias de calibração possam ser executadas;
- Desenvolver um sistema de calibração das fotocélulas em cima da equação de cada uma, e não se fazendo aproximações lineares uma vez que se mostrou que este não é o comportamento de resposta destes dispositivos com a variação da intensidade luminosa. Aumentar o número de LEDs na parede do cone;
- A sugestão anterior (4) refere-se ao caso do equipamento continuar com as LDRs como dispositivos de detecção. Porém como neste caso não há homogeneidade de respostas imagina-se que a melhor atitude é fazer a substituição das fotocélulas por um sistema detector muito mais homogêneo e estável como fotodiodos ou ainda melhor uma CCD, porém neste último caso o tratamento matemático para desenvolvimento do *software* será muito mais sofisticado. Desta maneira a comparação entre os detectores será fidedigna.
- Aumentar a refrigeração do cone refrigerado, uma vez que está permitindo o superaquecimento da placa detectora de luz espalhada, podendo comprometer os resultados;

- Alterar outros parâmetros de extrusão que influenciem mais intensamente na morfologia das dispersões poliméricas, a fim de se obter diferentes distribuições de tamanho de partículas em sistemas com mesma relação entre os índices de refração;
- Desenvolver outra forma de coleta e resfriamento das amostras na matriz da extrusora para garantir que os resultados analisados *off-line* são de fato a mesma morfologia captada pelo detector (efeito de relaxação das partículas), sem isto será improvável desenvolver um sistema de calibração (morfologia x intensidade de luz espalhada x ângulo de espalhamento);
- Trabalhar em bancada com padrões de espalhamento com mesma relação entre os índices de refração e não em ordem invertida como no presente trabalho, ou seja, usar poliestireno como material padrão de fluxo na extrusora.
- Fazer medidas com proporções volumétricas e não em massa e trabalhar com variações de uma mesma “blenda” para restringir as variáveis no sistema;
- E por fim desenvolver dois *softwares* diferentes baseados na teoria de Mie, no caso de análise de “blendas” poliméricas e outro baseado no princípio de Huygens para quantificação de “compósitos”.

Tendo conhecimento de que este grupo de pesquisa já adquiriu uma nova placa coletora de dados e um novo computador portátil imagina-se que as sugestões feitas possam levar a uma rápida evolução deste *Protótipo II*.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRIGUES, A. G., Dissertação de Mestrado, São Carlos: UFSCar, 2004.
2. BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: John Wiley & Sons, 532 p.,1983.
3. SCHLATTER, G.; SERRA, C.; BOUQUEY, R.; MULLER, R.; TERRISSE, J. Online light scattering measurements: a method to assess morphology development of polymer blends in a twin-screw extruder. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 10, p. 1965-1975, 2002.
4. BORN, M., WOLF, E. **Principles of Optics: Eletromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light**. Cambridge University Press, 7th Edition, 1999.
5. MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. London: Elsevier Applied Science Publishing Ltd, 400p, 1986.
6. ALLEN, T. **Particle size measurement**. London: Chapman & Hall, ed. 5, v. 1, 1997.
7. MEWIS, J., YANG, H., VAN PUYVELDE, P., MOLDENAERS, P., WALKER, L. M. Small-angle light scattering study of droplet break-up in emulsions and polymer blends. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2231-2239, 1998.
8. HULST, H. C. VAN DE. **Light scattering by small particle**. New York: Dover, 470 p., 1981.

9. BÉLANGER, C., CIELO, P., FAVIS, D., PATTERSON, I., UTRACKY, L. A. Morphological characterization of simulated polymer blends by light scattering. **Polymer Engineering and Science**, v. 32. n. 24, p. 1886-1895, 1992.
10. BÉLANGER, C., CIELO, P., FAVIS, D., PATTERSON, I., UTRACKY, L. A. A polarized light scattering approach for dispersed phase morphology characterization in simulated polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 21, p. 1589-1567, 1994.
11. REZENDE, S. M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
12. FRADEN, J. **Handbook of MODERN SENSORS: Physics, Designs, and Applications**. Springer-Verlag New York, ed. 2, 1996.
13. ELEMANS, P. H. M., JANSSEN, J. M. H., MEIJER, H. E. H. The measurement of interfacial tension in polymer / polymer systems: the breaking thread method. **Journal of Rheology**, v 34(8), p.1311-1325, 1990.
14. JANSSEN, J. M. H.; MEIJER, H. E. H. Dynamics of liquid-liquid mixing: a 2-zone model. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, n. 22, p. 1766-1780, 1995.
15. ELMENDORP, J. J. A study on polymer blending microrheology. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, n. 6, p. 418-426, 1986.
16. RAUWENDAAL, C.; **Polymer Extrusion**, 2nd ed., Hanser Publishers, Munique, 1990.

17. PINHEIRO, L. A., Tese de Doutorado. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 205p., 2006.
18. DAMIANI, J. C., Dissertação de Mestrado. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 101 p., 2005.
19. OLIVEIRA, M. J. *Microscopia óptica*, em: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, ed: CANEVAROLO, S. V. Editora Artliber, 448 p., 2004.
20. GONÇALVES, M. C., *Microscopia eletrônica de varredura*, em: **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, ed: CANEVAROLO, S. V., Editora Artliber, 448 p., 2004.
21. JORGE, A. M., BOTTA, W. J.. **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais**. ABM – UFSCar, 2003.
22. Li, S., MIGLER, K. B., HOBBIE, E. K., KRAMER, H., HAN, C.C., AMIS, E. J. Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 35, p. 2935-2943, 1997.
23. MIGLER, K. B.; HOBBIE, E. K.; QIAO F. In-line study of droplet deformation in polymer blends in channel flow. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 11, p. 2282-2291, 1999.
24. GIANINONI, I., GOLINELLI, E., MELZI, G., MUSAZZI, S., PERINI, U., TRESPIDI, F. Optical particle sizers for on-line applications in industrial plants. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 39, p. 141-154, 2003.

25. LELLINGER, D., STEINHOFF, B., ALIG, I. In Line Monitoring of the Morphology of Polymer Blends During Extrusion Using Small Angle Light Scattering. **PPS 2005** - 21 st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig , Germany.
26. MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, p. 170-181, 2002.
27. MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. In-line optical detection in the transient state of extrusion polymer blending and reactive processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 45 (1), p. 11-19, 2005.
28. JAKELAITIS, A., Dissertação de Mestrado. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 143 p., 2006.
29. MÉLO, T. J. A. Tese de Doutorado. São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 156p, 2002.
30. MANO, E.B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Editora Edgard Blücher, 2000.
31. HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física 4**, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1984.
32. SERRA, C.; SHALATTER, G.; BOUQUEY, M; MULLER, R.; TERRISSE, J. Online Light Scattering Measurements as a Means to Assess Influence of Extrusion Parameters on Non-reactive Polymer Blend Morphology: Experimental Procedure and Preliminary Results. **The**

Canadian Journal of Chemical Engineering. v. 80, p. 1036-1043, 2002.

33. MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**, Editora Artliber, 2005.